

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Л. В. КАРТОНОВА

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Учебное пособие



Владимир 2016

УДК 548
ББК 22.37
К27

Рецензенты:

Кандидат технических наук
профессор, зав. кафедрой материаловедения и технологий
обработки материалов Сибирского федерального университета
В. И. Темных

Кандидат химических наук, доцент
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
А. Д. Савельева

Печатается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

Картонова, Л. В.

К27 Основы кристаллографии : учеб. пособие / Л. В. Картонова ;
Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-
во ВлГУ, 2016. – 84 с.
ISBN 978-5-9984-0672-0

Содержит изложение основных вопросов курса «Основы кристаллографии», вызывающих наибольшую трудность при изучении данной дисциплины.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов». Может быть полезно бакалаврам, обучающимся по техническим направлениям подготовки.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 10. Ил. 42. Библиогр.: 14 назв.

УДК 548
ББК 22.37

ISBN 978-5-9984-0672-0

© ВлГУ, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллография – это наука, изучающая кристаллы, название которой происходит от двух греческих слов: «кристаллос» – это лед и «графо» – пишу.

В начале своего развития кристаллография являлась частью минералогии, затем она выделилась в отдельную дисциплину.

В истории развития кристаллографии как науки принято выделять четыре периода:

- предыстория (от древнейших времен до конца XVII в.);
- становление кристаллографии как науки (конец XVII – начало XIX в.);
- развитие классической кристаллографии (начало XIX – начало XX в.);
- современный период (начало XX в. – до наших дней).

Первые упоминания о кристаллах встречаются в древнегреческих литературных источниках. Введение термина «симметрия» приписывается древнегреческому скульптору Пифагору (570 – 490 гг. до н. э.). Древние греки полагали, что Вселенная симметрична, просто потому что она прекрасна. Понятие «симметрия» отождествлялось с понятиями гармонии и красоты, по мнению Платона (427 – 347 гг. до н. э.), «быть прекрасным – значит быть симметричным и соизмеримым».

Описания кристаллов часто встречаются в трудах древнеримского писателя Плиния Старшего (23 – 79 гг. до н. э.), он описывал кристаллы золота, алмаза, кварца, их окраску, чистоту, форму.

В период от Средневековья и до эпохи Возрождения, который охватывает почти 15 столетий (III – XVII вв.), сведения о кристаллах были неясными и часто малодостоверными. О подробностях добычи руд и камней Средневековья литература вообще почти не распространяется. Поэтому даже немного, что сообщает средневековый персидский ученый-энциклопедист и мыслитель Аль-Бируни (973 – 1048 гг.) по этому вопросу, становится особенно интересным. Его книга «Собрание сведений для познания драгоценностей» ценна как самая обширная сводка минералогических знаний Средневековья.

Таджикский ученый и врач Средневековья Абу Али Ибн Сина (Авиценна) (980 – 1037 гг.) разработал классификацию минералов, которой кристаллографы пользовались вплоть до XVIII в.

Немецкий учёный в области горного дела и металлургии (по образованию врач) Георгий Агрикола (1494 – 1555 гг.) описал 20 новых минералов, им установлены методы определения минералов по внешним признакам: цвет, прозрачность, вкус, блеск, вес, форма. Г. Агрикола является одним из отцов минералогии, его можно считать родоначальником практической кристаллографии.

Итальянский математик, инженер, философ и врач Джероламо Кардано (1501 – 1576 гг.) указывал на связь между внешней формой и внутренним строением кристалла, он наметил линию развития в структурной кристаллографии. Итальянский врач, естествоиспытатель и философ Андреа Чезальпино (1519 – 1603 гг.) изложил свои соображения по кристаллогенезису кварца.

Первым кристаллографическим трактатом в области теоретической кристаллографии была книга немецкого математика, астронома, механика, оптика и первооткрывателя законов движения планет Солнечной системы Иоганна Кеплера (1571 – 1630 гг.) «Новогодний подарок, или [трактат] о шестиугольном снеге». Написанный в 1611 г. трактат поражает широтой подхода при рассмотрении причин образования сложных форм снежинок, смелыми геометрическими обобщениями, остроумием, глубиной и дальновидностью рассматриваемых вопросов.

В 1669 г. датский анатом и геолог Николас Стено (1638 – 1686 гг.) опубликовал книгу «О твердом, естественно содержащемся в твердом», в которой он приводит свои соображения о многообразии форм кристаллов кварца. Стенон нашел у них общее свойство – сохранение величин гранных углов для кристаллов кварца, поэтому с именем Стенона связано открытие основного закона геометрической кристаллографии – закона постоянства углов. Большое значение Стенон придавал вопросам происхождения твердых тел, форме кристаллов, обращал внимание на послойный рост кристаллов, рассматривал элементы симметрии, описывал способность кристаллов раскалываться по определенным направлениям (спайность).

Датский ученый, врач, анатом, физик, математик Эразм Бартолин (1625 – 1698 гг.) описал 17 опытов с кристаллами кальцита, в ко-

торых исследуются «чудесное и необычайное явление» – двупреломление света в кальците и ромбоэдрическая форма кристаллов, спайность, явление трибоэлектричества, твердость, растворимость в жидкостях, определение двугранных углов. Позже Христиан Гюйгенс (1629 – 1695 гг.) подтвердил правильность открытий Бартолина и сам открыл двупреломление света в кварце.

1669 г. является годом основания кристаллографии как науки, в этом году на страницах трудов Стенона зародилась генетическая и геометрическая кристаллография, на страницах трудов Бартолина – физическая кристаллография и кристаллооптика.

Термин «кристаллография» впервые ввел в 1719 г. швейцарский ученый М. А. Капеллер (1685 – 1769 гг.). Однако слово «кристаллография» Капеллер применяет лишь для описания горного хрусталя (crystallos).

В 1749 г. выходит в свет диссертация русского ученого М. В. Ломоносова (1711 – 1756 гг.) «О рождении и природе селитры», в которой он излагает принципы плотнейшей упаковки кристаллов, объясняет закон постоянства углов, пытается установить связь между морфологией кристаллов и их структурой.

В 1774 г. немецкий минералог и геолог А. Г. Вернер (1749 – 1817) в своей книге «О внешних признаках ископаемых тел» предложил классифицировать минералы по внешним признакам (окраске, излому, цвету черты, прозрачности, твердости, побежалости, весу, запаху, вкусу и др.); объяснил ряд свойств особенностями роста кристаллов; также описал некоторые простые формы кристаллов. Позже ученик Вернера Х. С. Вейс (1780 – 1856 гг.) сформулировал правило вывода вторичных граней из первичных путем притупления ребер, открыв закон зон, который лежит в основе зональной кристаллографии, и тем самым положил начало развитию данного направления.

Первым предпринял попытку оформить кристаллографию в виде самостоятельной науки французский ученый Ж. Б. Ромэ-де-Лиль (1736 – 1790 гг.). Он обратил внимание на важность закона постоянства углов, доказал его множеством измерений, определил место гониометрии при исследовании кристаллографических форм, описал кристаллографические формы горного хрусталя, определил объекты изучения кристаллографии.

Французский ученый Р. Ж. Гаюи (1743 – 1822 гг.) разработал теорию структуры кристаллов. Гаюи ввел систему символов для обозначения кристаллических форм.

В 1830 г. немецкий минералог И. Гессель (1796 – 1872 гг.) в статье «Кристалл» описал многогранники, распределил их в зависимости от комплексов элементов симметрии по 32 группам и четырем категориям.

В 1848 г. французский инженер-физик, ботаник Огюст Браве (1811 – 1863 гг.) ввел понятие «пространственная решетка», установил 14 типов элементарных ячеек (Браве), привел неполный вывод 32 групп симметрии для конечных фигур.

В 1867 г. русский ученый, академик, профессор Петербургского артиллерийского училища А. В. Гадолин (1828 – 1892 гг.) дал четкий вывод 32 кристаллографических групп.

Основоположником структурной кристаллографии является великий русский кристаллограф, минералог, горный инженер Е. С. Федоров (1853 – 1919 гг.). Первая его книга «Начала учения о фигурах» была закончена в 1879 г., а опубликована в 1885 г. В ней приведена классификация многогранников, дан вывод всех видов симметрии для конечных фигур и вывод знаменитых федоровских параллелоэдров – многогранников, нацело заполняющих пространство при условии их равенства, параллельной ориентации и смежности по целым граням. Тогда в кристаллографии преобладало описательное направление, причем рассматривалась в основном лишь внешняя форма кристаллов. В 1889 г. Е. С. Федоров изобрел окружной гониометр для измерения кристаллов.

В 1890 г. Е. С. Федоров и немецкий математик Артур Шёнфлис (1853 – 1928 гг.) предложили 230 способов размещения материальных частиц, то есть выводят 230 пространственных групп симметрии.

В 1895 г. немецкий физик Вильгельм Конрад Рентген (1845 – 1923 гг.) открыл излучение, названное им X-лучи (с длиной волны λ 10^{-5} – 10^2 нм), что было весьма важным для дальнейшего развития кристаллографии.

В 1912 г. немецкий физик Макс фон Лауэ (1879 – 1960 гг.) открыл явление дифракции рентгеновских лучей. В 1913 г. английский ученый Уильям Брэгг (1862 – 1942 гг.) и русский ученый Георгий Вульф (1863 – 1925 гг.) разработали метод исследования кристаллов –

метод рентгеноструктурного анализа. Открытие рентгеновских методов исследования сильно повлияло на развитие кристаллографии.

Отцом современной кристаллофизики считается академик А. В. Шубников (1887 – 1970 гг.). Он ввел понятие о симметрии математических величин и тем самым по-новому подошел к формированию основных законов, устанавливающих связь симметрии кристаллов и явлений.

