

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ
УКРАЇНИ**

К. І. УЗЛОВ

**КРИСТАЛОГРАФІЯ, КРИСТАЛОХІМІЯ ТА
МІНЕРАЛОГІЯ**

ЧАСТИНА II

Друкується за Планом видань навчальної та методичної літератури,
затвердженим Вченою радою НМетАУ
Протокол № 1 від 26.01.2015

Дніпропетровськ НМетАУ 2015

УДК 548:549:548.3(075.8)

Узлов К.І. Кристалографія, кристалохімія та мінералогія. Частина II: Конспект лекцій. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2015. – 52 с.

Містить основні поняття і визначення кристалографії, кристалохімії та мінералогії. Розглянуті найважливіші властивості кристалів, формули симетрії, кристалографічні категорії та сингонії, закони та елементи геометричної кристалографії, атомні та іонні радіуси, ґратки Браве, координаційні числа та координаційні радіуси, типи кристалічних структур, дефекти структури, генезис, зростання та морфологія кристалів, властивості мінералів та їх класифікація.

Наведений приклад практичного застосування методу симетрії для аналізу фазових складових мікроструктур промислових сплавів.

Призначена для студентів спеціальності –
132 матеріалознавство.

Іл. 25. Табл. 9. Бібліогр.: 9 найм.

Друкується за авторською редакцією.

Відповідальний за випуск К.І. Узлов, д-р техн. наук, проф.

Рецензенти: Л.М. Дейнеко, д-р техн. наук, проф. (НМетАУ)
Д.В. Лаухін, д-р техн. наук, проф. (ДВНЗ ПДАБА)

© Національна металургійна академія
України, 2015

© Узлов К.І., 2015

ЗМІСТ

	Стор.
2	КРИСТАЛОХІМІЯ 5
2.1	Визначення, предмет та задачі кристалохімії..... 5
2.2	Просторова гратка та її елементи..... 5
2.3	Гратки Браве..... 8
2.4	Атомні та іонні радіуси..... 10
2.5	Координація, координаційні число, сфера, поліедр 11
2.6	Приклад практичного застосування методу симетрії для аналізу мікроструктур промислових сплавів..... 13
2.7	Типи зв'язків у кристалах..... 14
2.8	Принцип щільнішого пакування часток у структурах. Політипізм 16
2.9	Типи кристалічних структур..... 17
2.10	Ізоморфізм та поліморфізм..... 21
2.11	Атомні порушення структури кристалів..... 22
2.11.1	Точкові дефекти 23
2.11.2	Дислокації крайові та гвинтові 24
2.12	Зародження та зростання кристалів..... 26
3	МІНЕРАЛОГІЯ 33
3.1	Визначення, предмет та задачі мінералогії..... 33
3.2	Генезис мінералів..... 33
3.3	Властивості мінералів..... 35
3.3.1	Хімічний склад..... 35
3.3.2	Форма кристалів та агрегатів..... 37
3.3.3	Колір мінералу та колір риски..... 37
3.3.4	Блиск мінералу..... 38
3.3.5	Спайність та злам..... 38
3.3.6	Твердість..... 39
3.3.7	Щільність..... 39
3.4	Класифікація мінералів..... 40
3.4.1	Самородні елементи..... 40
3.4.2	Сульфіди..... 49

	Стор.
3.4.3 Галоїдні сполуки.....	49
3.4.4 Оксиди.....	49
3.4.5 Карбонати, сульфати, вольфрамат, фосфати.....	49
3.4.6 Силікати та алюмосилікати.....	50
ЛІТЕРАТУРА	51

2 КРИСТАЛОХІМІЯ

2.1 Визначення, предмет та задачі кристалохімії

Кристалохімія вивчає зв'язок структури кристалів з їх фізико-хімічними властивостями.

Відмінність і різноманіття кристалічних структур залежить від хімічної природи речовини, від розмірів атомів або іонів, від сил та характеру зв'язку між ними (типу хімічного зв'язку).

Задача – визначення конкретної кристалічної структури з залученням комплексу теоретичних та емпіричних даних.

Це дозволяє пояснити особливості будови кристалів, обчислювати, моделювати та конструювати їх властивості.

Ідеальний кристал – будується шляхом нескінченного закономірного повторення в просторі (трансляції) однакових структурних одиниць.

Кристал може складатись з атомів декількох хімічних елементів (NaCl – сіль, SiO₂ – кварц і т.п.) або вміщувати в собі пов'язані групи однакових атомів (графіт, сірка кристалічна, метали і т.п.)

Просторова гратка – характерне для кристалів тривимірне періодичне розташування матеріальних часток.

Представляє собою абстрактний математичний образ (візуальну модель), що дозволяє віртуально фіксувати розташування часток у просторі.

2.2 Просторова гратка та її елементи

В структурі ідеального кристалу усі гомологічні (однаково розташовані) точки розміщуються нескінченними правильними симетричними рядами, тобто утворюють **нескінченний одновимірний ряд** (рис. 2.1 а).

Відстань між гомологічними точками у нескінченному ряду (рис. 2.1 а – $A_0 \dots A_1; A_1 \dots A_2; A_2 \dots A_3$ і т. д) називається: **період трансляції, параметр, проміжок ряду**.

Сукупність двох систем паралельних рядів з параметрами ***a*** та ***b*** утворює систему гомологічних точок у вигляді пласкої сітки – рис. 2.1 б (див., також, рис. 1.3 а).

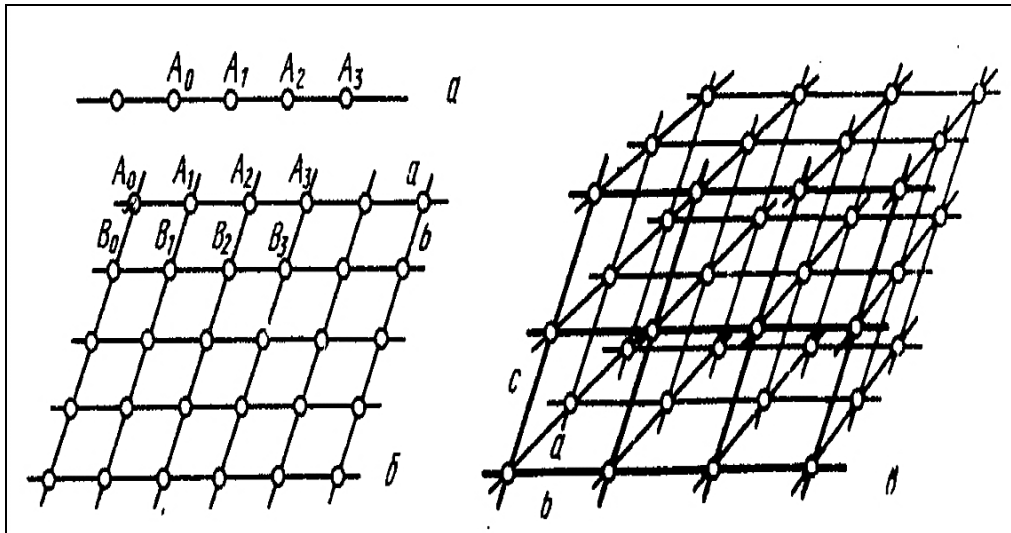


Рисунок 2.1 – Просторова ґратка (в) та її елементи – одновимірний ряд (а) та пласка сітка (б)

Двовимірна пласка сітка визначається двома параметрами (трансляціями) a та b , або трьома вузлами, що не лежать на одній прямій (рис. 2.1 б).

Комірка, сторонами якої є елементарні трансляції (періоди ґратки), є **елементарною коміркою пласкої сітки**.

Кожен вузол одночасно належить чотирьом дотичним коміркам. Тобто, на одну елементарну комірку припадає один вузол.

В просторовому масштабі кількість вузлів, що припадає на одиницю площини, називається **ретикулярною щільністю**.

Ще один нескінченний ряд з проміжком (параметром, періодом) рівним c формує три системи рядів з параметрами a , b та c - рис. 2.1 в (див. також, рис. 1.3 б). Така процедура дає просторову ґратку, тобто, **тривимірну систему гомологічних точок**.

Просторова ґратка – три системи паралельних пласких сіток з параметрами a та b , b та c , c та a . Ці системи взаємно перетинаючись утворюють сукупність паралелепіпедів, паралельно орієнтованих та суміжних по цілими гранями. На рис. 2.1 в наведений елементарний паралелепіпед з параметрами **елементарної комірки** a , b , c .

Кожен **вузол ґратки** належить одночасно восьми елементарним коміркам.

У кристалах деяких неорганічних речовин структурна одиниця комірки може вміщувати у собі понад 100 атомів або молекул (наприклад, інтерметалід NaCd_2 має кубічну комірку, яка вміщує у собі 1192 атоми). У органічних і білкових сполуках це число може визначатись $\sim 10^4$ порядком.

Атомний радіус – половина відстані між центрами найближчих атомів у кристалічній ґратці певної кристалічної системи.

Коефіцієнт компактності – відношення об'єму зайнятого атомами (іонами) до загального об'єму комірки даного типу.

Індекси площин та напрямків. На рис. 2.2 наведені приклади позначення площин та напрямків для об'ємноцентрованої кубічної ґратки: позначення площини – (100), сукупності площин – {100}, напрямків – [100], сукупності напрямків – $\langle 100 \rangle$.

2.3 Ґратки Браве

Огюст Браве (1848 р.) математично довів, що в кожній кристалічній ґратці із нескінченної кількості паралелепіпедів повторюваності, завжди можна обрати один такий, за допомогою якого можливо охарактеризувати ґратку в цілому.

Ґратка Браве – група трансляцій, що характеризують розташування матеріальних часток у просторі (рис. 2.3).

У **примітивній ґратці** матеріальні частки розташовуються тільки у її вузлах, тобто, у вершинах елементарних паралелепіпедів.

Примітивні комірки Браве – це основні комірки, за якими саме і охарактеризовані **сингонії кристалів**.

У **непримітивній ґратці** матеріальні частки розташовуються як у вузлах ґратки так і: у центрі двох протилежних граней – це **базоцентровані**, у центрі ґратки – **об'ємноцентровані**, у центрі кожної грані – **гранецентровані** (рис. 2.3).

Гексагональна сингонія – примітивна елементарна комірка – призма з ребром, паралельним вертикальній осі яка має в основі форму ромба: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Комірка визначається параметрами « a » і « c », що не відповідає симетрії усієї ґратки. Тому, в даному випадку, опис сингонії виконують трьома примітивними комірками у вигляді ромбічних призм.

Тригональна сингонія – примітивна елементарна комірка – ромбоєдр:
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$.

Система (сингонія), приклади	Тип просторової ґратки Браве			
	Примітивна	Базо- центрована	Об'ємно- центрована	Гране- центрована
Триклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ K_2CrO_7				
Моноклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ S_β				
Ромбічна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ S_a, Fe_3C				
Тригональна (Ромбоєдрична) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ As, Bi				
Тетрагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Sn_β, TiO_2				
Гексагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ Zn, Cd				
Кубічна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $Cu, Fe, NaCl$				

Рисунок 2.3 – 14 ґраток Браве

Комірки Браве вичерпують всі можливі варіанти **простих ґраток**, що складаються з атомів одного сорту, які можуть бути побудовані на основі семи сингоній кристалів.

Складні ґратки утворенні будь-якими атомами. Вони **складаються з декількох** (по числу будь яких атомів) **взаємопроникаючих простих ґраток Браве**. Наприклад: NaCl представляє собою дві ГЦК ґратки (одна – іони Na^+ , друга – іони Cl^-), «вставлені» одна в одну та «зсунуті» на $\frac{1}{2}$ просторової діагоналі. Подібна ситуація характерна і для ґратки цинкової обманки ZnS.

У цьому сенсі поняття **елементарна комірка і ґратка Браве** тотожні.

2.4 Атомні та іонні радіуси

Точне розташування матеріальних часток в кристалічних ґратках, що використовується для відображення просторової ґратки та її елементів, представляє собою спрощену схему, тому що атоми або іони мають кінцеві розміри. Вступаючи у хімічну взаємодію та формуючи кристалічну структуру, атоми і іони розташовуються на обумовленій відстані між собою.

При конкретному типі хімічного зв'язку, відстань між парою атомів «А» та «В», за даними сучасних досліджень, не залежить від конкретної структури. Тобто, атом взаємодіє зі своїми сусідами через утворення хімічного зв'язку, але сам при цьому (кожен атом або іон), має свою сферу дії, в середину якої ніякі інші атоми або іони потрапити не можуть. Така **сфера дії** називається **атомною або іонною сферою**, а її **радіус** – **атомним або іонним радіусом**.

Ефективний атомний або іонний радіус – відстань від центру сфери атома (іона) до поверхні сусідньої сфери атома (іона).

Розміри атомних та іонних радіусів підкоряються наступним закономірностям:

1. Всередині одного вертикального ряду періодичної системи Д. І. Менделєєва радіуси іонів з однаковим зарядом збільшуються із зростанням атомного номеру.
2. Для одного і того ж елемента радіус аніонів завжди більший, а радіус катіонів завжди менший за радіус атома.

3. Розміри атомів та іонів наслідують періодичність системи Д. І. Менделєєва, крім лантаноїдів і актиноїдів, для яких радіуси не ростуть з підвищенням номеру, а зменшуються (спостерігається стискування).

2.5. Координація, координаційні числа, сфери, поліедри

Координація – оточення того чи іншого атома (або іншої структурної одиниці), число сусідів, їх сорти, відстані між ними.