Большая заслуга в формировании российской и советской школы кристаллографов принадлежит советскому кристаллографу и геохимику, академику Н. В. Белову (1891 – 1982 гг.), создавшему фундаментальные труды по теории плотнейшей упаковки атомов в кристаллах, кристаллохимии силикатов. Им разработаны принципы «Второй главы кристаллохимии», им и его учениками расшифрованы структуры более 200 силикатов, германатов, боратов.

Быстрое развитие техники обусловило возникновение потребности в большом количестве различных кристаллов: для обработки сверхтвердых материалов требуется алмаз, для изготовления полупроводников – сверхчистый германий, лазерных установок – рубин, в микроэлектронике нужны тонкие высокочистые кристаллы.

Современная кристаллография – это самостоятельная наука, занимающая почетное место среди других родственных наук.

Курс кристаллографии включает в себя три основных раздела:

- *Геометрическую кристаллографию*, изучающую общие закономерности построения кристаллических веществ и образуемых ими при благоприятных условиях роста геометрически правильных многогранников – кристаллов, симметрию и систематику кристаллов;
- *Кристаллохимию*, изучающую связь между структурами и химическими свойствами кристаллического вещества, а также описание структур кристаллов отдельных химических веществ;
- *Физическую кристаллографию*, занимающуюся изучением физических свойств кристаллических веществ.

Кроме вышеперечисленных разделов в курсе кристаллографии также рассматривают кристаллогенезис – теорию образования кристаллов.

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О КРИСТАЛЛАХ

Кристаллами называют твердые тела, образованные в виде геометрически правильных многогранников.

Элементы ограничения кристаллов:

- грани (плоскости);
- ребра (линии пересечения граней);
- вершины (точки пересечения ребер).

подавляющее большинство твердых веществ являются кристаллическими. Металлы и сплавы, горные породы, слагающие земную кору, состоят из отдельных кристаллов. Основные свойства кристаллического вещества определяются его строением.

1.1. Пространственная решетка, особенности её строения

Размеры кристаллов весьма разнообразны – от микроскопически мелких до очень крупных и даже гигантских. Геометрически правильная форма кристалла обусловлена его внутренним строением. Исследования кристаллических веществ при помощи рентгеновских лучей показывают, что элементарные частицы (молекулы, атомы, ионы) любого кристаллического вещества закономерно располагаются в пространстве. Во всех кристаллических структурах можно выделить множество одинаковых атомов, расположенных наподобие узлов *пространственной решётки*. Чтобы представить такую решётку, необходимо мысленно заполнить всё пространство множеством равных параллелепипедов, параллельно ориентированных и смежных по целым граням. Наглядный пример – кубики или кирпичики, плотно приложенные друг к другу.

На рис. 1.1 показано строение пространственной решетки.

Если обозначить точку, в которой находится элементарная частица, как A_0 , тогда вторая подобная частица, расположенная на ближайшем возможном расстоянии A_0A_1 , будет находиться в точке A_1 (рис. 1.2). Следующая частица A_2 , лежащая на той же прямой, будет отстоять на расстоянии A_1A_2 , равном расстоянию A_0A_1 , и далее все точки на этом же направлении будут располагаться на одинаковых

расстояниях, равных указанным отрезкам. Так получается *ряд пространственной решетки*, образуемой совокупностью точек и узлов, лежащих на равных расстояниях вдоль прямой.

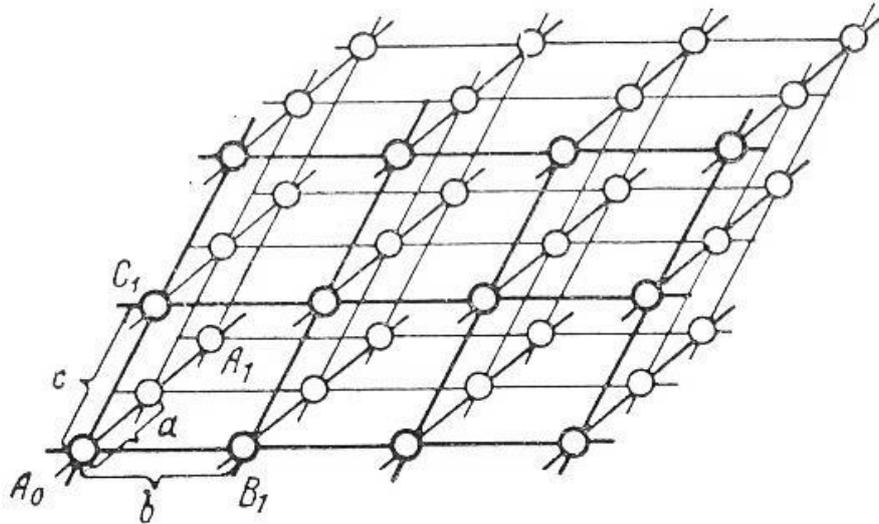


Рис. 1.1. Пространственная решетка кристалла [12, с. 9]

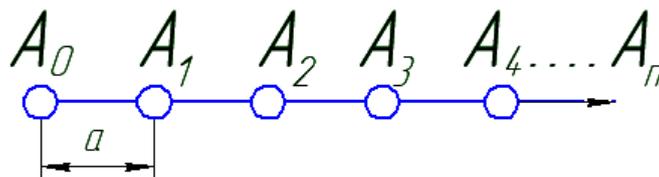


Рис. 1.2. Ряд пространственной решетки

На рис. 1.3 приведены плоская сетка пространственной решетки и элементарная ячейка.

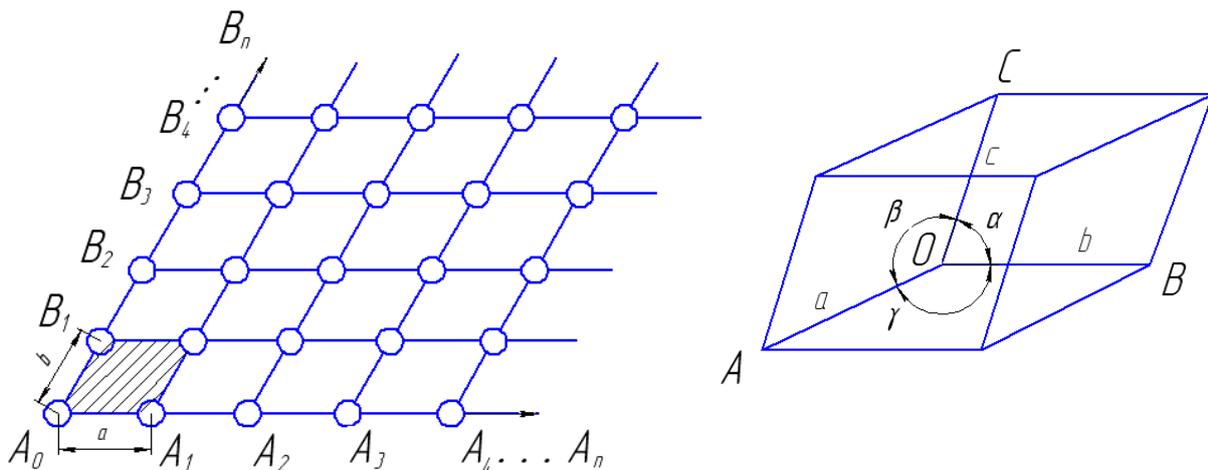


Рис. 1.3. Плоская сетка пространственной решетки и элементарная ячейка

Пространственная решетка представляет собой систему точек, расположенных в вершинах равных, параллельно ориентированных и смежных по целым граням, параллелепипедов без промежутков, заполняющих пространство.

Элементарные параллелепипеды, совокупность которых образует пространственную решетку кристалла, называются её элементарными ячейками.

Для построения элементарной ячейки решетки кристалла необходимо иметь шесть постоянных: три угла между направлениями, принимаемыми за основные оси (α, β, γ), и три отрезка (a, b, c) расстояний между узлами вдоль этих осей, иначе называемые параметрами (периодами) ячейки.

На рис. 1.4 представлены основные типы кристаллических решеток [11, с. 23].

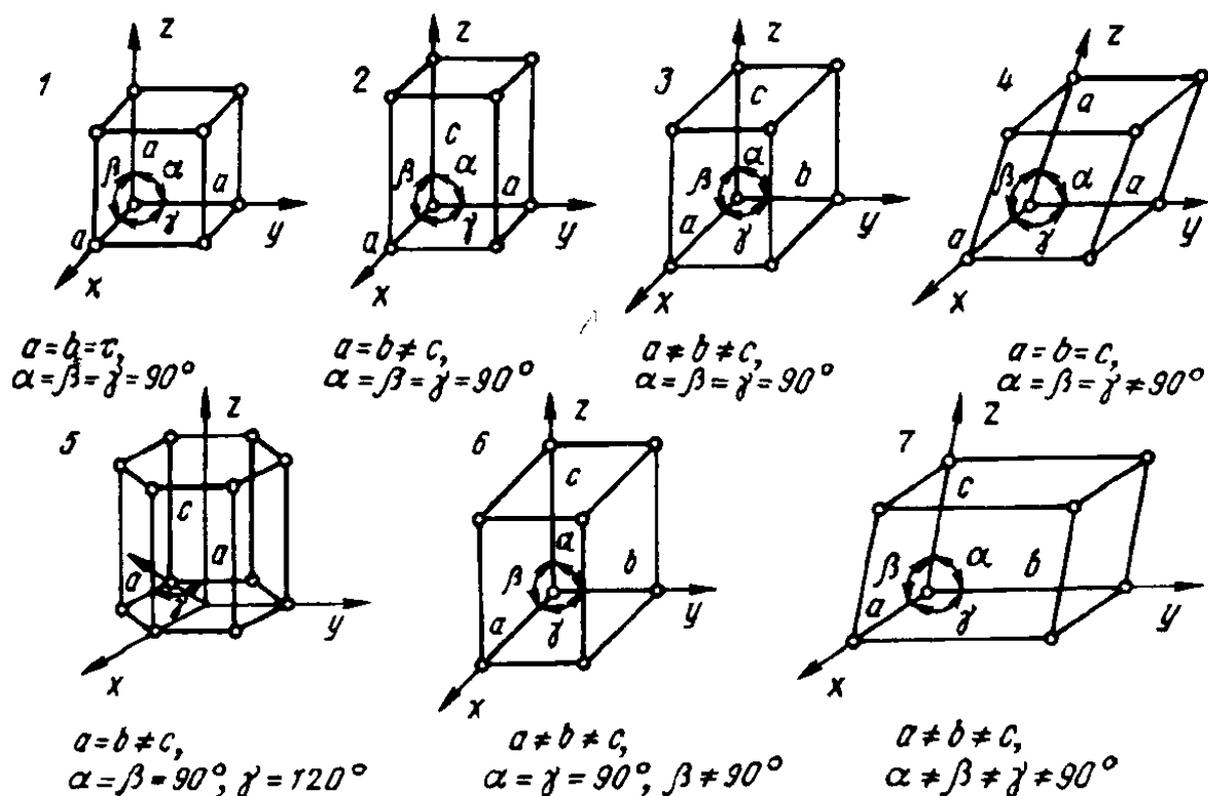


Рис. 1.4. Основные типы кристаллических решеток: 1 – кубическая; 2 – тетрагональная; 3 – ромбическая; 4 – ромбоэдрическая; 5 – гексагональная; 6 – моноклинная; 7 – триклинная

Характеристики основных кристаллических систем приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика кристаллической системы

Система	Ребра	Углы
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

1.2. Основные свойства кристаллических веществ

Внутреннее строение кристаллов обуславливает ряд характерных свойств в кристаллических веществах. Важнейшие из них: однородность, анизотропность, способность самоограняться (способность к росту в виде правильных многогранников), определенные физические константы, связанные с разрушением кристаллической решетки (например, определенные постоянные температуры плавления).

Однородность означает, что свойства кристалла (цвет, удельный вес, твердость, теплопроводность, электропроводность и др.) одинаковы во всех его точках. Следует иметь в виду, что в кристалле могут встречаться атомы разных элементов по свойствам, отличающимся друг от друга. Поэтому в кристаллографии принято считать, что кристалл можно считать однородным, если для его любой точки, взятой внутри кристалла, имеется совершенно аналогичная по свойствам точка, отстоящая от первой на расстоянии, не превышающем 50 Å.

Следует отметить, что реальные кристаллические вещества очень часто содержат постоянные примеси и включения, искажающие их кристаллические решетки, поэтому абсолютной однородности в реальных кристаллах часто не бывает.

Анизотропность кристаллов проявляется в неравнозначности физических свойств в различных направлениях. У веществ, характеризующихся изотропностью, физические свойства по всем направлениям проявляются одинаково. Аморфные тела, как правило, изотроп-

ны; большинство же кристаллических веществ отличаются анизотропностью.

В некоторых кристаллических веществах те или иные свойства проявляются изотропно. Так, при исследовании механических свойств (например, прочности и твердости) анизотропность, как правило, обнаруживается во всех кристаллах, тогда как физические свойства (электрические, оптические, тепловые) могут иметь некоторые особенности, хотя в общем анизотропность наблюдается. Например, кристаллы кубической сингонии оптически изотропны, т. е. свет в них распространяется по разным направлениям с одной и той же скоростью.

Способность самоограняться заключается в способности кристаллических веществ образовывать правильные многогранники, т. е. это свойство кристаллов образовывать грани при свободном росте в соответствующей среде. Так, например, если изменить форму кристалла каменной соли (NaCl) и поместить его в пересыщенный раствор, то через некоторое время данный кристалл примет форму куба.

Необходимо отметить, что способность самоограняться характерна только для кристаллических веществ.

Постоянная точка плавления характерна для кристаллических веществ. Температура, при которой начинается плавление, называется температурой плавления.

Если изобразить кривую нагревания аморфного и кристаллического тел, то для аморфного вещества данная кривая нагревания имеет плавный характер, для кристаллического – ломаный характер, где горизонтальный участок соответствует температуре плавления (рис. 1.5).

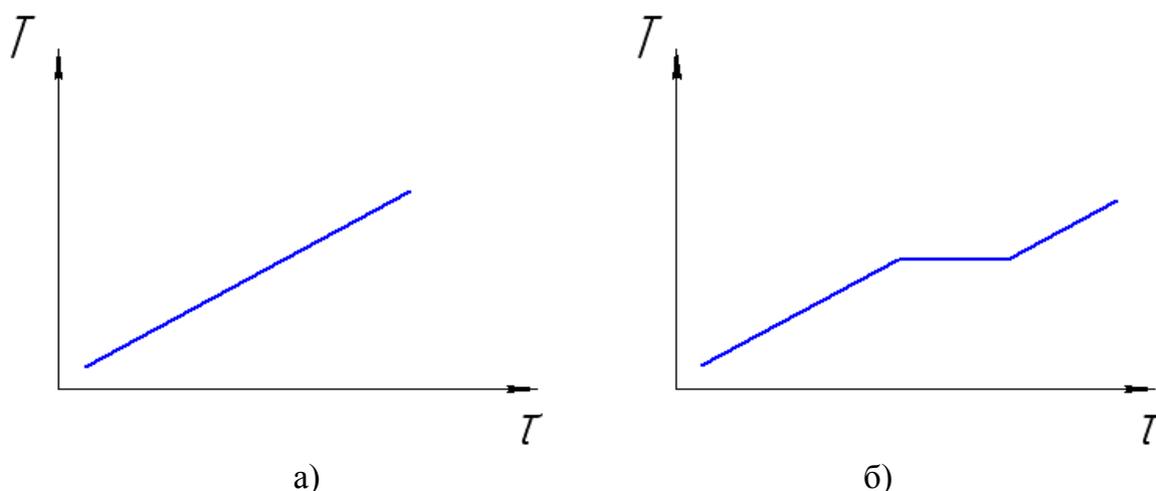


Рис. 1.5. Кривые нагревания аморфного (а) и кристаллического (б) тел

1.3. Пути образования кристаллов

Как известно, кристаллы могут образовываться как из жидких, так и газообразных и твердых фаз:

- кристаллизация из расплавов;
- кристаллизация из растворов;
- кристаллизация из газообразного состояния (возгонка);
- кристаллизация из твердого состояния.

Кристаллизация из расплавов происходит при охлаждении до точки его затвердевания. Этот метод широко применяют в промышленности. Примером кристаллизации из расплавов в природе служат огромные массивы горных пород, которые образовались в результате застывания магмы.

Кристаллизация из растворов характеризуется тем, что растворитель отдает избыток растворенного в нем вещества. Такой вид кристаллизации достаточно часто наблюдается в природе. Примером может служить образование мощных отложений солей на дне озер.

Выпадение кристаллов возможно только из пересыщенных растворов, этого можно добиться следующим образом:

- испарением или выпариванием растворителя;
- введением в растворы веществ, которые понижают растворимость получаемых кристаллов;
- изменением температуры;
- изменением давления.

В природе процессы кристаллизации из растворов широко распространены. Наглядный пример – мощные залежи каменной соли. Искусственную кристаллизацию применяют на химических предприятиях и проводят в исследовательских лабораториях.

В большинстве случаев растворимость веществ падает с понижением температуры, например у медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Растворимость таких веществ характеризуется положительным температурным коэффициентом растворимости.

У веществ с отрицательным температурным коэффициентом растворимости с повышением температуры растворимость снижается.

Кроме вышперечисленных веществ существуют вещества, у которых температурный коэффициент растворимости близок к нулю. Поэтому при выращивании монокристаллов метод изменения температуры для таких веществ неприемлем.

При кристаллизации из газообразного состояния (возгонка) кристаллы образуются непосредственно из пара и газа, минуя жидкую форму. Такой способ кристаллизации вызван либо резким снижением температуры, либо резким повышением давления. Именно из паров возникают снежинки и морозные узоры на стеклах. Возникновение природных кристаллов серы и других веществ, связанных с газообразными выделениями вулканического происхождения, происходит так же возгонкой.

В промышленности методом возгонки получают кристаллический магний, корунд (SiC), йод, нафталин и другие вещества.

Возможна **кристаллизация из твердого состояния**. Примером служат закристаллизованные стекла. В результате продолжительного нагревания и некоторых степеней деформации возможны более крупнокристаллические и даже монокристаллические образования.

В природе такие явления могут происходить на границе двух пород. Именно под давлением и при высокой температуре известняк переходит в мрамор, т. е. в более крупнозернистую породу.

С явлением кристаллизации связаны такие процессы, при которых происходит замещение одних кристаллов горной породы другими. При этом растворение старых кристаллов и образование новых происходит почти одновременно, так что порода сохраняет свое твердое состояние. Это явление называется *метасоматозом*.

1.4. Явления, сопровождающие кристаллизацию

Одним из основных условий зарождения и роста кристаллов является пересыщение растворов, другим условием – переохлаждение. Зарождение кристаллов может быть самопроизвольным или вынужденным.

Во втором случае необходима затравка, т. е. введение мельчайших кристалликов кристаллизующего вещества. Также возможно введение других по строению близких к нему частиц твердых веществ.