Координаційне число – число найближчих сусідніх атомів або іонів *одного сорту*, що знаходяться на одній відстані від атома або іона, прийнятого за центральний.

Координаційні числа (**к.ч.**) у структурах кристалів визначаються природою сил міжатомної взаємодії (тип зв'язку, температура, тиск) між матеріальними частками.

Структури металів проявляють тенденцію до високої координації, тобто, **к.ч.** = 12 або 8. Той самий принцип властивий і іонним кристалам, в яких кожен іон «прагне» оточити себе максимально більшим числом протилежно заряджених іонів, але з дотриманням принципу електричної нейтральності.

Координаційне число залежить, також, від відносних розмірів центрального іона та його сусідів.

Найменше значення **к.ч.** мають неметалічні речовини (сірка, фосфор та інш.). Застаріла назва цих речовин – **металоїд**. Їх **к.ч.** = 3 – 4.

У найпростіших структурах металів і іонних сполук найближчі сусіди, оточуючі центральний атом (іон), розташовуються в симетрично рівних за відстанню позиціях. Число сусідів у такій просторовій позиції є **к.ч. першої координаційної сфери**.

Наступна за віддаленістю просторова конструкція упорядкованих сусідів складає **другу координаційну сферу** і так далі.

У складних і низькосиметричних структурах відстань до найближчих сусідів може бути не однаковою. Але якщо відстань до наступної сфери суттєво більша, ніж відхилення в аналізованій, то зазначену сукупність сусідів включають до однієї координаційної сфери.

Якщо відстань до першої і другої координаційних сфер близькі, тоді їх розподіл здійснюють умовно із зазначенням обох **к.ч.**, наприклад – 8 + 6 і т.п.

Координаційний поліедр – координаційний багатогранник (поліедр), представляє собою геометричну фігуру, обмежену плоскими гранями, всі вершини якої зайняті атомами (іонами) одного сорту (рис. 2.4).

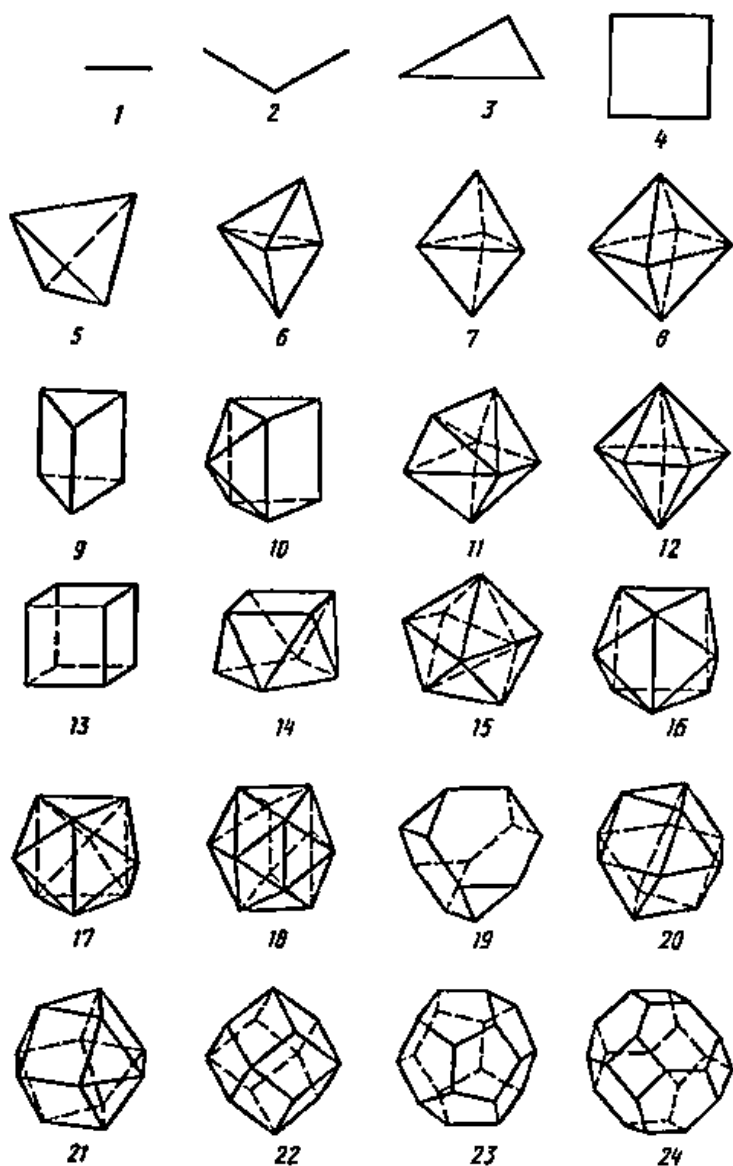


Рисунок 2.4 – Типи координаційних поліедрів

17 – трьохшарпчна тригональна призма (9), 18 – ікосаедр (12), 19 – притуплений тетраедр (12), 20 – кубооктаедр (12), 21 – гексагональний кубооктаедр (12), 22 – ромбододекаедр (14), 23 – пентагондододекаедр (20), 24 – притуплений октаедр (24).

У координаційного поліедра **число вершин дорівнює координаційному числу**. Відстань від вершини до центрального атома (іона) дорівнює міжатомній відстані у відповідній координаційній сфері. Ребра поліедра – відстань між найближчими сусідами центрального атома. Рисунок 2.4 свідчить

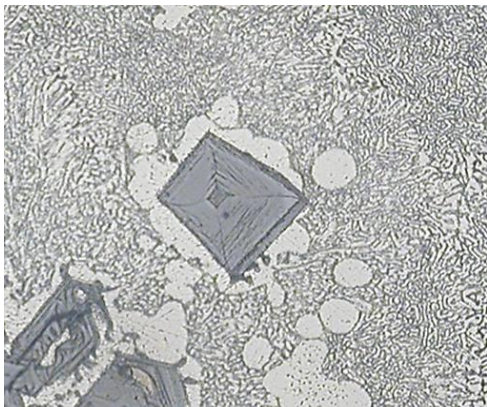
Будується методом з'єднання центрів найближчих атомів (іонів) першої координаційної сфери.

На рисунку 2.4 представлені координаційні поліедри (к.ч.): 1 – гантель (1), 2 – куток (2), 3 – трикутник (3), 4 – квадрат (4), 5 – тетраедр (4), 6 – тетрагональна піраміда (5), 7 – тригональна діпіраміда (5), 8 – октаедр (6), 9 – тригональна призма (6), 10 – одношарпчна тригональна призма (7), 11 – семивершинник (7), 12 – пентагональна діпіраміда (7), 13 – куб (8), 14 – квадратна антипризма (8), 15 – тригональний додекаедр (8), 16 – двошарпчна призма (8),

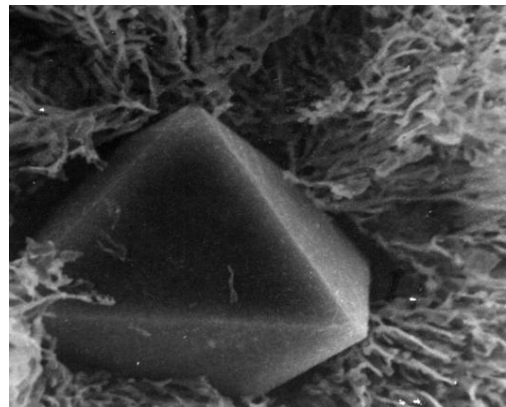
про те, що одному і тому ж **к.ч.** можуть відповідати різні координаційні поліедри.

2.6 Приклад практичного застосування методу симетрії для аналізу мікроструктур промислових сплавів

На рисунку 2.5 наведені металографічна та растрова електронномікроскопічні фотографії мікроструктури силуміну з вмістом кремнію 16 % мас.



а



б



в



г

а – світлова мікроскопія $\times 500$, б – растрове електронномікроскопічне зображення $\times 1500$, в, г – лабораторні тривимірні моделі до поз. а, б – відповідно

Рисунок 2.5 – Мікроструктура заевтектичного Al-16(мас.) % Si сплаву

Спираючись на одержані при вивченні наявної дисципліни знання, із аналізу мікроструктур рисунку 2.5 можна одержати майже вичерпну інформацію щодо кристалогеометричних характеристик первинних кристалів

кремнію у сплаві. У даному прикладі це первинні кристали кремнієвої фази заевтектичного силуміну:

1. **Кристаліграфічна форма (габітус):** тетрагональна діпіраміда.
2. **Сингонія:** тетрагональна.
3. **Метрика:** $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
4. **Категорія симетрії:** середня.
5. **Координаційний поліедр:** октаедр.
6. **Координаційне число:** 6.
7. **Формула симетрії:** L_44L_25PC .
8. **Клас (вид) симетрії:** планаксіальний.

Для отримання остаточної детальної інформації про міжплощинні відстані, параметри кристалічної ґратки необхідні додаткові лабораторні дослідження із застосуванням рентгеноструктурного та / або електронномікроскопічного аналізів.

2.7 Типи зв'язків у кристалах

Кристали утворюються в результаті взаємодії їх складових елементів (атомів, іонів, молекул). При цьому відбувається формування просторової конструкції, яка забезпечує мінімум потенціальної енергії.

Тип кристалічної ґратки визначається оптимальним співвідношенням протилежно діючих сил тяжіння і відштовхування. Тобто, домінуючими силами в кристалах є електричні.

Хімічний зв'язок обумовлений взаємодією зовнішніх валентних електронів.

Іонний (гетерополярний) тип зв'язку – малоспрямований і виникає в результаті електростатичної взаємодії різнойменно заряджених іонів, кожен з яких оточений максимальною кількістю іонів протилежного заряду.

Для структур з таким типом зв'язку характерні середні (6) та зрідка високі (8) координаційні числа і, в основному, щільніші упаковки. Це оксиди, силікати, галогеніди та інш. (наприклад – NaCl, CaF₂, FeO).

Ковалентний (гомеополярний) тип зв'язку – здійснюється за рахунок спарених (усупільнених) електронів. Тобто, два зовнішніх електрона з

протилежними спінами належать одночасно двом атомам. Зв'язок строго направлений. Друга назва – **атомний зв'язок**.

Для структур з таким типом зв'язку характерні малі координаційні числа. Це, в першу чергу, елементи IV-ї групи таблиці Менделєєва.

Приклад – алмаз.

За правилом Юм-Розері: $к.ч. = 8 - N = 8 - 4 = 4$ (для алмаза, тобто вуглецю), де N – номер групи періодичної системи.

Сам зв'язок найміцніший серед усіх відомих, тому це тверді, міцні кристали з високою температурою плавлення. Ковалентні кристали – напівпровідники або діелектрики.

Металічний тип зв'язку – заснований на колективізації валентних електронів усіх атомів. Ці електрони не зв'язані з конкретними атомами, переміщуються по усьому кристалу, формуючи у просторі «електронний газ» усередині упорядкованого каркасу з позитивно заряджених атомних ядер.

Металічний зв'язок сферично симетричний, тому йому притаманні великі $к.ч. = 12, \min 8$. Структури кристалів щільноупаковані.

Такі кристали тепло- та електропровідні, мають малий коефіцієнт теплового розширення. Поверхня кристалів має характерний *металічний блиск*. Типові представники – метали.

Ван-дер-Ваальсовий тип зв'язку – має міжмолекулярний характер взаємодії, тобто, дисперсну взаємодію між нейтральними атомами або молекулами. Цей зв'язок – взаємодія слабого тяжіння електричних диполів. Його інша назва – **молекулярний зв'язок**.

У електричному відношенні ці з'єднання діелектрики. Малостійкі, легко руйнуються під тепловим впливом, внаслідок чого мають низьку температуру плавлення. Характеризуються малими координаційними числами.

Типові представники – отверділі гази H_2, O_2, N_2, Ar, Ne та з'єднання CO_2, CH_4, HCl .

Водневий зв'язок – похідний представник молекулярного (Ван - дер - Ваальсового) зв'язку. Здійснюється атомом водню води за рахунок його електростатичного тяжіння до атома кисню з сусідньої молекули води.

Такий зв'язок водень може здійснювати і з фтором, азотом, хлором та інш. Спостерігається як у рідкому, так і в кристалічному (лід) стані. Важливу роль цей вид зв'язку відіграє в органічних сполуках.

2.8 Принцип щільнішого пакування часток у структурах. Політипізм

Умовою стабільності кристалічної структури є мінімум її потенціальної енергії. Виконанню цієї умови сприяє забезпечення максимально можливого координаційного числа, тобто взаємодія матеріальної частки ґратки з найбільшим числом оточуючих сусідів i , як наслідок, максимально щільне їх зближення.

Таке зближення, як було докладно розглянуто раніше, регламентується ефективними радіусами (атомними або іонними). Тобто, лімітується неможливістю «стискання» за межі сфери дії матеріальної частки.

Плаский шар найщільнішим чином укладених куль представлений на рис. 2.6 а.

Рис. 2.6 а – ретикулярно щільна двовимірна пласка сітка з елементарною коміркою у вигляді паралелограма (пунктирна лінія) куль елементів «А». «В» та «С» – порожнечі що формуються закономірно.

Рис. 2.6 б – при укладанні другого шару, для забезпечення щільнішої упаковки, центри цього шару очевидно розташовуються в позиціях, що збігаються з положенням порожнеч «В» або «С». При цьому, в системі трьох координат формуються просторові порожнечі – тетраедрична – рис. 2.7 г, та октаедрична – рис. 2.7 д.