На зарождение кристалликов влияют и следующие факторы [12, с. 99]:

- а) характер стенок сосуда (геометрическая форма, наличие неровностей – трещинок, каналов), в котором происходит кристаллизация;
- б) электрические и магнитные поля, способствующие кристаллизации;

в) ионизирующее излучение (γ -излучение радия), приводящее к увеличению числа центров кристаллизации;

г) ультразвук, значительно ускоряющий процесс кристаллизации;

д) число предшествующих опыту операций – «обработок».

Под обработкой понимается использование ранее выращенных из раствора кристаллов, которые растворяют в новой порции растворителя, а затем из полученного раствора вновь выращивают кристаллы и т. д. Скорость зарождения кристаллов снижается при увеличении числа предшествующих операций.

Наблюдая рост кристаллов, можно выявить ряд характерных явлений. В первую очередь следует отметить, что наблюдается передвижение граней растущих кристаллов по направлению от центра кристаллизации. Кристаллы растут за счет отложения новых слоев веществ. В результате этого каждая грань растущего кристалла перемещается параллельно самой себе в направлении нормали (перпендикуляра), проведенной к грани из точки зарождения.

Величина нормального к её плоскости отрезка, на который данная грань передвигается в единицу времени, называется *скоростью нарастания некоторой грани*.

Вследствие движения граней параллельно самим себе *углы между двумя любыми гранями растущего кристалла остаются постоянными* (закон постоянства двухгранных углов).

Следовательно, скорость роста различных граней неодинаковая, нередко некоторые грани кристалла увеличиваются в размерах, другие же постепенно уменьшаются и в конце концов исчезают. На рис. 1.6 приведена схема образования вершин и ребер кристалла.

Согласно О. Браве, на кристаллах преобладают грани, соответствующие плоским сеткам с наибольшей ретикулярной (сетчатой) плоскостью. Именно эти грани чаще всего обладают наименьшей скоростью роста, что обычно способствует увеличению их поверхности, их разрастанию.

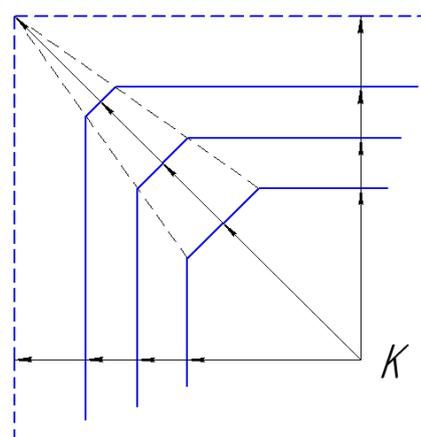


Рис. 1.6. Схема образования вершин и ребер кристалла

Нередко при росте кристалла состав окружающего его раствора существенно изменяется, поэтому кристалл приобретает зональное строение. Нарастающие новые слои образуют так называемые *зоны роста*, порой отличающиеся друг от друга окраской, прозрачностью, наличием включений. Зональная структура свойственна дымчатому кварцу (SiO_2).

Кроме того, каждая грань растущего кристалла, перемещаясь параллельно самой себе и изменяясь в размерах, образует внутри кристалла как бы особую пирамиду – *пирамиду роста*. Основанием такой пирамиды служит сама грань, а вершиной этой пирамиды является начальный центр кристаллизации. Как и зоны роста, пирамиды роста граней отличаются друг от друга по физическим свойствам. Практически никогда не бывает идеально однородных кристаллов.

Кристаллы, образующиеся в процессе затвердевания металла, могут иметь различную форму в зависимости от скорости охлаждения, характера и количества примесей. Нередко в процессе кристаллизации образуются разветвленные (древовидные) кристаллы, получившие название дендритов (рис. 1.7).

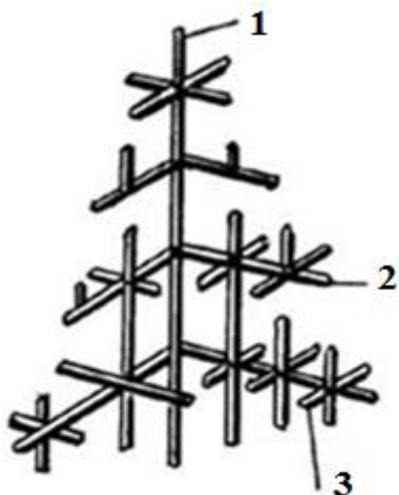


Рис. 1.7. Дендритный кристалл цифры у осей – соответственно оси первого, второго и третьего порядков

При образовании кристаллов их развитие идет в основном в направлении, перпендикулярном к плоскостям с максимальной плотностью упаковки атомов. Это приводит к тому, что первоначально образуются длинные ветви. Эти ветви называют осями первого порядка. Одновременно с удлинением осей первого порядка на их ребрах зарождаются и растут перпендикулярные к ним такие же ветви второго порядка. В свою очередь, на осях второго порядка зарождаются и растут оси третьего порядка и т. д. В конечном счете образуются кристаллы в форме дендритов. Кристалл в процессе роста

напоминает дерево в среде жидкого металла. Если обеспечить слив металла, не закристаллизовавшегося к данному моменту времени, то можно получить дендрит в чистом виде – иллюстрацию для изучения дендритного роста кристаллов (дендрит Чернова). Наслаивание ме-

талла на образовавшиеся оси первого, второго и так далее порядков при последующей кристаллизации приводит к заполнению всего междендритного пространства и образованию сплошного кристалла.

В условиях, близких к равновесию, образуются правильно ограниченные кристаллы. Они растут медленно, поверхность их гладкая, хотя и содержит необходимые для застройки граней ступеньки. С увеличением степени переохлаждения межфазная поверхность становится неровной, на поверхности металла, как правило, появляется множество ячеек, средняя часть которых несколько выдвигается в расплав. Появление ячеистой структуры связывают с присутствием в расплаве примесей и их перераспределением.

В процессе кристаллизации металлов при наличии постоянного теплоотвода от поверхности в первую очередь кристаллизуются наиболее чистые по содержанию примесей участки жидкого металла, а наиболее загрязненные примесями объемы жидкого металла оттесняются и затвердевают в последнюю очередь.

Дендритный рост кристаллов объясняется следующим образом. Наиболее стабильным кристаллом, например металла с ГЦК решеткой, является кристалл, образованный наиболее плотно упакованными плоскостями (111). Такой кристалл имеет форму октаэдра (рис. 1.8).

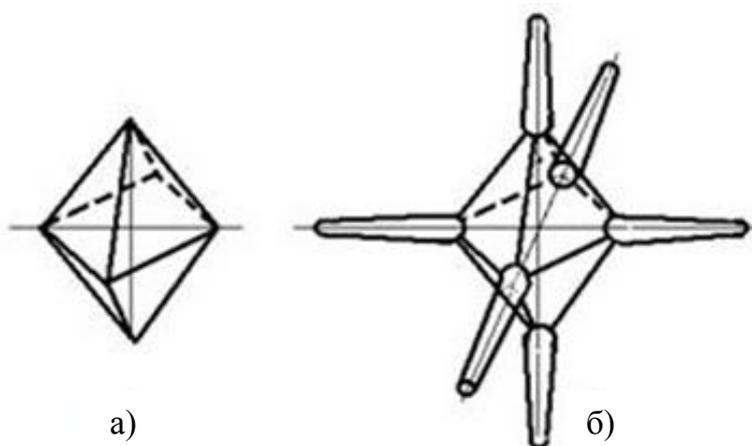


Рис. 1.8. Начальные этапы дендритного роста кристаллов: а – рост совершенного ограниченного кристалла в виде октаэдра; б – образование отростков (дендритных осей первого порядка)

Именно грани октаэдра обладают минимальной свободной энергией. Вершины октаэдра, как правило, обладают значительным коли-

чеством дефектов кристаллического строения, повышенной свободной энергией. В связи с этим уже на ранних этапах роста кристалл в форме октаэдра отбрасывает шесть отростков в трех взаимно перпендикулярных направлениях, которые превращаются в оси первого порядка. Ответвления от этих осей образуют оси второго, третьего и так далее порядков.

Ускоренный рост выступающих участков дендрита объясняют несколькими причинами:

а) особенностями упаковки атомов и преимущественным расположением выходов дефектов кристаллического строения на поверхности этих участков;

б) тем, что выступающие участки кристалла соприкасаются с большим объемом жидкости, приходящейся на единицу их поверхности. При этом оказывается, что данные участки растущего кристалла соприкасаются с более охлажденным металлом по сравнению с металлом около боковых поверхностей, в связи с чем кристаллизация является более выгодной у острия;

в) влияние примесей. Накапливаясь в жидком металле, примесь тормозит рост вогнутых частей кристалла. Тогда как рост острых выступов, соприкасающихся с расплавом исходного состава, не задерживается.

Контрольные вопросы

1. Что изучает кристаллография?
2. Что такое кристалл? Назовите элементы ограничения кристаллов.
3. Каковы особенности строения пространственной решетки?
4. Каковы основные типы кристаллических решеток?
5. Пути образования кристаллов.
6. Что влияет на зарождение кристалла?
7. Что понимают под скоростью нарастания некоторой грани?
8. Что такое зона роста и пирамида роста?
9. На примере металла с гранецентрированной кубической решеткой поясните механизм образования дендритных кристаллов.

Глава 2. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Геометрическая кристаллография изучает закон симметрии кристаллов, различные формы кристаллических веществ, сочетания различных форм и т. п.

2.1. Законы кристаллографии

Закон постоянства граничных углов. Закон был открыт Стено (1638 – 1687 гг.), Ломоносовым (1711 – 1765 гг.), Роме-де-Лилем (1736 – 1790 гг.) независимо друг от друга.