Щільніша упаковка, при розташуванні третього шару (рис. 2.6 в, г) може здійснитись як:

- двошарова упаковка ... АВ АВ ... - гексагональна щільно упакована (див. рис. 1.11 б та рис. 2.6 в);
- трьохшарова упаковка ... АСВ АСВ ... - гранецентрована кубічна (див. рис. 2.3 та рис. 2.6 г).

У обох розглянутих випадках щільність заповнення простору кулями однакова:

- коефіцієнт упаковки 74,05 %,
- координаційне число 12.

(Для порівняння: проти ГП та ГЦК ґраток, коефіцієнт упаковки **ОЦК**-68,0 %, **к.ч.** = 8).

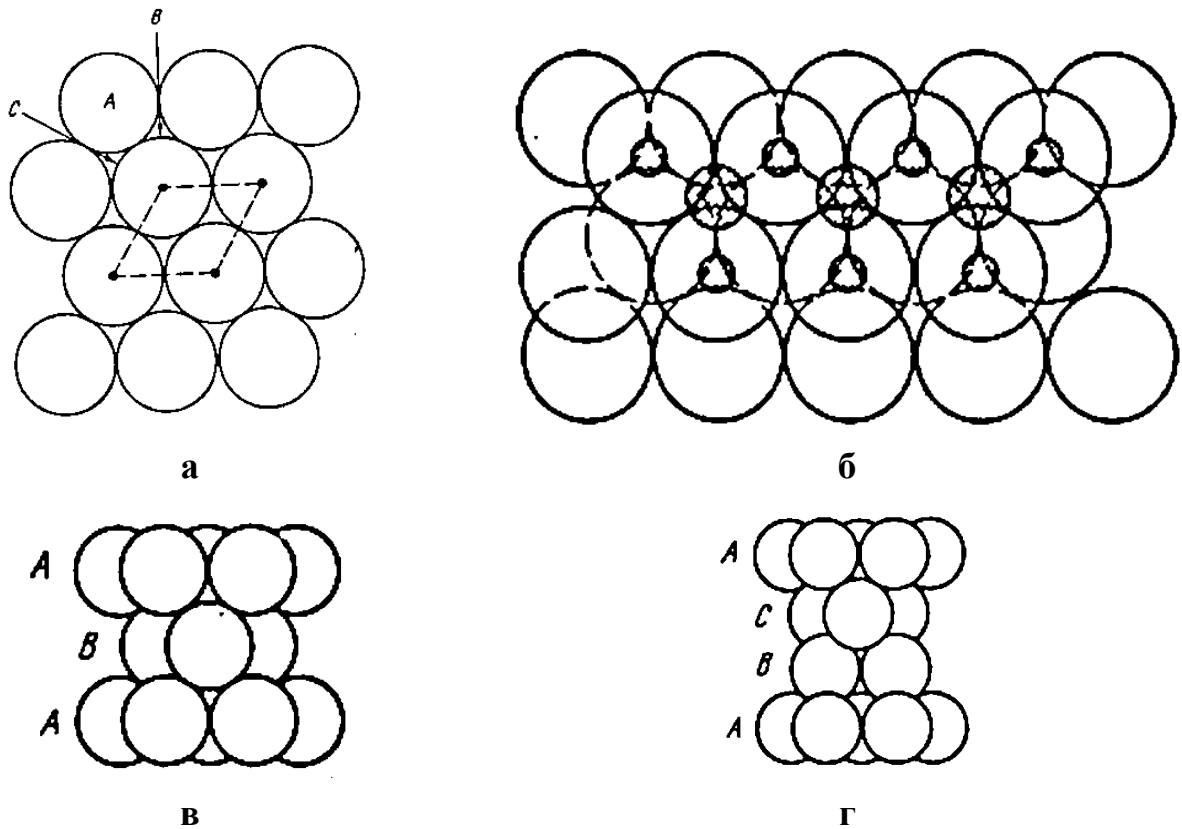


Рисунок 2.6 – Плаский шар щільно упакованих куль (а), октаедричні та тетраедричні порожнечі між двома шарами щільно упакованих куль (б), двошарова (в) та трьохшарова (г) щільні упаковки

Політипи – структури, збудовані з одних і тих самих шарів, але з різною послідовністю їх чергування:

... АСВАСВАСВ ...

... АСВАВАСВ ...

Політипізм – здатність речовини формувати різноманітні модифікації, кристалічні структури яких розрізняються способом упаковки деяких паралельних площин, тоді як структура самих площин однакова.

2.9 Типи кристалічних структур

Геометрична модель кристалу, будучи граничним спрощенням його фізико-хімічної моделі, дозволяє в наглядній формі сформулювати та описати ряд загальних закономірностей кристалів.

Геометричне моделювання здійснюється трьома способами:

- рис. 2.7 а – **системою точок** що відбивають центри тяжіння відповідних складових елементів ґраток. Воно наочне, але не дає уявлення про істинне заповнення елементарної комірки;
- рис. 2.7 б – **координаційними поліедрами**. Наочно відображає ступінь заповнення, тобто, коефіцієнт упаковки ґратки, але не дозволяє оцінити центри розташування матеріальних часток та відносне співвідношення розмірів атомних або іонних сфер;
- рис. 2.7 в – **найщільнішою упаковкою куль**. Модель дозволяє вирішити обидві задачі. Сама графічна презентація – кулі різних розмірів у своїх позиціях.

У третьому випадку (рис. 2.7 в), при використанні методу Полінга-Белова, тобто, при поєднанні центрів щільних куль (рис. 2.7 г, д), можна отримати два види порожнеч – тетраедричну (рис. 2.7 г) та октаедричну (рис. 2.7 д) у вигляді координаційних багатогранників (див. рис. 2.4).

При цьому, при максимальній ретикулярній щільності (**ГЦК** та **ГП – к.ч. = 12**):

- тетраедрична порожнина **к.ч.** = 4,

- октаедрична порожнина **к.ч.** = 6,

$$- \eta = \frac{n \cdot V_{\text{атому}}}{V_{\text{елементарної комірки}}} \approx 0,74,$$

η – коефіцієнт компактності,

n – базис ґратки (число атомів в елементарній комірці),

$V_{\text{атому}}$, $V_{\text{елементарної комірки}}$ – відповідні об'єми.

- $r_{\text{окт.}} = 0,41R$,

- $r_{\text{тетр.}} = 0,225R$, де:

$r_{\text{окт.}}$, $r_{\text{тетр.}}$ – розмір сфери, що вміщується в порожнечу,

R – радіус кулі, що утворює порожнечу.

ГЦК ґратка: Cu; Ag; Au; Al; γ – Fe, Ni та інш.

ГП ґратка: Mg; Zn; α – Ti; α – Co; Cd та інш.

На геометричному рівні кінцевими структурними елементами ґратки малися на увазі атоми або іони.

Але на етапі формування ґратки можлива хімічна взаємодія між атомами або іонами (у тому числі з утворенням молекул хімічних сполук), що призводить до утворення стійких угруповань, взаємодія усередині яких

сильніша, ніж в міжвузольях. Тоді такі угруповання слід розглядати як структурні одиниці кристалів.

За наявністю або відсутністю таких угруповань, за числом їх просторових вимірів та за протяжністю розрізняють 5 типів структур:

Рис. 2.7 в – **координаційні структури**. Атоми або іони формують структуру, відповідну правильному координаційному поліедру (октаедр, кубооктаедр). Такі структури мають високе значення **к.ч.**: 12, 6+8, 8+6 і т.п.

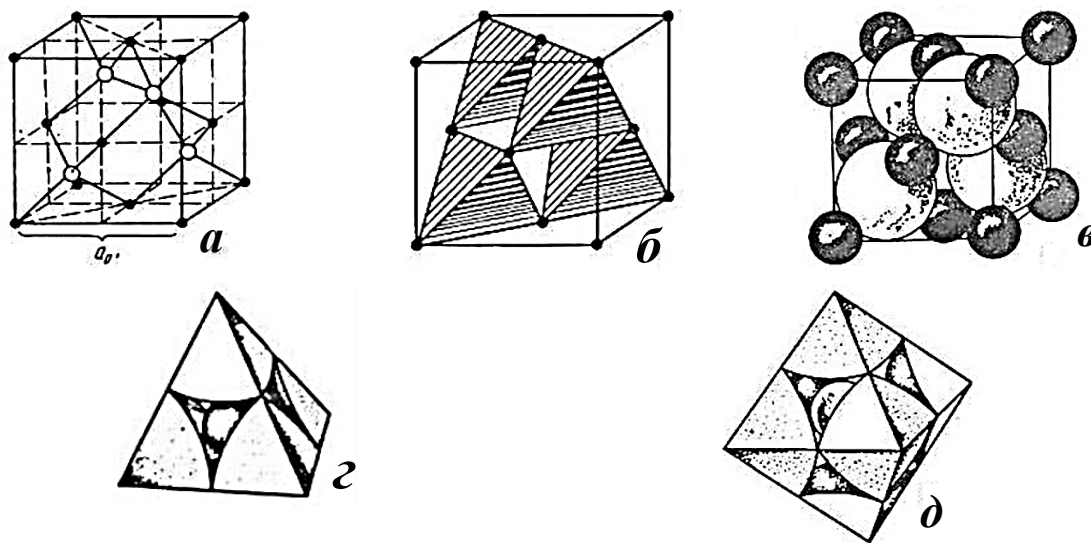


Рисунок 2.7 – Типи моделювання кристалічної структури сфалериту (ZnS) системою точок (а), координаційними поліедрами (б) та найщільнішою упаковкою куль (в). Порожнечі – тетраедрична (г) та октаедрична (д)

Рис. 2.8 а – **острівні структури**. Структурні одиниці складаються із двох або більше атомів. Зв'язок усередині угруповань сильний. Між атомами різних угруповань – зв'язок слабкий. До острівних структур відносяться молекулярні сполуки.

Рис. 2.8 б – **ланцюжкові структури**. Одновимірні угруповання, окремі структурні вузли яких пов'язані однаковим зв'язком у ланцюжки, витягнуті в одному напрямі. При здвоєнні такої структури, завдяки відображенню на площині симетрії, отримують **стрічкові структури** (рис. 2.6 в).

Рис. 2.9 а – **шаруваті структури**. Угруповання атомів пов'язані сильними хімічними зв'язками. Тягнуться нескінченно в двох напрямках. Зв'язок між угрупованнями слабкий – звичайно металічний або молекулярний.

Рис. 2.9 в – **каркасні структури**. Координаційні поліедри в таких структурах мають спільні вершини, але ніде не стикаються ребрами або гранями. Характерною особливістю таких структур є наявність великих порожнеч.

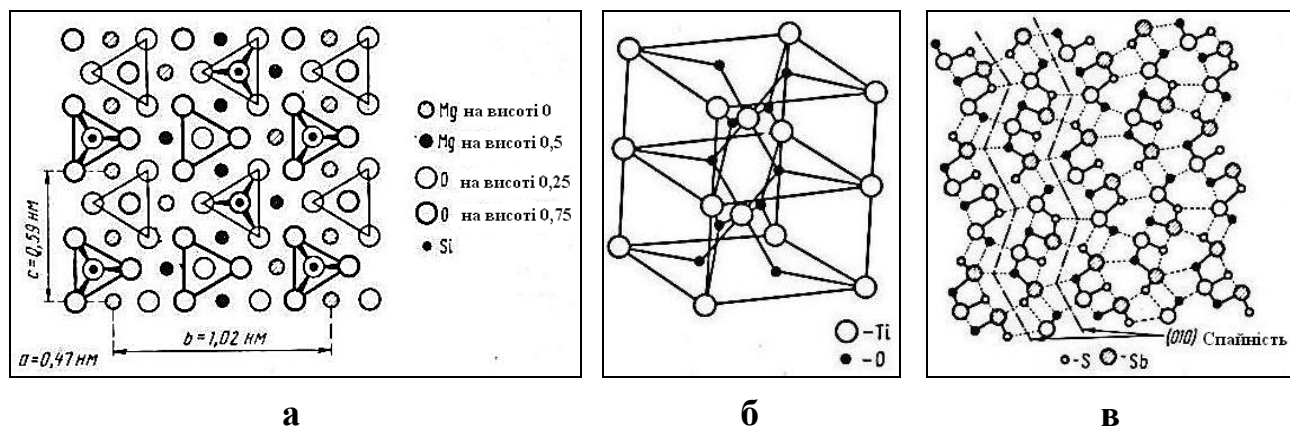


Рисунок 2.8 – Острівний тип структури (а) олівіну $MgFe[SiO_4]$, ланцюжковий (б) тип структури рутилу TiO_2 та стрічковий (в) тип антимоніту Sb_2S_2

На рис. 2.9 б представлена кристалічна ґратка алмазу з його координаційною структурованістю по чотирьом ковалентним гомеоплярним зв'язкам. Закономірно віднесена до кубічної сингонії з **к.ч.** = 4 (за кількістю атомних зв'язків). Коефіцієнт компактності $\eta = 0,34$.

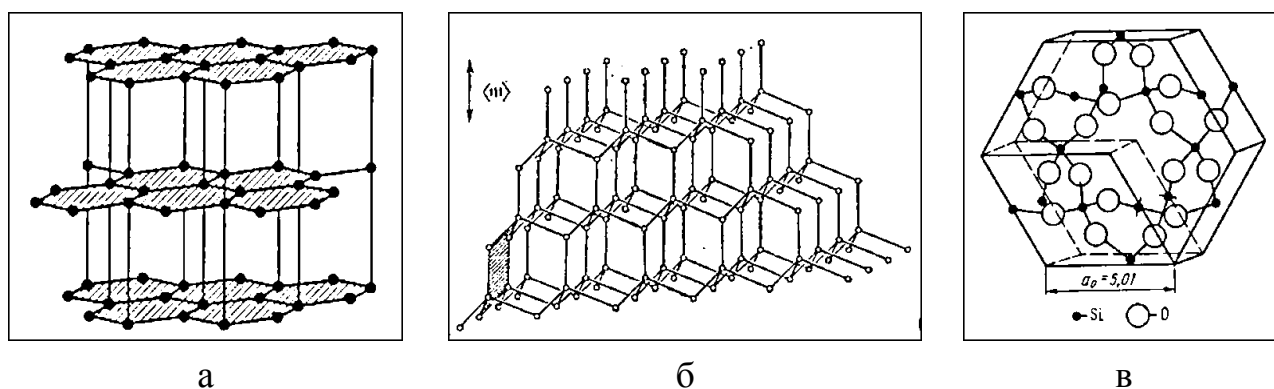
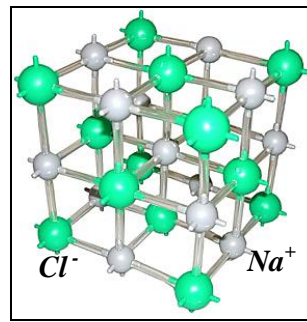


Рисунок 2.9 – Шаруватий тип структури графіту (а), алмазна кристалічна ґратка вуглецю (б) та каркасний тип структури кварцу SiO_2 (в)

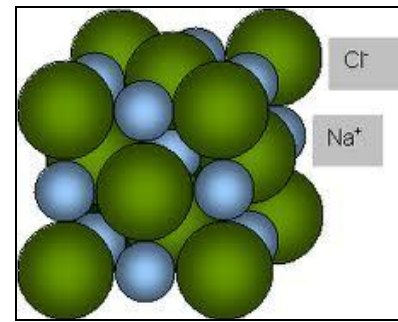
Рисунок 2.10 ілюструє модель структури кам'яної солі (галіту), побудований точечним методом (рис. 2.10 б), кубічну будову елементарної ґратки, представлену методом найщільнішої упаковки (рис. 2.10 в) та кубічний габітус природного кристалу у макромасштабі (рис. 2.10 а).



а



б



в

Рисунок 2.10 – Природний кристал кам'яної солі (а), його схема (б) та модель атомної будови (в)

2.10 Ізоморфізм та поліморфізм

Ізоморфізм (з грецької – рівний, однаковий за формою) відкритий у 1819 р. Е. Мічерліхом.

Ізоморфізм – повна подібність атомно-кристалічної будови і зовнішнього огранювання кристалів речовин з однаковою (по співвідношенню компонентів) хімічною формулою і однаковим типом хімічного зв'язку.

Ізоморфні ґратки металів Al, Cu, Au, карбідів TiC, TaC, NbC та інш.

Ізоморфізм, також, це властивість різноманітних атомів, іонів та їх поєднань заміщати один одного в кристалічній ґратці не порушуючи її будови, з утворенням кристалів змінного складу (твердих розчинів заміщення). При цьому властивості змінюються безперервно.

Для прояву ізоморфізму треба необхідне виконання низки умов (правило Юм-Розері):

- Заміщатись можуть тільки іони одного знаку (катіон – на – катіон, аніон – на – аніон).

- Заміщаються атоми або іони близьких розмірів. Якщо різниця в атомних радіусах не перебільшує 15 % можливий повний, довершений ізоморфізм.

- При різниці 25 – 40 % - обмежений ізоморфізм. Утворюються тверді розчини заміщення з обмеженою розчинністю.

- Різниця > 40 % - ізоморфізм не можливий.

- Заміщаються іони, близькі за ступенем іонності – ковалентності зв'язку (гетерополярності, гомеополярності).

- Ізоморфні заміщення мають відбуватись таким чином, щоб не порушувався електричний баланс ґратки.

Поліморфізм (алотропія) – властивість речовин існувати в декількох станах, що розрізняються кристалічною структурою.

Відкриття цього явища датується 1822 роком. Авторство належить також Е. Мічерліху.

Кожен з кристалічних станів речовини називається поліморфною (алотропною) модифікацією, яка є стійкою в конкретних умовах зовнішнього середовища, тобто, в певних областях температура – тиск.

Багато металів, особливо перехідних, піддаються поліморфним перетворенням. Так, наприклад, чисте залізо при атмосферному тиску існує в трьох поліморфних модифікаціях:



Русійна сила поліморфного перетворення – перехід структури у більш стабільну при нових умовах (P; T) модифікацію.

Деякі типові приклади:

- ГЦК ґратка CuAu зі статистичним розташуванням Cu та Au у центрі граней, при температурах нижчих за 408°C упорядковується з утворенням шаруватої структури атомів двох сортів.

- Біле олово (β -Sn) (к.ч. = 8) з тетрагональною ОЦК ґраткою $\rightarrow 13,2^{\circ}\text{C} \rightarrow$ сіре олово (α -Sn) (к.ч. = 4) з кубічною ґраткою типу алмазу.

- Графіт – алмаз.

- β -Ti (ОЦК к.ч. = 8) $\rightarrow 882^{\circ}\text{C} \rightarrow \alpha$ -Ti (ГП к.ч. = 12).

2.11 Атомні порушення структури кристалів

Розгляд кристалічної структури з точки зору ідеального розташування її елементів, в цілому, дозволяє достовірно розуміти та застосовувати закони кристалографії до реальних кристалічних речовин. Але при цьому обов'язково слід брати до уваги очевидні порушення періодичності трьохвимірної структури кристалів. Недосконалість кристалічної будови має значний вплив на всі структурно-чутливі властивості кристалів.

Мала рухомість і довгий час життя дефектів дозволяє дати їм наочний геометричний опис. Класифікацію недосконалостей кристалічної будови

проводять за геометричною ознакою, тобто за числом вимірів, в яких якісні порушення кристалів розповсюджуються на макроскопічні відстані:

1. **Нульвимірні (точкові) – вакансії, міжвузольні атоми, домішкові атоми у вузлах та / або міжвузольях.** У всіх трьох вимірах мають мікроскопічні розміри, не перевищуючі декількох атомних діаметрів.
2. **Одновимірні (лінійні) – ланцюжки вакансій та міжвузольних атомів, дислокації.** Мають атомні розміри у двох вимірах, а у третьому можуть бути порівняні з розмірами кристалу.
3. **Двовимірні (поверхневі) – межі зерен і блоків структури, дефекти упаковки, площини двійникування, стінки доменів, поверхні кристалів.** Малі лише в одному вимірі – товщині, а у двох інших їх розміри можуть бути співвимірні з розмірами кристалу.
4. **Тривимірні (об'ємні) – порожнечі, пори, тріщини, сторонні включення іншої фази.** У всіх трьох вимірах мають макроскопічні розміри, впевнено не співвимірні з атомним діаметром.

2.11.1 Точкові дефекти

За будь-якої температури атоми в ґратці здійснюють коливальні рухи. За рахунок флуктуації кінетичної енергії, окремі атоми можуть подолати потенціальні бар'єри, зведені сусідніми атомами. При цьому атоми ґратки переміщуються у нестандартні позиції та залишають на своїх вихідних місцях порожнечі.

Рис. 2.11 поз. 2 та 5. При виході атома зі своєї стаціонарної позиції на його місці лишається **вакансія**.

Рис. 2.11 поз. 2. Якщо вказаний атом іде у поверхневі шари і пов'язано це з тепловою дією, тоді на місце атома, що пішов, підіймається атом з внутрішніх шарів. Це – **дефект Шоттки**.

Рис. 2.11 поз. 5. Якщо, атом, що утворив вакансію, йде в довколишнє міжвузолья, то подвійний дефект що виникає **вакансія + міжвузловий атом** називається **пара Френкеля**.

Рис. 2.11 поз. 5. При цьому міжвузольний атом з пари Френкеля є сам по собі теж дефектом – **власний міжвузловий атом**.

Рис.2.11 поз. 4. Об'єднання двох вакансій створює зведеною порожнечу в регулярній структурі – **дівакансія**.

Рис. 2.11 поз. 3. В міжвузольях, в тетраедричних та октаедричних порожнечах можуть розміщуватись також атоми чужорідних компонентів з формуванням **домішкових атомів впровадження**.

Рис. 2.11 поз. 1 та 6. Атоми чужорідного компоненту можуть зайняти місце у вузлах кристалічної ґратки, витісняючи атоми розчинника – вихідної речовини. Якщо розглядати кристал як суцільне пружне середовище, то, в залежності від діаметру домішкового атома, цей точковий дефект служить центром стискання (рис. 2.11 поз. 6) або центром розтягнення (рис. 2.11 поз. 1) кристалу. Вони обидва – **домішкові атоми заміщення**.

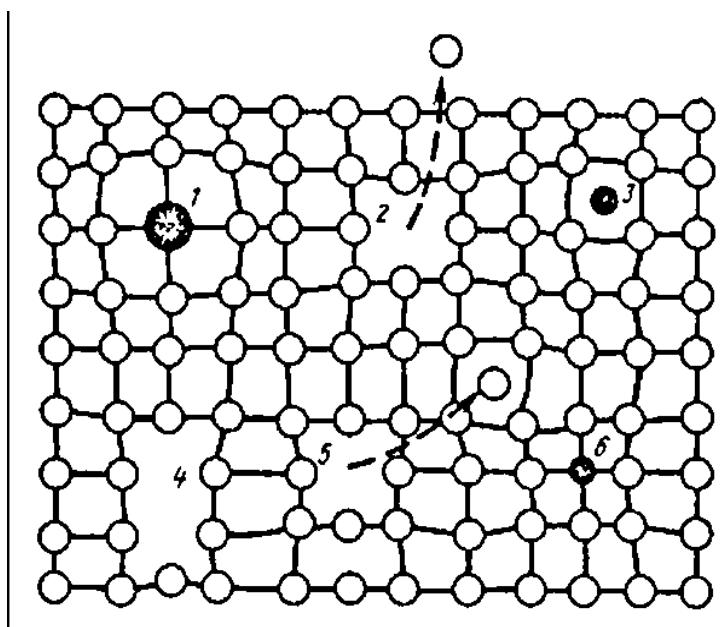


Рисунок 2.11 – Схема точкових дефектів у кристалі

2.11.2 Дислокації крайові та гвинтові

На відміну від точкових дефектів, що порушують ближній порядок, дислокації є порушниками дальнього порядку у кристалі, спотворюючи всю його структуру.

Вперше розглядати деформацію як продукт зсуву атомних площин відносно одна до одної запропонував Я.І. Френкель (1926 р.).

Пізніше Дж. Томсон, Е. Орован, М. Полянї (1934 р.) для пояснення реальної міцності розвинули уявлення про не одночасне зміщення атомів, а поступове переміщення зсуву із однієї мікрообласті в іншу. Саме для опису

цього процесу і було введеним уявлення про дислокації, як особливий тип лінійних дефектів у кристалах.

Будь-яка реальна дислокація є поєднанням двох її складових.

Крайова дислокація – з'являється як результат обриву атомної площини всередині кристалу. Ця площина називається **екстраплощиною**. Вона не має виходу на протилежній стороні кристалу (рис. 2.12).

В результаті переходу дислокації з однієї позиції до іншої під дією вектору зсуву τ в кінці повного ковзання весь кристал виявляється зрушеним на один крок, рівний розміру комірки (рис. 2.13).

При цьому, вектор зсуву τ (вектор Бюргерса \mathbf{b}) є нормальним до площини дислокації.

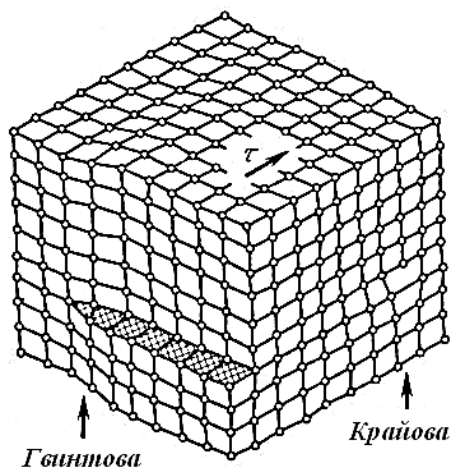


Рисунок 2.12 – Крайова та гвинтова дислокації

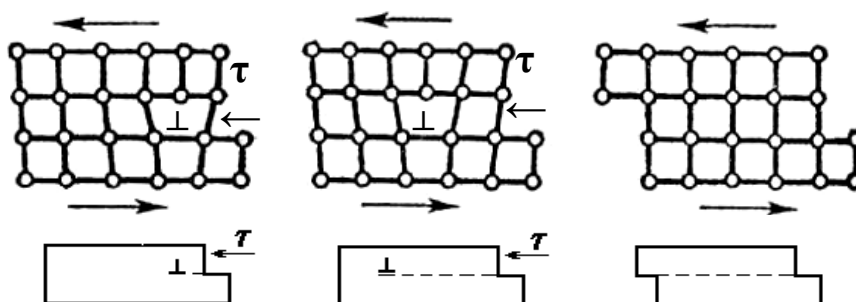


Рисунок 2.13 – Схема ковзання крайової дислокації

Гвинтова дислокація – атомна площина, закручена по гвинтовій поверхні, в місці виходу якої з'являється сходинка, що дорівнює по висоті вектору Бюргерса (див. рис. 2.12 та рис. 2.14).