Первый закон геометрической кристаллографии гласит, что у различных кристаллов одного и того же вещества вне зависимости от размеров и формы отдельных граней величина двугранных углов между соответствующими гранями при данных условиях является постоянной [12, с. 13].

На рис. 2.1 показаны различные кристаллы кварца, по внешнему виду они не похожи один на другой, но у всех этих кристаллов углы между соответствующими гранями a и b , b и c одинаковы, поэтому можно говорить о том, что они принадлежат к одному и тому же минеральному виду.

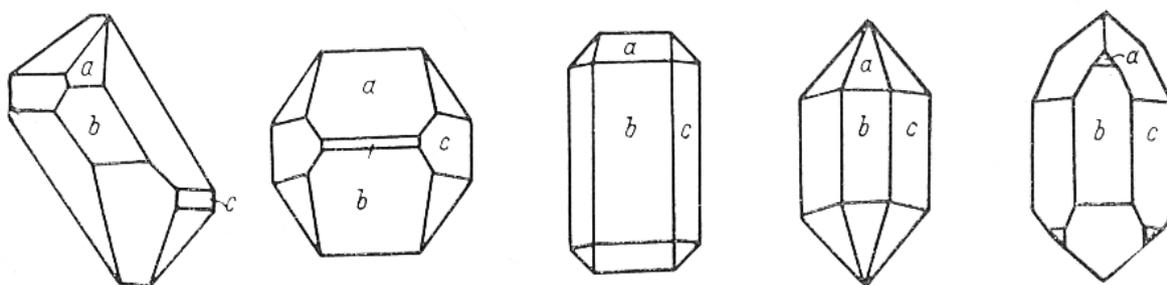


Рис. 2.1. Различные кристаллы кварца, иллюстрирующие закон Стено [12, с. 13]

Закон постоянства двугранных углов применим только к одним и тем же полиморфным (аллотропным) модификациям вещества. Значения двугранных углов в кристаллах различных модификаций отличаются.

Для измерения углов между гранями служат угломерные инструменты, называемые гониометрами.

Закон рациональных двойных отношений, или закон целых чисел (закон Аюи).

Вторым основным законом геометрической кристаллографии является закон рациональных отношений, выведенный в 1810 г. французским ученым Рене Аюи (1743 – 1822 гг.).

Согласно закону Аюи: двойные отношения параметров, отсекаемых любыми двумя гранями кристалла на трех пересекающихся его ребрах, равны отношениям целых и сравнительно малых чисел [8, с. 130].

Учитывая данный закон, можно определить положение любой грани внутри кристалла в пространстве. С этой целью внутри кристалла необходимо провести кристаллографические оси, пересекающиеся в центре. При наличии элементов симметрии кристаллографические оси совпадают с направлением осей симметрии или нормальными к плоскостям симметрии. При их отсутствии кристаллографические оси совмещают с направлениями ребер кристалла.

Математически положение грани кристалла определяется величинами отрезков, отсекающих грань на кристаллографических плоскостях. Благодаря решетчатому строению кристаллов узлы решетки располагаются через одинаковые промежутки на ребрах кристалла. На рис. 2.2 показаны три кристаллографические оси (OI, OII, OIII). Предположим, что данные оси проведены через три ребра кристалла. В этом случае параметрами грани $k_1m_1n_1$ будут Ok_1, Om_1, On_1 , для грани $k_1m_2n_3 - Ok_1, Om_2, On_3$, а для грани $k_2m_3n_2 - Ok_2, Om_3, On_2$.

Если обозначить единичный промежуток (параметр) на оси I – a , на оси II – b и на оси III – c , тогда положение грани $k_1m_1n_1$ может быть описано следующим образом: $Ok_1 = ra, Om_1 = sb, On_1 = tc$, где r, s, t – целые числа, соответствующие количеству промежутков между узлами кристаллической решетки. При этом $r = 1, s = 1, t = 1$.

Для грани $k_2m_3n_2$: $Ok_2 = ua, Om_3 = vb, On_2 = wc$, тогда $u = 2, v = 3, w = 2$.

Двойные соотношения параметров выглядят следующим образом:

$$\frac{ua}{ra} : \frac{vb}{sb} : \frac{wc}{tc} = \frac{u}{r} : \frac{v}{s} : \frac{w}{t}.$$

Тогда при подстановке числовых значений отношение примет вид

$$\frac{2}{1} : \frac{3}{1} : \frac{2}{1} = 2 : 3 : 2,$$

т. е. действительно получаются целые числа.

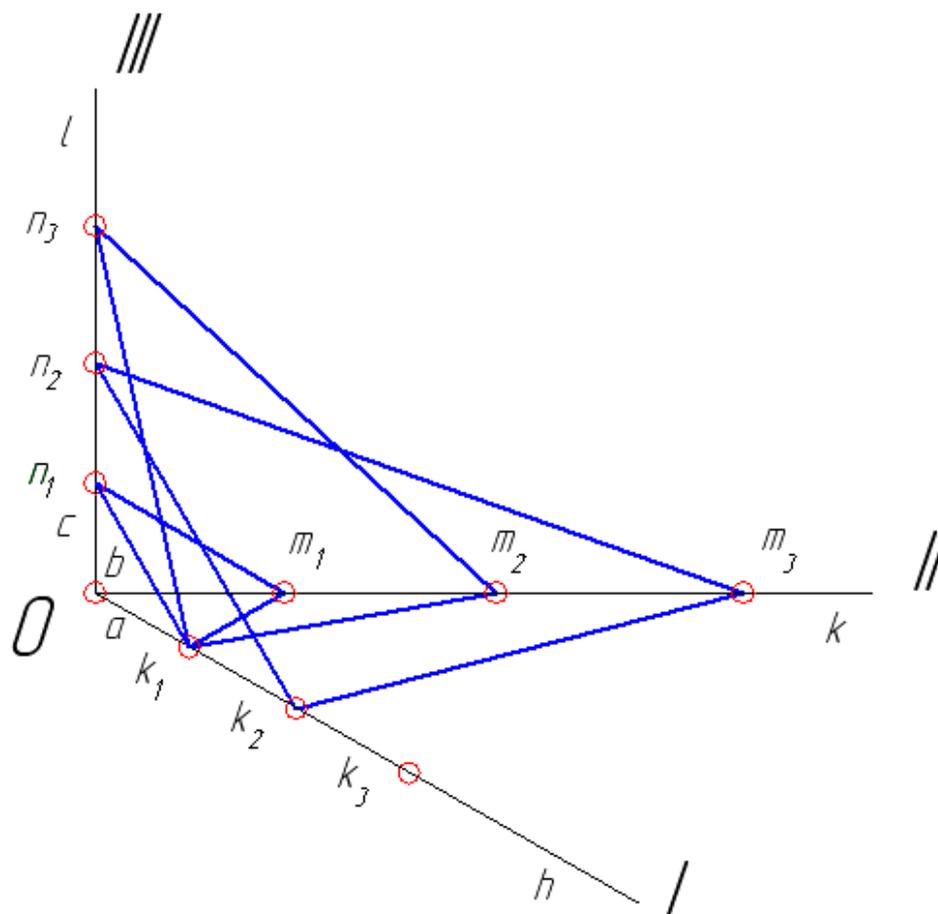


Рис. 2.2. Параметры граней и кристаллические оси [12, с. 14]

В кристаллографии принято пользоваться обратным отношением параметров грани, выбираемой за единичную грань, к параметру определяемой грани. Другими словами, величину отрезка, отсекаемого единичной гранью, делят на величину отрезка, отсекаемого определенной гранью. Получаемые при этом данные называются индексами граней и обозначаются символами hkl (индексами Миллера). Величина h характеризует индекс по оси I, k – по оси II, l – по оси III.

Закон рациональных отношений параметров иначе формулируется так: индексы граней кристаллов всегда выражаются целыми числами.

2.2. Симметрия кристаллов

Симметрия в переводе с греческого языка означает соразмерность. Под симметричной фигурой принято понимать фигуру, состоящую из закономерно повторяющихся частей, т. е. симметричная фигура состоит из равных, одинаковых частей.

Все кристаллические вещества имеют прерывно равномерное строение, поэтому следует ожидать проявления в них симметрии.

Следовательно, под симметрией понимается свойство тел или геометрических фигур совмещать отдельные части друг с другом при некоторых симметрических преобразованиях.

2.2.1. Элементы симметрии

Симметричность любой фигуры, включая многогранник, выявляется при помощи элементов симметрии.

Под элементами симметрии понимают вспомогательные геометрические образы (точки, прямые, плоскости), при помощи которых выявляется симметричность фигуры или многогранника.

В кристаллических многогранниках встречаются простые элементы симметрии (центр симметрии (центр инверсии), плоскость симметрии, поворотная ось), а также сложный элемент симметрии (инверсионная ось). Для обозначения элементов симметрии используются две системы обозначений: международная символика, принятая Интернациональным союзом кристаллографов, и сохраняется старая символика, основанная на формулах симметрии.

Центром инверсии называется точка, находящаяся внутри фигуры (многогранника) и характеризующаяся тем, что любая прямая, проведенная через эту точку на равных расстояниях в обе стороны от нее, встретит одинаковые точки фигуры.

Для определения центра инверсии моделей кристаллов необходимо положить модель какой-нибудь гранью на стол. Центр инверсии имеется, если во всех случаях вверху оказывается грань, параллельная и равная первой. В случае, если же вверху окажется вершина или ребро, или грань, параллельная, но не равная первой, то центра инверсии у кристалла не существует.

Следовательно, центр инверсии представляет собой как бы зеркальную точку.

Куб имеет центр инверсии (центр симметрии) в точке пересечения его пространственных диагоналей (рис. 2.3). Обозначается центр симметрии буквой C (старое обозначение) и \bar{I} (международное обозначение). Графически отмечается буквой C .

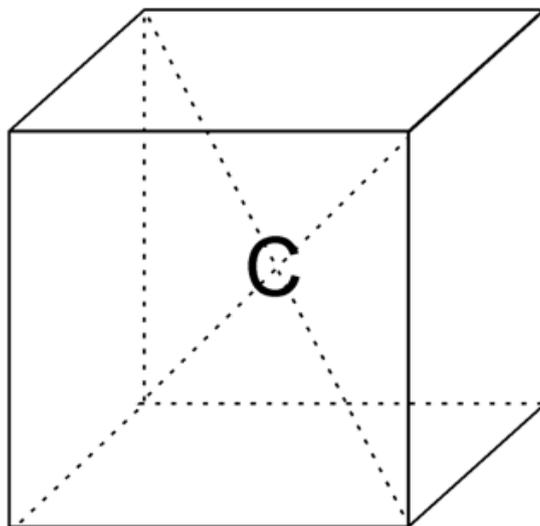


Рис. 2.3. Центр инверсии куба

Плоскостью симметрии называется воображаемая плоскость, делящая фигуру на две равные части, которые относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение.

Для определения плоскостей симметрии модель многогранника необходимо установить в определенное положение, чтобы не посчитать одну и ту же плоскость несколько раз. Плоскости симметрии проходят через середины граней ребер, а также вдоль ребер или через противоположные вершины.

Обозначается плоскость симметрии буквой P (старое) и m (международное). Графически плоскость симметрии изображается сплошной линией. У фигуры (многогранника) может быть одна или несколько плоскостей симметрии, пересекающихся друг с другом. В кубе имеется девять плоскостей симметрии (рис. 2.4).

Осью симметрии (поворотная ось) называется такая прямая линия, при повороте которой на 360° фигура (многогранник) совмещается сама с собой. Обозначения осей симметрии: старые – буквой L с цифровым индексом n – L_n (L_1, L_2, L_3, L_4, L_6) и международные – арабскими цифрами, соответствующими порядку оси (1, 2, 3, 4, 6).

В кристаллических многогранниках возможны оси симметрии второго – L_2 , третьего – L_3 , четвертого – L_4 и шестого – L_6 порядков, оси симметрии пятого и выше шестого порядков невозможны. На рис. 2.5 показаны оси симметрии куба.

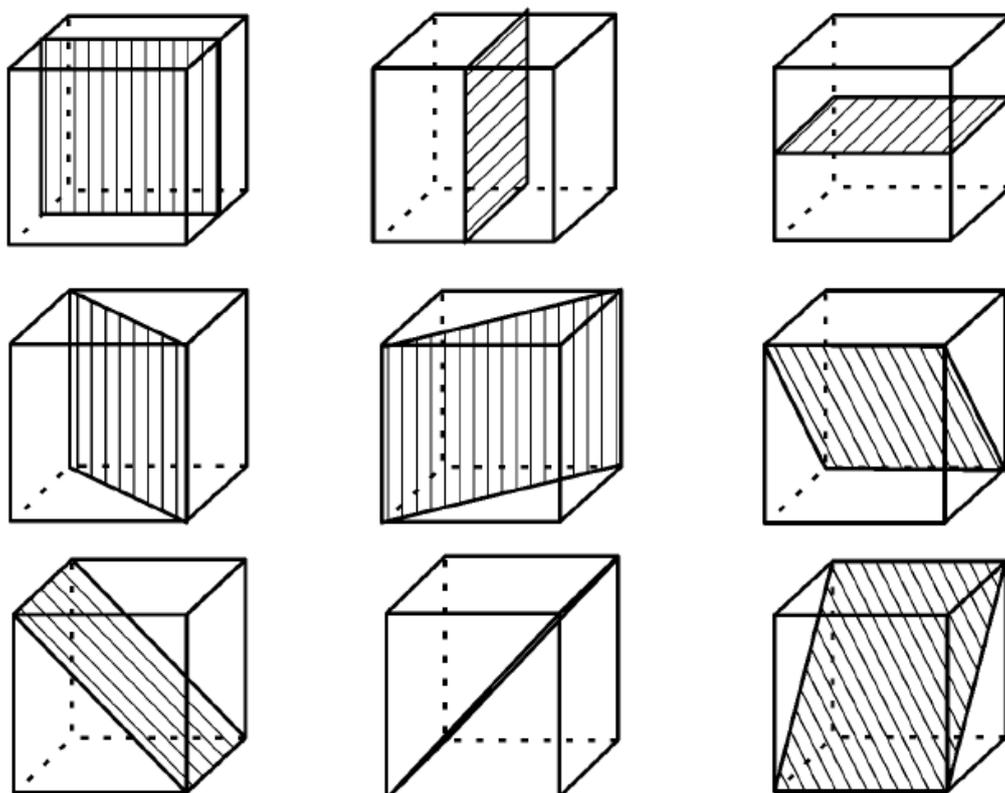


Рис. 2.4. Плоскости симметрии куба

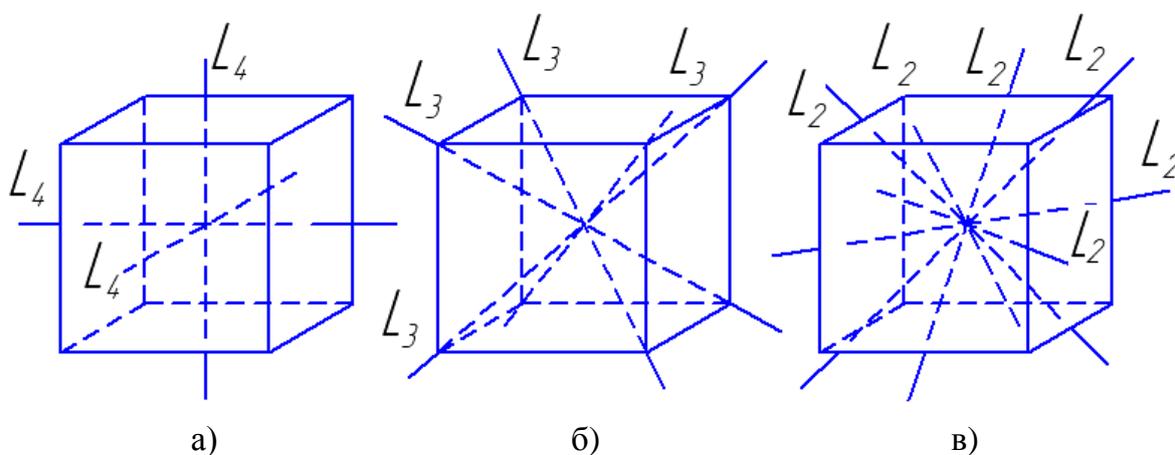


Рис. 2.5. Оси симметрии куба: а – три оси четвертого порядка ($3L_4$); б – четыре оси третьего порядка ($4L_3$); в – шесть осей второго порядка ($6L_2$)

Инверсионная ось – сложный элемент симметрии, позволяющий совмещать равные части фигуры путем двойной операции – поворота на определенный угол, задаваемый порядком оси, и отражения в точке на этой оси, как в центре симметрии. Обозначения инверсионной оси: старые L_{in} , и международные \bar{n} .

Пример: определение элементов симметрии куба.

В кубе имеется

- центр инверсии C (см. рис. 2.3);
- три оси четвертого порядка – $3L_4$ (см. рис. 2.5, а), проходящие через середины граней куба;
- четыре оси третьего порядка – $4L_3$ (см. рис. 2.5, б), проходящие через вершины куба;
- шесть осей второго порядка – $6L_2$ (см. рис. 2.5, в), проходящие через середины ребер куба;
- девять плоскостей симметрии (см. рис. 2.4).

Вышесказанное может быть выражено формулой: $3L_44L_36L_29PC$.

2.2.2. Понятие о сингониях

Совокупность всех элементов симметрии определяет вид симметрии. В кристаллографии по видам симметрии все кристаллы разделяются на 32 класса, которые, в свою очередь, разделяют на семь систем или сингоний, указанных выше. Сингонии делятся на три категории: низшую, среднюю и высшую (табл. 2).

Таблица 2

Категории и сингонии

Категория	Сингония
Низшая	Триклинная
	Моноклинная
	Ромбическая
Средняя	Тетрагональная
	Тригональная
	Гексагональная
Высшая	Кубическая

Вид симметрии зависит от внутреннего строения кристаллов. Внутреннее строение определяется формой элементарной ячейки и ее параметрами. Именно с этим связано название различных сингоний, например, триклинная сингония – три угла между ребрами этой элементарной ячейки косые, «клино» по-гречески – наклонять.

2.3. Формы кристаллов

Под формой кристаллов подразумевается совокупность всех его граней. По внешней форме или облику (габитусу) кристаллы весьма многообразны.

По характеру своего внешнего ограничения кристаллы разделяются на две группы:

- простые формы;
- сложные (комбинационные) формы.

Простыми формами называются такие многогранники, которые состоят из одинаковых граней, имеющих симметричное расположение. Примерами простых форм служат октаэдр, тетраэдр, куб.

Сложные (комбинационные) формы или *комбинации простых форм* представляют собой комбинацию в одном кристалле нескольких простых форм. В природе подавляющее большинство кристаллов представляет комбинацию простых форм.

2.3.1. Простые формы

Простые формы могут быть как закрытыми, т. е. замыкающими со всех сторон пространство, так и открытыми, не замыкающими целиком пространство.