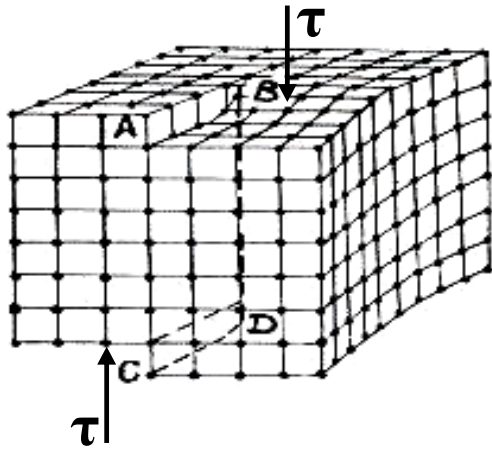


Рисунок 2.14 – Схема зсуву, що створює гвинтову дислокацію

На рисунку 2.14 представлені:

BD – вісь гвинтової дислокації (лінія надрізу),

$ABCD$ – площина зсуву,

$BD \parallel \tau, \vec{b} \parallel ABCD$.

Тобто, на відміну від випадку крайової дислокації, вектор Бюргерса \vec{b} гвинтової дислокації паралельний площині ковзання та осі дислокації (рис. 2.14).

Виміром кількості дислокацій у реальному кристалі є сумарна довжина всіх ліній дислокацій (ΣL), віднесена до об'єму кристалу (V):

$$\rho = \Sigma L / V, \text{ де:}$$

ρ – щільність дислокацій (см^{-2}).

Щільність дислокацій кристалічної речовини (міра його бездефектності) залежить від способу одержання виробу та подальшої його обробки (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Щільність дислокацій ($\rho = \Sigma L / V$) у кристалах

Кристал	Щільність дислокацій, см^{-2}
Монокристал високої чистоти	$<10^3$
Кристали, вирощені звичайними методами з розплаву	$10^4 \dots 10^6$
Відпалений монокристал	$10^3 \dots 10^4$
Відпалений полікристал	$10^7 \dots 10^8$
Метал після холодної деформації	$10^{11} \dots 10^{12}$

2.12 Зародження та зростання кристалів

Кристалізація – утворення кристалів із газу, розчину, розплаву, скла або кристалу іншої структури при поліморфному перетворенні.

Кристалізація полягає у впорядкуванні атомів, молекул або іонів в кристалічну ґратку.

Термодинаміка кристалізації. Розташування часток у кристалі впорядковане і їх ентропія S_K є меншою за ентропію S_C середовища. Тому, зниження температури T при постійному тиску P призводить до того, що хімічний потенціал речовини в кристалі:

$$\mu_K = E_K - T S_K + P V_K$$

стає меншим за його потенціал у вихідному середовищі:

$$\mu_C = E_C - T S_C + P V_C$$

де: E_K та E_C – енергії взаємодії часток у кристалі та середовищі, відповідно,

S_K та S_C – ентропії кристалу та вихідної речовини, відповідно,

V_K та V_C – об'єми кристалу та вихідної речовини, відповідно.

Тобто, в розглянутих умовах кристалічна фаза стає більш доцільною ($\mu_K < \mu_C$). Саме тому відбувається кристалізація.

Для початку кристалізації необхідно, щоб зародок досяг критичної величини, тобто містив таку кількість часток, при якому приєднання наступної частки зробило би розростання зародка енергетично більш вигідним, ніж його розпад.

Основи теорії кристалізації розроблені основоположником науки про метали (металознавство) Д. К. Черновим (1839-1921рр.). Наприкінці ХІХ в. американським фізиком Дж. Гіббсом (1839-1903), французьким фізиком П. Кюрі і російським кристалографом Г. В. Вульфом на термодинамічній основі була розроблена кількісна теорія зародження і росту кристалів. Кілька пізніше, в 20-х рр. ХХ в., німецьким фізиком М. Фольмером (1885-1965) була висунута теорія мимовільного зародження кристалів і їх зростання.

Кристалізація визначається природою кристалу та умовами його зростання, головним чином – ступенем відхилення від рівноваги структури поверхні кристалу та температурою.

Прийнятою є така класифікація рівноважних поверхонь кристалу в залежності від їх орієнтації:

Сингулярні (атомно-гладкі) – мають щільноупаковані гладкі грані (рис. 2.15).

Віцинальні (ступінчасті) – мають ступінчасту структуру з широкими ділянками площин (рис. 2.16).

На рисунку 2.17 наведений приклад ступінчастого зростання кристалу штучного алмазу на гвинтовій дислокації.

Несингулярні (атомно-шорсткі) – поверхні з іншими, відмінними під сингулярних, орієнтуваннями (рис. 2.18).

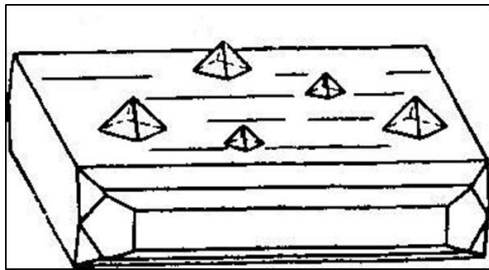
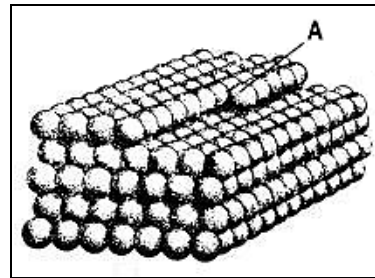
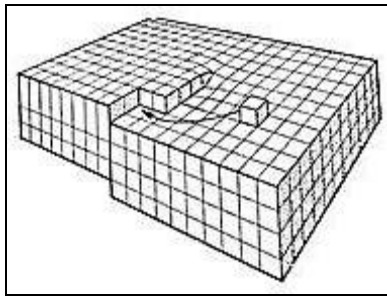


Рисунок 2.15 – Структура атомно-гладкої щільноупакованої поверхні

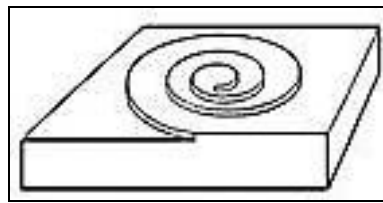


A – позиція приєднання атома до сходинок

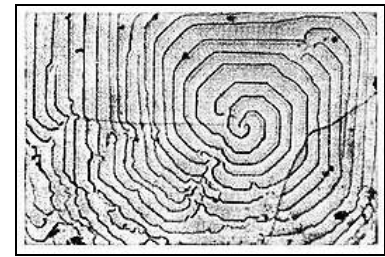
Рисунок 2.16 – Ілюстрація пошарового росту кристалу на кульковій моделі ступінчастої поверхні



а



б



в

а – позиція входження атома до ступінчастої структури, б – схема віцинального росту, в – структура поверхні кристалу штучного алмазу

Рисунок 2.17– Ступінчасте зростання кристалу штучного алмазу на гвинтовій дислокації

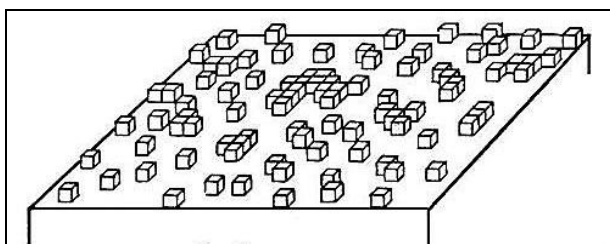


Рисунок 2.18 – Атомно-шорстка поверхня

У випадку ступінчастого росту розвиток поверхні відбувається за рахунок її пошарового збільшення. Тобто, ріст відбувається у напрямку, паралельному зовнішній поверхні шар за шаром (див. рис. 2.16).

У двох інших випадках розвиток поверхні здійснюється при наростанні часток на зовнішній грані перпендикулярно до неї (див. рис. 2.15, 2.18). Такий ріст називається **нормальним**.

Теорії нормального росту кристалів пов'язані, в першу чергу, з іменами К. Джексона та Дж. Кана. Авторами теорій нормального росту був оцінений вплив структури границі розділу кристал - розплав.

Кількісний критерій К. Джексона враховує зміну вільної енергії в залежності від частки атомних місць, які зайняті на поверхні кристалу, що росте, при рівноважній температурі. Коли мінімум вільної енергії відповідає випадку заповненості близько половини можливих позицій, реалізується шорстка поверхня (див. рис. 2.18). Коли мінімум вільної енергії відповідає випадку тотальної заповненості всіх можливих позицій, або, навпаки одиничних позицій, реалізується гладка поверхня (див. рис. 2.15). Інші можливі варіанти є проміжними.

В цілому (рис. 2.19), в процесі росту кристалів до їх зародків (рис. 2.19 а) приєднуються нові атоми з рідкої речовини (рис. 2.19 б). Спочатку кристали вільні і зберігають правильну геометричну форму. Але це продовжується до моменту зустрічі кристалів, що ростуть, один з одним (рис. 2.19 в). В місці дотику кристалів зростання окремих їх граней зупиняється. В результаті кристали не мають правильної геометричної форми. Такі кристали називають **кристалітами** або **зернами** (рис. 2.19 г). Розмір зерен залежить від кількості центрів кристалізації та швидкості зростання кристалів. Чим більше центрів кристалізації, тим більше кристалів утворюється в даному об'ємі і кожен кристал (зерно) стає меншим.

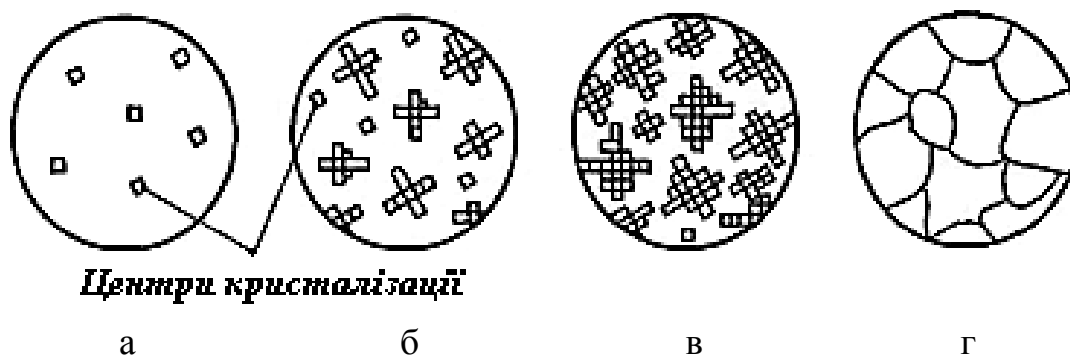
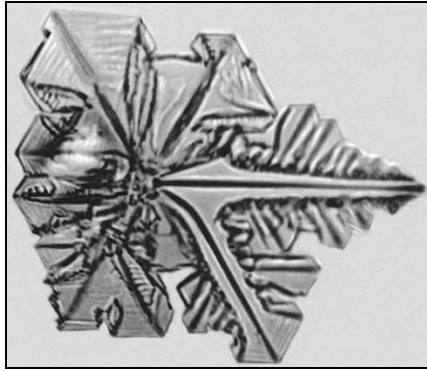


Рисунок 2.19 – Послідовність етапів процесу кристалізації

При цьому, в ході процесу кристалізації в результаті вершинного та реберного зростання кристалів, яке відбувається при нерівномірній дифузії речовини до кристалу його структура стає **дендритною** (рис. 2.20).



а



б

а – початкова стадія дендритного зростання кристалу йодоформу (CHI_3),
б – дендритна форма кристалічного зародку зерна сплаву Cu-Zn

Рисунок 2.20 – Мікроструктура ($\times 100$) дендритних форм зростання кристалічних речовин

Дендрит (від грецького слова δένδρον) – дерево.

В **мінералогії** – мінеральний агрегат або кристал деревоподібної форми. Утворюється з розчинів, пари або розплавів при швидкій кристалізації речовини в тріщинах, в'язкому середовищі тощо (рис. 2.21 а).



а



б

а – дендрити оксидів в халцедоні (моховий агат) 1:1, б – дендрит

Д. К. Чернова 1:5

Рисунок 2.21 – Приклади дендритних форм мінералу та металевого кристалу

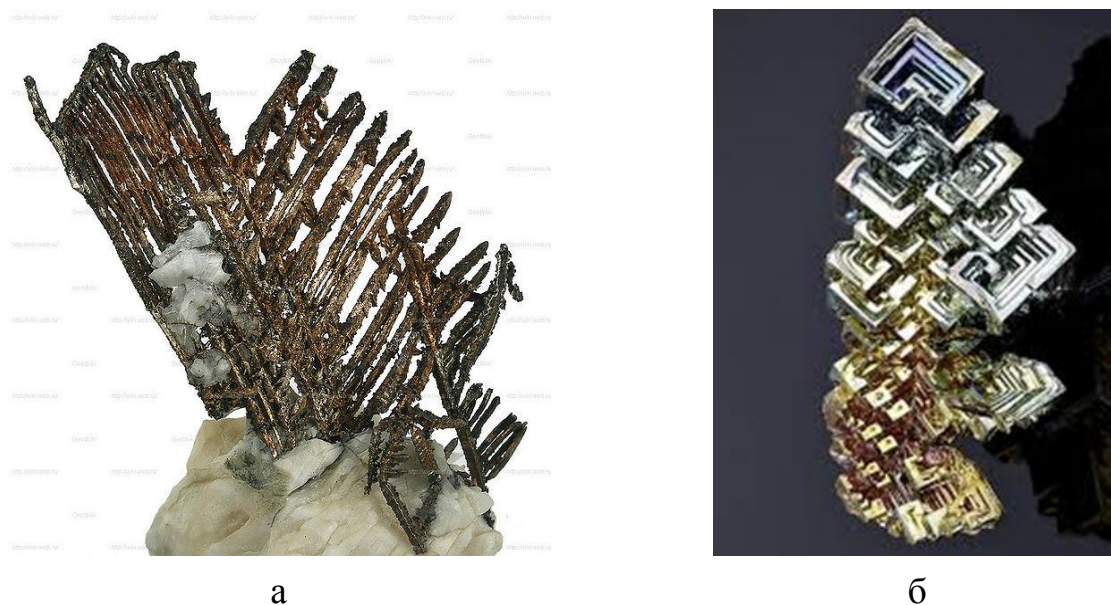
В **металургії** – деревоподібної будови кристаліт, який утворюється внаслідок дендритної кристалізації металів та сплавів (рис. 2.21 б).