В кристаллографии установлено, что число простых форм, входящих в различные кристаллографические комбинации, является строго ограниченным и равняется 47. Для их обозначения применяется терминология, в основу которой положены следующие слова:

моно – один
ди – два, дважды,
три – три, трёх, трижды,
тетра – четыре, четырех, четырежды
пента – пять, пятью,
гекса – шесть, шестью,
гепта – семь, семью,
окта – восемь, восемью,
дека – десять,
додека – двенадцать,
эдра – грань,
гония – угол,

пинакс – доска,
клино – наклоняю.

К открытым простым формам относятся:

моноэдр (рис. 2.6, а) – простая форма, состоящая из одной грани;

диэдр (рис. 2.6, б) – простая форма, состоящая из двух пересекающихся граней;

пинакоид (рис. 2.6, в) – простая форма, состоящая из двух параллельных граней;

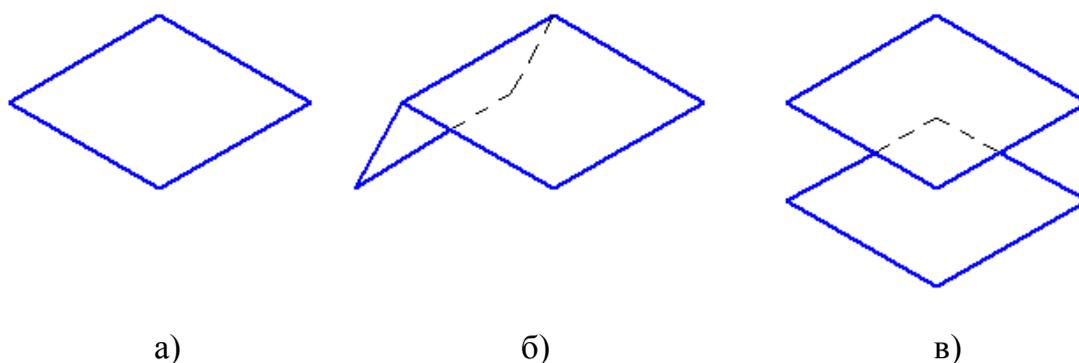


Рис. 2.6. Моноэдр (а), диэдр (б), пинакоид (в)

пирамиды – простые формы, состоящие из трех или большего числа граней, пересекающихся в одной точке (рис. 2.7). По форме поперечного сечения пирамиды называются: тригональная (рис. 2.7, а), тетрагональная (рис. 2.7, б), гексагональная (рис. 2.7, в) и т. д.;

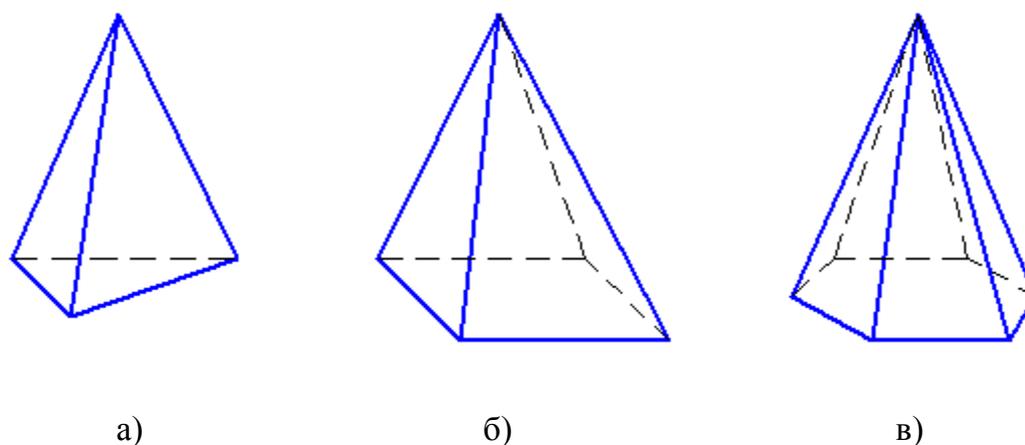
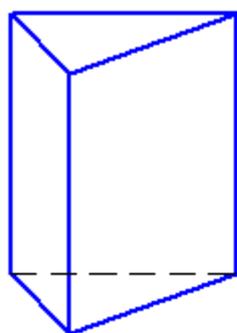


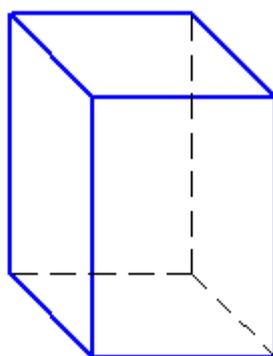
Рис. 2.7. Пирамиды

призмы – простые формы, состоящие из трех или большего числа граней, пересекающихся по параллельным ребрам (рис. 2.8). По форме поперечного сечения призмы называются: тригональная (рис. 2.8, а), тетрагональная (рис. 2.8, б), гексагональная (рис. 2.8, в) и т. д.;

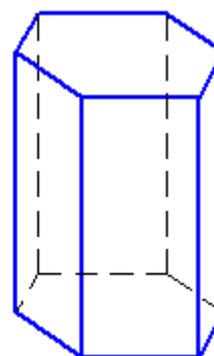
дипирамиды (рис. 2.9), представляющие собой две одинаковые пирамиды, сложенные своими основаниями. Названия дипирамид так же, как призм и пирамид зависят от формы их сечения: тригональная (рис. 2.9, а), тетрагональная (рис. 2.9, б), гексагональная (рис. 2.9, в) и т. д.



а)

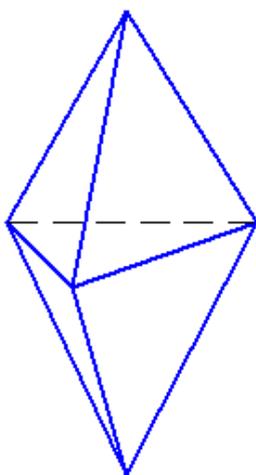


б)

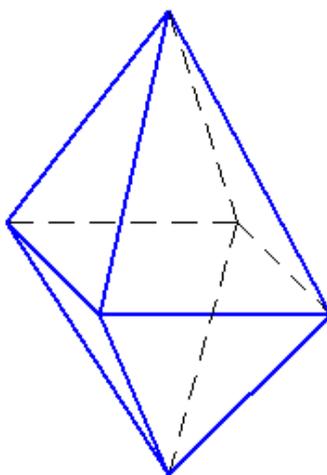


в)

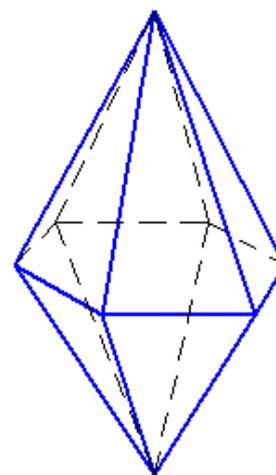
Рис. 2.8. Призмы



а)



б)



в)

Рис. 2.9. Дипирамиды

К закрытым простым формам относятся:

скеленоэдры (рис. 2.10, а) – простые формы, также сходны с дигипрамидами, с боковыми гранями в виде разносторонних треугольников (скелено – разносторонний);

трапециэдры (рис. 2.10, б) – простые формы, сходные с дигипрамидами, но с боковыми ребрами, не параллельными между собой;

ромбоэдр (рис. 2.11, а) – простая форма, грани которой имеют форму ромбов;

тетраэдры (рис. 2.11, б) – простые формы, состоящие из четырех треугольных непараллельных граней.

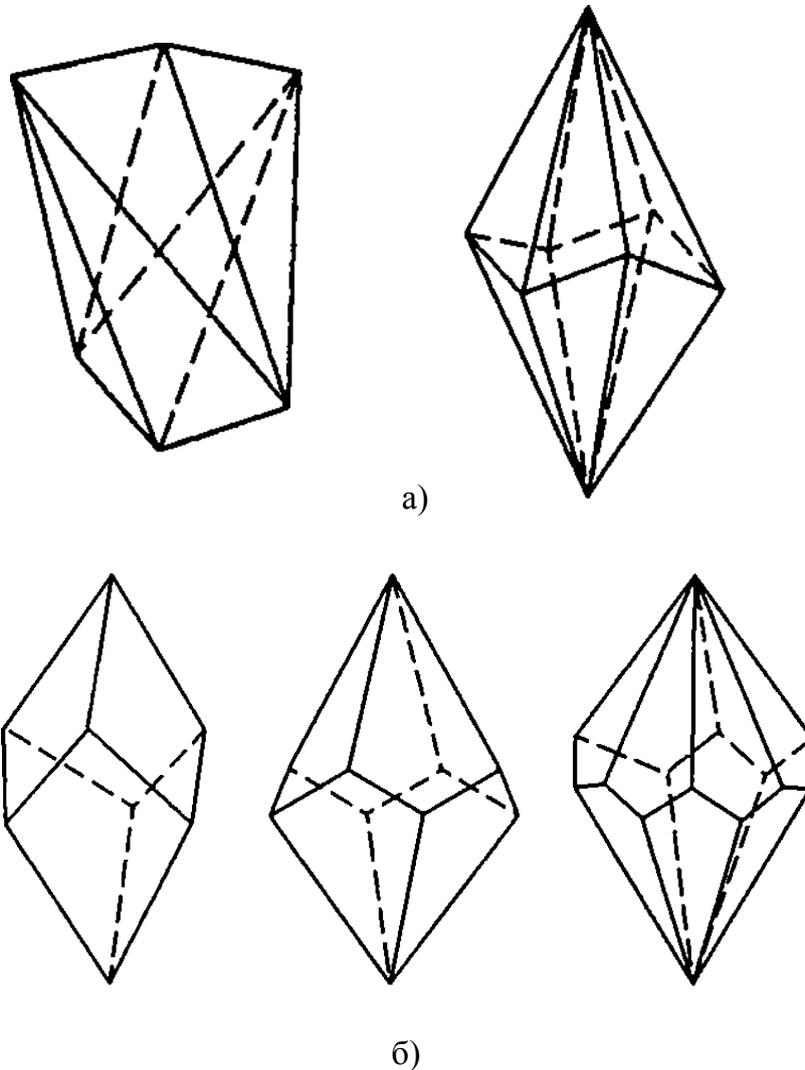


Рис. 2.10. Скеленоэдры (а) и трапециэдры (б)