В цілому, дендрити формуються як гілчасті утворення, які розходяться у різні боки, що відбувається при пришвидшеній або стисненій кристалізації в нерівноважних умовах, коли кристал розщеплюється за певними законами.

В результаті, кристалічна структура об'єкта втрачає свою первісну цілісність, з'являються кристалографічно розупорядковані субіндивіди. Вони розгалужуються та розростаються в напрямі найбільш інтенсивного масопереносу (надходження живильного матеріалу до їх поверхні).

Дендрити – це розщеплені скелетні кристали (див. рис. 2.21).

Скелетні кристали – порожньотілі або спотворені форми кристалів, що є начебто каркасом кристалу, який виріс паралельно власним ребрам, граням, або напрямам вершин правильного багатогранника (рис. 2.22).



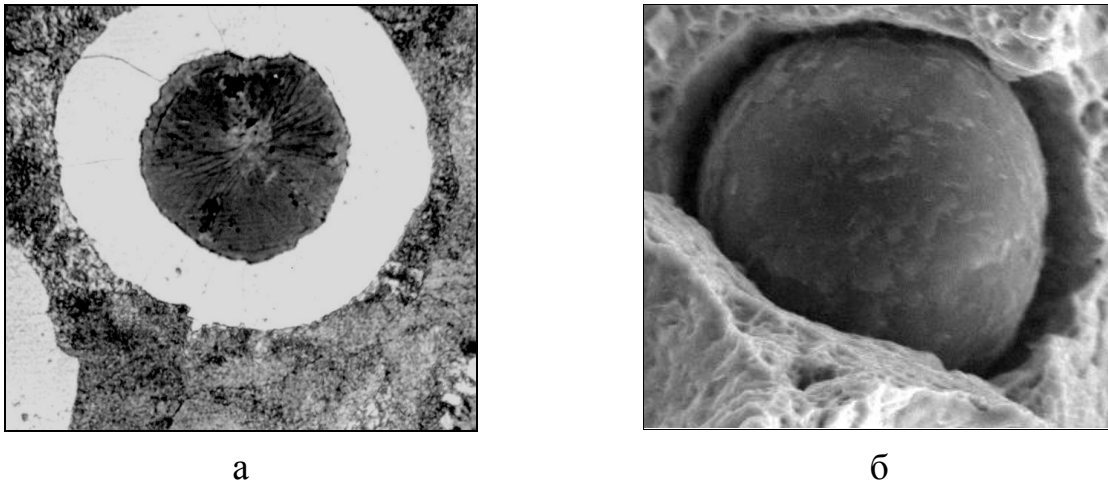
а – срібло самородне, гратчастий зросток скелетних кристалів 1:2,
б – скелетний кристал вісмуту штучно вирощений 1:1

Рисунок 2.22 – Скелетні металеві кристали

Поряд з кристалічними дендритами відомі дендрити сферокристалічні, утворені гілчастими сферокристалічними сферолітами – **сфероїдолітами** (розповсюджено – **сферокристал** – рис. 2.23).

Сфероліт – форма росту кристалу, що виникла в результаті його розщеплення в початковій стадії росту та подальшого спільного розростання

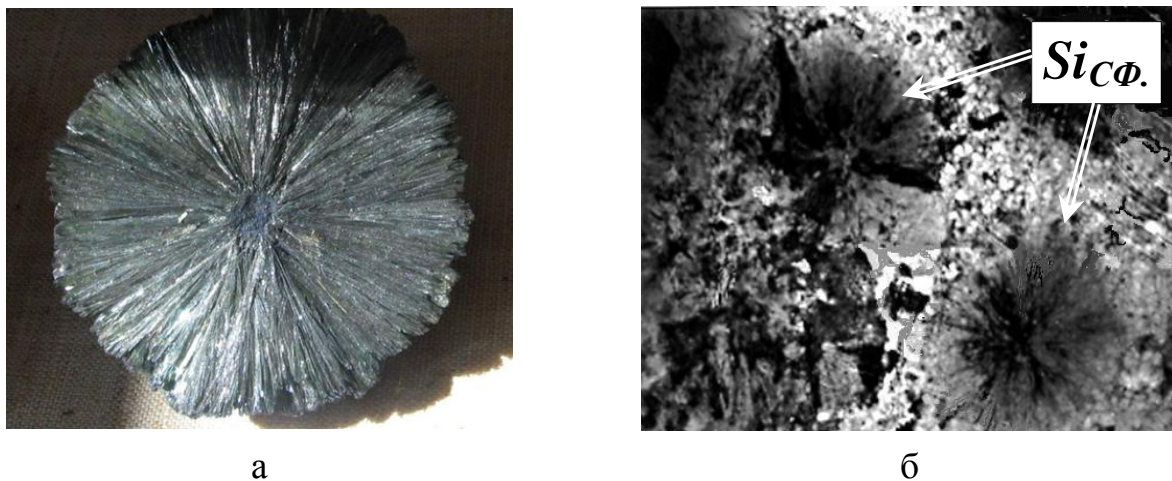
утвореного при розщепленні субіндивиду за радіальними напрямками з геометричним відбором (рис. 2.24).



а – світлова мікроскопія $\times 500$, б – РЕМ $\times 1500$

Рисунок 2.23 – Сферокристали графіту в високоміцному чавуні

Сферокристал – форма розщеплення кристалів, що виникає в результаті безперервного розщеплення протягом всього процесу росту. Це індивід, що частково або повністю обмежений сферичними гранями, що утворилися в результаті радіального розщеплення окремих або усіх його пірамід росту (див. рис. 2.23 та 2.24).



а – вівіаніт (фосфат заліза $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 1:2, б – сферокристали кремнію в сплаві Al – 26 мас. % Si TEM $\times 14000$

Рисунок 2.24 – Природні сфероліти мінеральної речовини (а) та кристалів кремнію в силуміні (б)

3 МІНЕРАЛОГІЯ

3.1 Визначення, предмет та задачі мінералогії

Мінералогія (з лат. *minera* – руда, камінь, та з грец. *λόγος* – слово, думка, сенс, поняття) – наука про Земні надра, та рудну справу.

Мінерал – фазова складова Земної кори з фіксованим або варіюючим в певних межах хімічним складом.

Мінералогія вивчає тільки мінерали природного походження. Штучні хімічні сполуки лабораторного або промислового виготовлення відносяться до галузі хімії.

Дослідження інших планет (Марс, Луна) породило космічну мінералогію.

Досконало чисті кристали у природі велика рідкість. Домішки можуть дещо змінити властивості мінералу, зберігаючи, при цьому, його характерну кристалічну ґратку. Але, при цьому, породжується широка гамма різновидів.

Приклад:

Безбарвний прозорий **корунд** Al_2O_3

- разом з **Cr** – **рубін** (червоний),

- разом з **Mn** – **аметист** (фіолетовий),

- разом з **Ti** та **Fe** – **сапфір** (синій).

При однаковому хімічному складі, в залежності від умов зародження, розвитку та існування в Земній корі (тиск, температура та інш.), різновиди мінералу можуть відрізнятись, також, типом кристалічної ґратки та іншими характеристиками.

3.2 Генезис мінералів

Системне сучасне вчення про фізико-хімічні умови утворення мінералів на Землі і про вічність геологічного життя Космосу належить академіку В.І. Вернадському (1863-1945 рр.). За даними сучасних досліджень розрізняють три оболонки Землі (табл. 3.1): **земна кора, мантія, ядро**.

Елементарний склад, щільність, глибина залягання наведені в таблиці 3.1.

Генезис мінералів – природа геологічних процесів формування мінералів і гірських порід.

Таблиця 3.1 – Будова земної кулі

Геосфери	Зони	Елементарний склад	Глибина нижньої межі, км	Щільність, г/см ³		
Земна кора	Шар осадових порід	O, Si, Al	До 20	2,4 – 2,5		
	Гранітний шар		До 40	2,7		
	Базальтовий шар		До 70	2,9		
Мантия	Субстрат	O, Mg, Fe, Si	~ 100	3,1 – 3,5		
	Шар Верхня мантия		~ 400	3,6		
	Гутенберга (астеносфера)		~ 900	4,5		
	Шар Голицина		2900	5,6		
Ядро	Нижня мантия	O, S, Al, Fe, Ti, Mg				
	Зовнішнє ядро				~ 4800	До 11,8
	Перехідна зона				~ 5100	До 16
	Суб'ядро	G	6378	До 17,9		

Метаморфізм – перетворення на поверхні Землі або в її надрах гірських порід і мінералів, що сформувалися в ході ендегенних і екзогенних процесів при зміні фізико-хімічних умов.

Ендегенні процеси – глибинні, пов'язані з внутрішньою енергією Землі, тобто з магмою – силікатним розплавом, що знаходяться в глибинах Землі під величезним (до 3,5 млн. атм.) тиском при температурах ≥ 1100 °С.

Екзогенні процеси – відбуваються на поверхні Землі в атмосфері і гідросфері. Це добові коливання температури, сезонні зміни зовнішніх умов, вивітрювання, водна ерозія, «замерзання - танення» і т.д. Називають іноді одним словом **вивітрювання**.

Літосфера (з грец. λίθος – камінь та σφαίρα – сфера) – сама верхня кам'яна оболонка Землі (8-12 км під океанами, 40-70 км під континентами в районах гірських масивів).

Устрій літосфери представлений на рисунку 3.1.

Осадкові породи – відкладення осаду на дні водойм і продукти руйнування інших шарів.

Граніт – продукт кристалізації кислої магми (65-75 % SiO₂ + ортоклаз + слюда). Під океанами відсутній.

Гнейс – сланцева метаморфічна порода з високим вмістом алюмосилікатів. Вихідні матеріали – магматичні та осадкові породи.

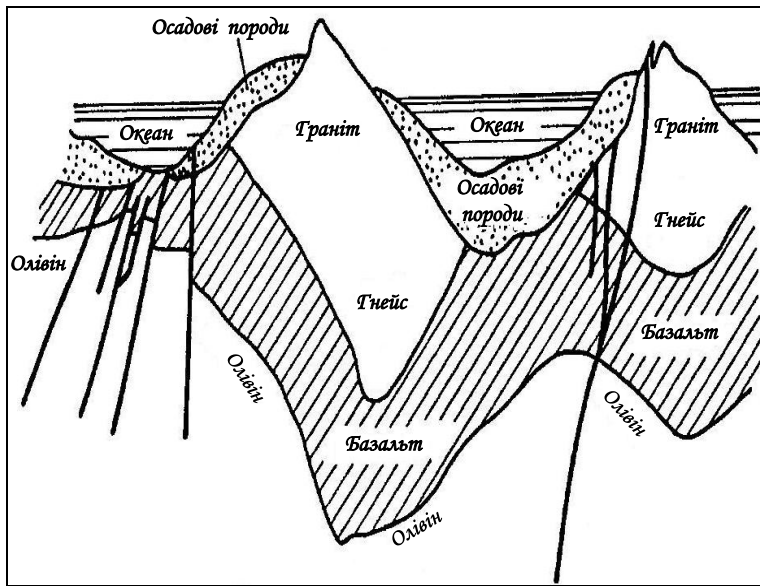


Рисунок 3.1 – Структура літосфери під материками та океанами. Вертикальні та похилі лінії – розломи та тріщини (рифти) земної кори

Базальт – продукт кристалізації основної магми. Існує, на відміну від граніту, як під континентами так і під океанами (40-55 % SiO_2 + силікати Ca, Mg, Fe + олівін).

Олівін – $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 [\text{SiO}_4]$ – породоутворюючі речовини ультраосновних порід. Силікат магнію та заліза.

Наприкінці XIX сторіччя американський

вчений Ф. Кларк оцінив вміст хімічних елементів в земній корі від поверхні до глибини ~ 16 км. Ця характеристика отримала назву **кларк** (табл. 3.2).

Згідно з даними таблиці 3.2, найбільш розповсюджені:

O – 49%, Si – 26%, Al – 7,5% ($\Sigma=83\%$);

Fe – 4,2%, Ca – 3,2%, Na – 2,4%, K – 2,35%, Mg – 2,3%, Ti – 0,61%, C – 0,35% ($\Sigma=14\%$).

3.3 Властивості мінералів

Природні мінерали розрізняються за хімічним складом та кристалічною ґраткою, що і визначає (разом з умовами росту) вигляд (габітус) та властивості мінералу.

3.3.1 Хімічний склад

За класифікаційними групами детально представлений у таблицях 3.4 – 3.8.

Таблиця 3.2 – Кларки (масові концентрації в літосфері на товщині 16 км) елементів

№ з/п	Елемент	Атомний номер	Кількість, мас. %	№ з/п	Елемент	Атомний номер	Кількість, мас. %	№ з/п	Елемент	Атомний номер	Кількість, мас. %
1	O	8	49,5000	13	C	6	0,0870	25	Zn	30	0,0120
2	Si	14	25,8000	14	Mn	25	0,0850	26	Cu	29	0,0100
3	Al	13	7,5700	15	S	16	0,0480	27	W	74	0,0064
4	Fe	26	4,7000	16	N	7	0,0300	28	Li	3	0,0060
5	Ca	20	3,3800	17	Rb	37	0,0290	29	Ce	58	0,0043
6	Na	11	2,6300	18	F	9	0,0280	30	Co	27	0,0037
7	K	19	2,4100	19	Ba	56	0,0260	31	Sn	50	0,0035
8	Mg	12	1,9500	20	Zr	40	0,0210	32	Y	39	0,0026
9	H	1	0,8800	21	Cr	24	0,0190	33	Nd	60	0,0022
10	Ti	81	0,4100	22	Ni	28	0,0150	34	Nb	41	0,0019
11	Cl	17	0,1900	23	Sr	38	0,0140	35	Pb	82	0,0018
12	P	15	0,0900	24	V	23	0,0140	Всього 99,98 мас. %			
Решта елементів (разом) — 0,02 мас. %											

3.3.2 Форма кристалів та агрегатів

- **Ізометричної форми** – однаково розвинені по всім напрямкам: кубічні – сіль, октаедричні – пірит та інш.
- **Стовбчастого, шорсткуватого, голчастого типу** – дуже витягнуті в одному напрямі (рутил в кварці та інш.).
- **Пластинчатого, лускуватого вигляду** – у вигляді тонких пластин, що розшаровуються природним шляхом (слюда та інш.).

Інколи спостерігається закономірне зростання кристалів по граням з максимальною ретикулярною щільністю (**друзи** – з німецької – щітка).

Конкреції – кристалізуються з центру (затравки) шляхом насичення з розчину, гелю з формуванням концентрично-зональної або променистої будови.

Секреції – розвиваються на поверхні порожнеч при просочуванні (жеоди). Зростаючі вниз – **сталактити**. Знизу угору – **сталагміти**.

3.3.3 Колір мінералу та колір риси

Для визначення мінералу існує кілька кольорних ознак.

- За забарвленням тіла кристалу:

Гематит – грец. *хема* – кров,

Аурипігмент – лат. *аурум* + *пігмент* - золотий окрас,

Кіновар – інд. *кров дракона*,

Лазурит – перс. *лазвард* – блакитний,

Альбіт – лат. *альбус* - білий.

- Забарвлення, пов'язане з особливостями ґратки:

Стереохроматичне забарвлення – Лазурит,

Ідіохроматичне забарвлення – наявність в ґратці центрів забарвлення – Амазоніт,

Алохроматичне забарвлення – механічні домішки – Агат,

Поліхроматичне забарвлення – різне забарвлення на різних ділянках Турмалін.

Забарвлення приховане оксидною плівкою.

Світіння під дією випромінювань:

Флюоресценція – у рентгенівських променях – Флюорит,

Фосфоресценція – після зняття R α променів (післясвічення) – Гіпс.

Люмінесценція – в ультрафіолетових променях (люмінофори) – Рубін.

Колір риски – риска, нанесена мінералом на порцелянову шорстку тест-смужку (бісквіт), не завжди за кольором збігається з кольором зразку. Всі такі випадки реєструються та заносяться до довідників.

(Приклад: золотистий пірит – риска чорна).

3.3.4 Блиск мінералу

Частина світла, що попадає на кристал поглинається, а частина відбивається від поверхні, що і обумовлює його блиск:

$R = [(N-1) / (N+1)]^2$, де:

R – відбивна здатність, N – показник заломлення:

- ◆ N = 1,3 ÷ 1,9 – скляний блиск (прозорі – Кварц),
- ◆ N = 1,9 ÷ 2,41 – алмазний блиск (іскристий блиск – прозорі або напівпрозорі – Циркон),
- ◆ N = 2,6 ÷ 3,0 – напівметалевий блиск (не прозорі – Гематит),
- ◆ N > 3,0 – металевий блиск (не прозорі – Пірит).

Скляний блиск за даними довідкової літератури ділиться ще на декілька: шовковистий, восковий, перламутровий, жирний.

3.3.5 Спайність та злам

Спайність – це здатність мінералів розколюватись при ударі в окремих кристалографічних напрямках з утворенням гладких або дзеркальних поверхонь - поверхонь спайності.

Фізично спайність обумовлена тим, що зовнішні зв'язки між кристалами значно слабші від внутрішніх структурних зв'язків між елементарними частинками.

Розрізняють такі види спайності:

- а) **дуже досконала** – мінерал легко розколюється за визначеним напрямком на окремі пластинки, листочки або лусочки (слюда, графіт, гіпс та ін.).
- б) **досконала** – при ударі мінерал розколюється рівними, гладенькими площинами на уламки, які нагадують первинні кристали (галіт, кальцит та ін.),

- в) **середня спайність** – поряд з закономірним розколюванням по певним площинам, багаточисельні випадкові сколи та злами (рогова обманка),
- г) **недосконала** – розізнається важко на уламках мінералу. Значна частина уламків обмежена неправильними поверхнями (апатит, берил та інш.),
- д) **спайність відсутня** – при ударі мінерал розколюється у випадкових напрямках із неправильними поверхнями зламу (кварц, лімоніт та інш.).

Іноді мінерали володіють доброю спайністю відразу за двома напрямками. Тоді спайні обламки мають форму паралелепіпедів, дощечок (пінакоїдів). Такі мінерали називають **шпатами** – CaCO_3 , FeCO_3 , BaSO_4 та інш.

Злам. Для визначення деяких мінералів надійною діагностичною ознакою є **злам** – **випадковий напрямок розколу мінералу**. За певним характером поверхні, яка утворюється при розколі мінералу, виділяють такі типи зламу:

- 1) нерівний;
- 2) рівний, ступінчастий, характерний для мінералів зі спайністю (ортоклаз);
- 3) раковистий (опал, халцедон та інш.), який нагадує внутрішню поверхню черепашки;
- 4) скалковий (рогова обманка, гіпс та інш.) – притаманний мінералам із волокнистою або голкуватою будовою;
- 5) землистий (каолініт та ін.) – характерний для землистих мінералів;
- 6) зернистий - мають мінерали зернистої будови;
- 7) крючкуватий.

3.3.6 Твердість

Твердість – властивість мінералу чинити опір вдавлюванню в нього інших твердих тіл або дряпанню.

Ступінь твердості мінералів визначається приблизно в порівнянні з твердістю еталонних мінералів за **шкалою Ф. Мооса**, табл. 3.3.

3.3.7 Щільність

Важлива характеристика ідентифікації мінералів в лабораторних умовах і вручну. Абсолютні значення щільності мінералів – табл. 3.4 – 3.8.

Найлегший мінерал – лід $0,916 \text{ г/см}^3$.

Самий важкий мінерал – іридистий осмій – 22,5 г/см³.

Деякі приклади: кварц – 2,65 г/см³, магнетит – 5,17 г/см³, гематит – 5,26 г/см³, галеніт – 7,5 г/см³, золото – $\geq 19,3$ г/см³.

Таблиця 3.3 – Шкала твердості мінералів за Ф. Моосом

Назва мінералу	Твердість за Моосом	Характеристика твердості
Тальк	1	Легко дряпається нігтем
Гіпс	2	Дряпається нігтем
Кальцит	3	Легко дряпається ножем
Флюорит	4	Важко дряпається ножем
Апатит	5	Ніж не залишає подряпин
Ортоклаз	6	Залишає подряпину на склі, сталі
Кварц	7	Легко дряпає сталь, скло
Топаз	8	Дряпає скло, гірський криштал
Корунд	9	Легко дряпає всі мінерали, крім алмазу
Алмаз	10	Ріже скло

3.4 Класифікація мінералів

Мінерали класифікують за хімічним складом та кристалічною структурою (табл. 3.4 – 3.8).

3.4.1 Самородні елементи

Земна кора містить не більш 0,1 % мас. самородних елементів (табл. 3.4).

Вони генетично пов'язані з процесами кристалізації магми (Pt, алмаз, графіт), з гідротермальними (Au) та осадовими (S) процесами. Самородне залізо має переважно космічне походження.

Таблиця 3.4 – Самородні елементи та сульфіди

Наукова назва мінералу	Інші назви	Хімічна формула	Кристал. ґратка	Блиск	Колір	Щільність, г/см ³	Твердість за Моосом	Примітки
Золото	-	Au	Куб.	Мет.	Золотисто-жовтий	До 19,3	2,5	Розчиняється у Царській горілці
Поліксен	Платина	Pt	Куб.	Мет.	Сталево-сірий	До 19,0	4-4,5	Теж саме
Сірка	-	S	Ромбіч.	Алм.	Жовтий	2,07	1-2,5	Горить синім полум'ям
Залізо	-	Fe	Куб.	Мет.	Сталево-сірий	7,3-7,9	4-5	Феромагнітний
Графіт	-	C	Гексаг.	Мет.	Чорний	2,09-2,23	1-2	Пише по паперу
Алмаз	-	C	Куб.	Алм.	Безколір.	3,47-3,56	10	-
Пірит	Сірий та залізний колчедан	FeS₂	Куб.	Мет.	Солом'яно-жовтий	4,9-5,2	6-6,5	Чорна риска
Піротин	Магнітний колчедан	FeS	Гексаг.	Мет.	Бронзово-жовтий	4,6-4,7	4	Феромагнітний
Арсенопірит	Міспікель, отруйний миш'яковий колчедан	FeAsS	Монокл.	Мет.	Олов'яно-білий	5,9-6,2	5,5-6	-
Халькопірит	Мідний колчедан	CuFeS₂	Тетрагон.	Мет.	Зеленувато-жовтий	4,1-4,3	3-4	Вкритий строкатою мінливістю

Продовження таблиці 3.4

Наукова назва мінералу	Інші назви	Хімічна формула	Кристал. гратка	Блиск	Колір	Щільність, г/см ³	Твердість за Моосом	Примітки
Борніт	Строката мідна руда	Cu₅FeS₄	Куб.	Мет.	Мідно-червоний	4,9-5,2	3	Вкритий яскраво-синьою мінливістю
Галеніт	Свинцевий блиск	PbS	Куб.	Мет.	Свинцево-сірий	7,4-7,6	2-3	-
Сфалерит	Цинкова обманка	ZnS	Куб.	Алм.	Бурий, чорний	3,5-4,2	3-4	-
Молібденіт	Молібденовий блиск	MoS₂	Гексаг.	Мет.	Свинцево-сірий	4,7-4,8	1	Пише по паперу
Кіновар	Цінабарит	HgS	Тригон.	Алм.	Червоний	8,1-8,2	2-2,5	-
Аурипігмент	-	As₂S₃	Монокл.	Скл.	Лимонно-жовтий	3,4-3,5	1-2	-
Реальгар	-	AsS	Монокл.	Скл.	Помаранчевий	3,4-3,6	1,5-2	-
Антимоніт	Сурм'яний блиск, стибиніт	Sb₂S₃	ромбіч.	Мет.	Свинцево-сірий	4,5-4,6	2-2,5	-

Таблиця 3.5 – Галоїдні сполуки

Наукова назва мінералу	Інші назви	Хімічна формула	Кристал. гратка	Блиск	Колір	Щільність, г/см ³	Твердість за Моосом	Примітки
Флюорит	Плавикий шпат	CaF ₂	Куб.	Скл.	Безколір., зелений, фіолетовий	3,18	4	-
Галіт	Кам'яна сіль	NaCl	Куб.	Скл.	Безколір., червоний	2,1-2,2	2	Солоний на смак
Сильвін	-	KCl	Ромб.	Скл.	Безколір., білий, рожевий	1,97-2,0	1,5-2	-
Карналіт	-	MgCl ₂ ·KCl·6H ₂ O	Ромб.	Скл.	Червоний	1,6	2-3	-

47

Таблиця 3.6 – Оксиди

Наукова назва мінералу	Інші назви	Хімічна формула	Кристал. гратка	Блиск	Колір	Щільність, г/см ³	Твердість за Моосом	Примітки
Магнетит	Магнітний залізняк	Fe ₃ O ₄	Куб.	Напівметал.	Чорний	5,17	5,5-6	Магніт.
Гематит	Червоний залізняк	Fe ₂ O ₃	Тригон.	Напівметал.	Чорний, стальний, червоний	5,26	5,5-6	Не магніт.
Гьотит	Бурий залізняк	Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	Ромб.	Алмаз., Напівметал.	Темно-бурий	4,0-4,4	4,5-5,5	-

Продовження таблиці 3.6

Наукова назва мінералу	Інші назви	Хімічна формула	Кристал. гратка	Блиск	Колір	Щільність, г/см ³	Твердість за Моосом	Примітки
Хроміт	Хромистий залізняк	FeO · Cr ₂ O ₃	Куб.	Метал.	Чорний	4,0-4,8	5,5-7,5	-
Ільменіт	Титанистий залізняк	FeO · TiO ₂	Триг.	Напівметал.	Чорний, стальний	4,72	5-6	Слабо магніт.
Піролюзит	-	MnO ₂	Тетраг.	Напівметал.	Чорний	4,7-5,0	5-6	-
Брауніт	-	Mn ₂ O ₃	Тетраг.	Напівметал.	Чорний	4,7-5,0	6	-
Корунд	-	Al ₂ O ₃	Триг.	Склян.	Синюватий, жовто-сірий	3,95-4,10	9	-
Кварц	-	SiO ₂	Триг.	Склян.	Безбарвний	2,65	7	-

44

Таблиця 3.7 – Карбонати, сульфати, вольфрамати та фосфати

Наукова назва мінералу	Інші назви	Хімічна формула	Кристал. гратка	Блиск	Колір	Щільність, г/см ³	Твердість за Моосом	Примітки
Кальцит	Вапняний шпат	CaCO ₃	Тригон.	Склян.	Безбарвний, молочно-білий	2,6-2,8	3	+ HCl на холоді
Магнезит	Магнезіальний шпат	MgCO ₃	Тригон.	Склян.	Білий, сірий	2,9-3,1	4-4,5	- HCl на холоді
Доломіт	-	(Ca, Mg) CO ₃	Тригон.	Склян.	Жовто-білий	2,6-3,1	3,5-4	
Сидерит	Залізний шпат	FeCO ₃	Тригон.	Склян.	Жовтувато-бурий, зеленуватий	3,9	3,5-4,5	+ HCl

Продовження таблиці 3.7

Наукова назва мінералу	Інші назви	Хімічна формула	Кристал. гратка	Блиск	Колір	Щільність, г/см ³	Твердість за Моосом	Примітки
Родохрозит	Марганцевий шпат	MnCO ₃	Тригон.	Склян.	Рожевий, малиновий	3,6-3,7	3,5-4,5	+ HCl
Малахіт	-	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	Монокл.	Склян.	Зелений	3,9-4,1	3,5-4	+ HCl
Азурит	Мідна лазур	2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	Монокл.	Склян.	Синій	3,7-3,9	3,5-4	+ HCl
Гіпс	-	CaSO ₄ · 2H ₂ O	Монокл.	Склян.	Білий	2,3	2	-
Ангідрит	-	CaSO ₄	Ромб.	Склян.	Білий, сіруватий	2,8-3,0	3-3,5	-
Барит	Важкий шпат	BaSO ₄	Ромб.	Склян.	Білий, сірий	4,3-4,7	3-3,5	-
Вольфраміт	Вовчець	MnFeWO ₄	Монокл.	Алм.	Бурувато-чорний	6,5-7,5	4,5-5,5	-
Шеєліт	-	CaWO ₄	Тетраг.	Склян.	Жовтуватий	5,8-6,2	4,5	-
Апатит	-	3[3CaO · P ₂ O ₅] · CaF ₂ 3[3CaO · P ₂ O ₅] · CaCl ₂	Гексаг.	Склян.	Блідо-зелений	3,18-3,21	5	-

Таблиця 3.8 – Силікати та алюмосилікати

Наукова назва мінералу	Інші назви	Хімічна формула	Кристал. гратка	Колір	Щільність, г/см ³	Твердість за Моосом
Олівін	Перідот	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄	Ромб.	Зеленувато-жовтий	3,0-3,5	6,5-7
Топаз	-	Al ₂ [SiO ₄](F, OH) ₂	Ромб.	Жовтий	3,52-3,57	8
Дістен	Кіаніт	Al ₂ [SiO ₄]O	Трикл.	Блакитний	3,56-3,68	4,5 і 7
Гранат	-	A ₃ B ₂ [SiO ₄] ₃ A-Fe ²⁺ , Mn, Ca, Mg; B-Fe ³⁺ , Al, Cr, Ti	Кубіч.	Багатьох кольорів	3,5-4,2	6,5-7
Берил	-	Be ₃ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈]	Гексагон.	Зелений, колір морської хвилі	2,63-2,91	7,5-8
Турмалін*	-	-	Тригон.	Чорний, червоний, коричневий, синій	2,90-3,25	7-7,5
Діопсид	-	CaMg[Si ₂ O ₆]	Монокл.	Зелений, сірий	3,27-3,38	5,5-6
Геденбергіт	-	CaFe[Si ₂ O ₆]	Монокл.	Зелений, чорно-зелений	3,5-3,6	5,5-6
Егірін	-	NaFe[Si ₂ O ₆]	Монокл.	Зеленувато-чорний	3,43-3,60	5,5-6
Авгіт	-	Ca(Mg, Fe, Al) [(Si, Al) ₂ O ₆]	Монокл.	Чорний. зеленувато-чорний	3,2-3,6	5-6
Сподумен	-	LiAl[Si ₂ O ₆]	Монокл.	Сірувато-білий із зеленим відтінком	3,13-3,20	6,5-7
Гіперстен	-	MgFe[Si ₂ O ₆]	Ромб.	Зелений	3,3-3,5	5-6
Екстатіт	-	Mg ₂ [Si ₂ O ₆]	Ромб.	Безбарвний із зеленим відтінком	3,1-3,3	5,5
Воластоніт	Дощатий шпат	CaSiO ₃	Трикл.	Білий із сірим або червоним відтінком	2,78-2,91	4,5-5
Родоніт	Орлець	MnSiO ₃	Трикл.	Рожевий	3,40-3,75	5-5,5

Продовження таблиці 3.8

Наукова назва мінералу	Інші назви	Хімічна формула	Кристал. ґратка	Колір	Щільність, г/см ³	Твердість за Моосом
Актиноліт	Променистий камінь	$\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$	Монокл.	Зел.-сірий, зелений	3,1-3,3	5,5-6
Рогова обманка	-	$\text{NaCa}_2(\text{Mg, Fe, Al})_3[(\text{Si, Al})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$	Монокл.	Зелений, бурий, чорний	3,1-3,3	5,5-6
Мусковіт	-	$\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$	Монокл.	Безбарвний, з жовтим відтінком	2,76-3,10	2-3
Біотит	-	$\text{K}(\text{Mg, Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F, OH})_2$	Монокл.	Чорний	3,02-3,12	2-3
Флогопіт	-	$\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F, OH})_2$	Монокл.	Жовтувато-бурий, червонуватий	2,7-2,85	2-3
Вермикуліт	-	$\text{Mg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	Жовтувато-бурий	2,4-2,7	1-1,5
Тальк	-	$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	Монокл.	Білий, блідо-зелений	2,7-2,8	1
Серпентин	Змійовик	$\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	Монокл.	Темно-зелений, буруватий	2,5-2,7	2,5-3
Шамозит	-	$\text{Fe}_4\text{Al}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	Зел.-сірий до чорного	3,03-3,40	3
Тюрингіт	-	$\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{10}](\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	Оливково-зелений	3,15-3,19	2-2,5
Каолініт	-	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	Монокл.	Білий	2,58-2,60	1
Монтморилоніт	-	$\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	Білий, сіруватий	2,4-2,7	1-1,5
Ортоклаз	-	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_6]$	Монокл.	Буро-жовтий, кремувато-білий	2,55-2,58	6-6,5
Мікроклін	-	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	Трикл.	Буро-жовтий, кремувато-білий	2,54-2,57	6-6,5
Альбіт	-	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	Трикл.	Білий	2,61	6-6,5

Продовження таблиці 3.8

Наукова назва мінералу	Інші назви	Хімічна формула	Кристал. гратка	Колір	Щільність, г/см ³	Твердість за Моосом
Анортит	-	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	Трикл.	Білий до сірого	2,76	6-,65
Нефелін	-	Na[AlSiO ₄]	Гексагон.	Сірий із червонуватим, зеленуватим відтінком	2,6	5-6
Лейцит	-	Ca[AlSi ₂ O ₆]	Тетрагон.	Безбарвний, сірий	2,45-2,5	5-6
Скаполіт	-	(Na, Ca) ₄ [Al(Al, Si)Si ₂ O ₈][Cl,CO ₃]	Тетрагон.	Безбарвний	2,61-2,75	5-6
Лазурит	-	(Na, Ca) ₈ [AlSiO ₄] ₆ (SO ₄ , Cl, S) ₂	Кубіч.	Синій	2,38-2,42	5,5

Примітка. Блиск силікатів скляний, нефеліну та лейциту скляний масний.

* (Na, Ca)(Mg, Al, Li)₃(Mn, Fe, Al, Li)₆(BO₃)₃[Si₆O₁₅](OH)₄.

3.4.2 Сульфіди

Земна кора містить не більш 0,15 % мас. мінералів (табл. 3.4).

З хімічної точки зору – це солі сірководневої кислоти.

Існують як сульфіди згідно зі стехіометричним складом – FeS_2 , CuFeS_2 , так і як сполуки, в яких вміст сірки змінюється у певних межах – полісульфіди, наприклад: FeS_x , де $x = 1,01 \div 1,14$.

Характерні іонні кристалічні ґратки. Важкі, м'які, блискучі.

У більшості випадків гідротермального походження. Можуть бути продуктом кристалізації сульфідної магми.

3.4.3 Галоїдні сполуки

Земна кора містить близько 0,5 % мас. галоїдних сполук (табл. 3.5), що мають гідротермальне або осадове походження.

З хімічної точки зору – це солі кислот HF , HI , HBr , HCl . Мають іонні ґратки.

Характерні: скляний блиск, мала щільність, розчинність у воді.

3.4.4 Оксиди

Земна кора містить до 17 % мас. оксидів.

Найбільше розповсюдження (табл. 3.6) мають: кварц (12,6 %), оксиди та гідрооксиди заліза (3,9 %), оксиди та гідрооксиди алюмінію, Mn , Ti , Cr .

Мінерали групи оксидів є рудною базою чорної металургії: гематит (Fe_2O_3), магнетит (Fe_3O_4), бурий залізняк ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$), манганіт ($\text{MnO}_2 \times \text{Mn(OH)}_2$) та інш.

Характерний іонний зв'язок. Оксиди Fe , Mn , Cr , Ti мають темне забарвлення і напівметалевий блиск, непрозорі.

Магнетит (Fe_3O_4) та ільменіт ($\text{FeO} \times \text{TiO}_2$) – магнітні.

3.4.5 Карбонати, сульфати, вольфрамати, фосфати

Карбонати: (флюс, сировина для вогнетривів та вапна).

У земній корі 1,7 % мас. Осадкові або гідротермальні мінерали.

Солі вугільної кислоти H_2CO_3 (табл. 3.7).

Характеризуються іонними кристалічними ґратками, малою щільністю, скляним блиском, світлим забарвленням (за виключенням карбонатів міді).

Сульфати: (хімічна промисловість, для залізних руд – домішка шкідлива). Мають хімічне осадове походження.

У земній корі 1,1 % мас.

Солі сіркової кислоти H_2SO_4 (табл. 3.7)

М'які, легкі, світлі мінерали.

Вольфрамати: (вольфраміт, шеєліт – вольфрамова руда).

Містяться у гідротермальних та пегматитових жилах.

Фосфати: (фосфорна сировина, добрива у сільському господарстві).

Мають магматичне (апатит) та осадове (фосфорит) походження.

3.4.6 Силікати та алюмосилікати

Найважливіший породоутворюючий мінерал. **Силікатів** у земній корі 75 % мас. (табл. 3.8).

Чотирьохвалентний катіон Si^{4+} оточений чотирма аніонами кисню, що створює групу $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

У **алюмосилікатах** (табл. 3.8) частину позицій Si^{4+} займає Al^{3+} , іонний радіус якого (0,045 нм) близький до іонного радіусу Si^{4+} (0,039 нм).

З хімічної точки зору – солі кремнієвих кислот водні та безводні.

Магматичне або гідротермальне походження.

Скляний блиск, невеликі щільності, високі твердості. На відміну від карбонатів, не реагують з HCl .

Силікати з тривимірними каркасами з тетраєдрів характеризуються спайністю по декільком напрямам – **шпати** (детальніше див. розділ 3.3.5).

Вони вогнетриві, тобто розповсюджений матеріал для побутової та промислової кераміки.

У залізних рудах – порожня порода. На збагачувальних фабриках руду подрібнюють (~ 0,074 мм), на магнітних сепараторах відокремлюють магнетит, агломерують концентрат. Решта – це так звані «хвости».

ЛІТЕРАТУРА

1. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. – 400 с.
2. Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты кристаллической решётки. М.: Металлургия, 1990. – 336 с.
3. Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Г., Федорченко И.Н. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография. М.: Металлургия, 1990. – 262 с.
4. Минералогическая энциклопедия. Л.: Недра, 1985. – 512 с.
5. Шуман В. Мир камня. Т.1 «Горные породы и минералы». М.: Мир, 1986. – 215 с.
6. Кривуша Л.С., Большаков В.И. Кристаллография, кристаллохимия и минералогия. Дн-вск: Gaudeamus, 2002. – 223 с.
7. Розин К.М., Гусев Э.Б. Практическое руководство по кристаллографии и кристаллохимии. Методы описания кристаллических многогранников. М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
8. Розин К.М., Гусев Э.Б. Практическое руководство по кристаллографии и кристаллохимии. Методы описания кристаллических структур. М.: Металлургия, 1985. – 168 с.
9. Узлов К.І., Петров С.С. Робоча програма, методичні вказівки та індивідуальні завдання до вивчення дисципліни «Кристаллографія, кристаллохімія та мінералогія» для студентів спеціальності – 132 матеріалознавство. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2014. – 37 с.

Навчальне видання

Узлов Костянтин Іванович

Кристалографія, кристалохімія та мінералогія

Частина II

Конспект лекцій

Тем. план 2015, поз. 390

Підписано до друку 05.10.2015. Формат 60×84 1/16. Папір друк. Друк плоский.
Облік.-вид. арк. 3,05 умов. друк. арк. 3,02. Тираж 100 пр. Замовлення №170.

Національна металургійна академія України
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