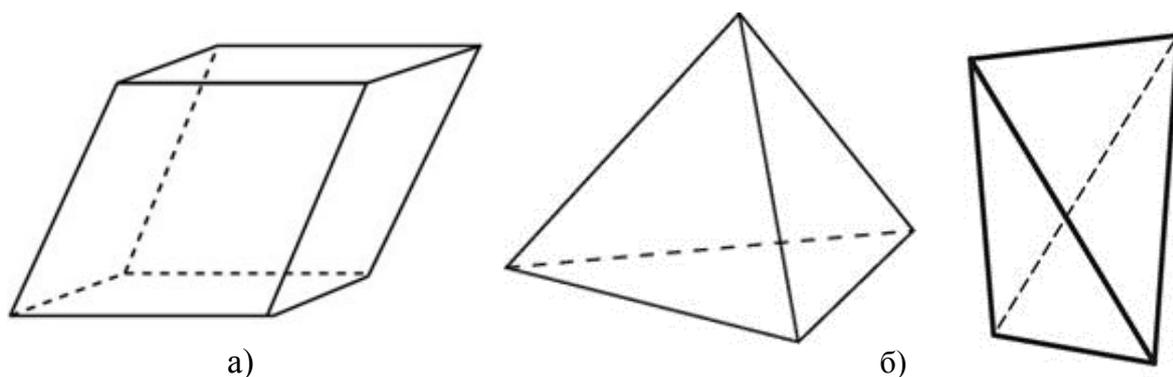


Рис. 2.11. Ромбоэдр (а) и тетраэдры (б)

Кроме того, к кубической сингонии относятся следующие простые формы:

куб (рис. 2.12, а) – форма, состоящая из шести квадратных граней;

октаэдр (рис. 2.12, б) – форма, состоящая из восьми равнобедренных треугольных граней;

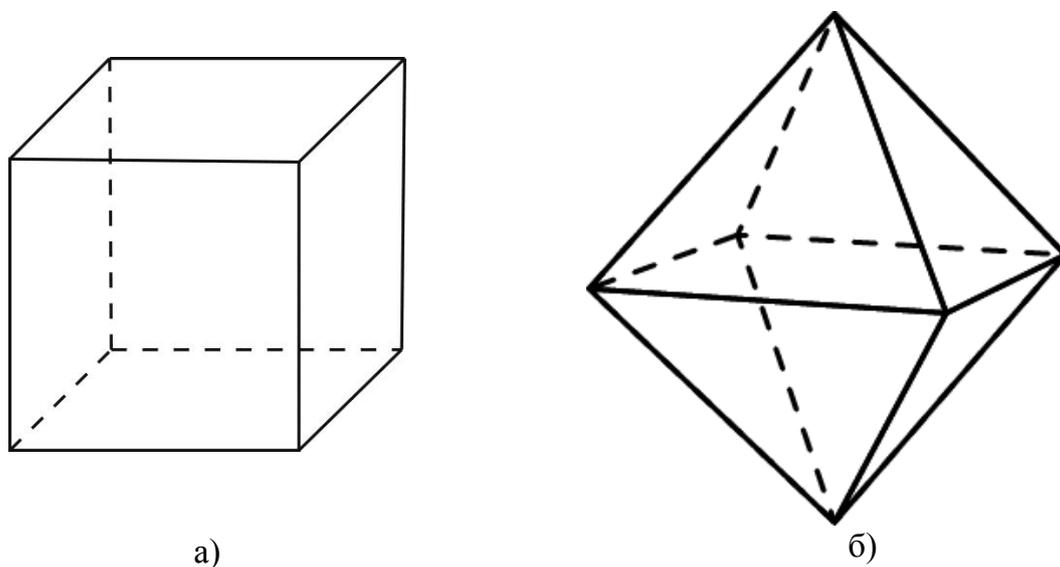


Рис. 2.12. Куб (а) и октаэдр (б)

кубический тетраэдр (рис. 2.13, а) – форма, состоящая из четырех равнобедренных треугольных граней;

тригонтритетраэдр (рис. 2.13, б) – форма, производная из тетраэдра (на каждой грани тетраэдра по три грани в виде равнобедренного треугольника);



Рис. 2.13. Тетраэдр (а) и тригонтриэдр (б)

тетрагонтриэдр (рис. 2.14, а) – форма, производная из тетраэдра (на каждой грани тетраэдра по три неправильных четырехугольника);

пентагонтриэдр (рис. 2.14, б) – форма, производная из тетраэдра (на каждой грани тетраэдра по три пятиугольника);

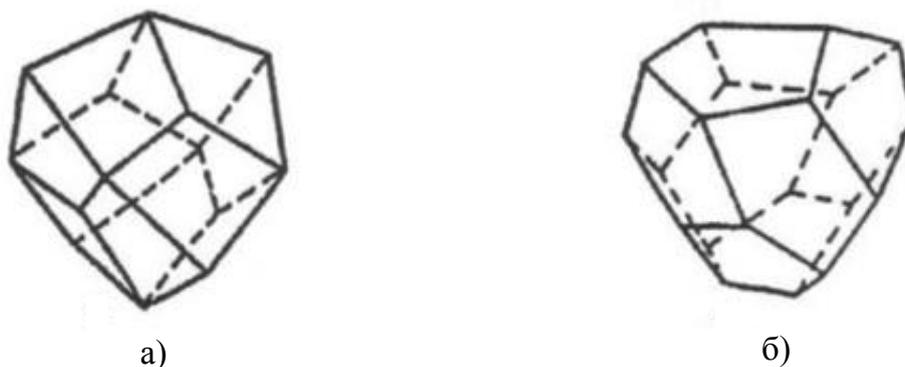


Рис. 2.14. Тетрагонтриэдр (а) и пентагонтриэдр (б)

ромбододекаэдр (рис. 2.15, а) – форма, состоящая из двенадцати граней в виде ромба;

пентагондододекаэдр (рис. 2.15, б) – форма, состоящая из двенадцати пятиугольников;

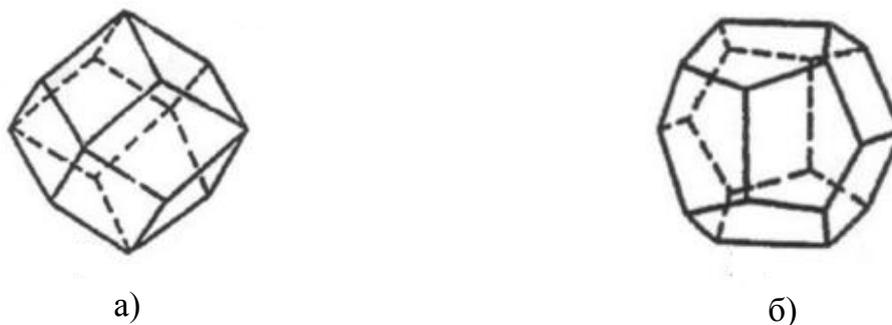


Рис. 2.15. Ромбододекаэдр (а) и пентагондододекаэдр (б)

тетрагексаэдр (рис. 2.16, а) – форма, производная из куба (на каждой грани куба по четыре равнобедренных треугольника);

гексатетраэдр (рис. 2.16, б) – форма, производная из тетраэдра (на каждой грани тетраэдра по шесть равнобедренных треугольников);



а)



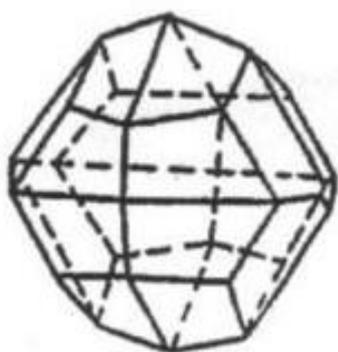
б)

Рис. 2.16. Тетрагексаэдр (а) гексатетраэдр (б)

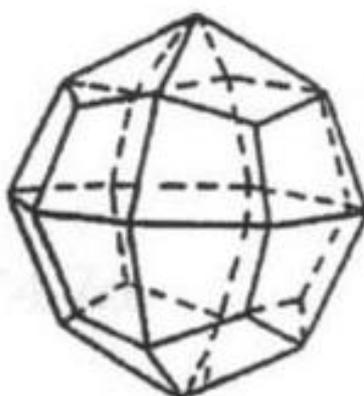
дидодекаэдр (рис. 2.17, а) – двадцатичетырехгранник;

тетрагонтриоктаэдр (рис. 2.17, б) – форма, производная из октаэдра (на каждой грани октаэдра по три неправильных четырехугольника);

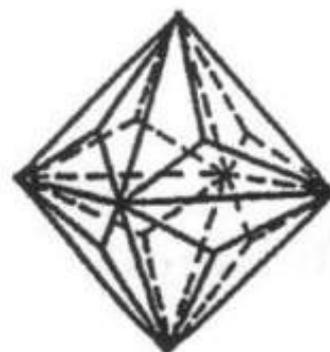
тригонтриоктаэдр (рис. 2.17, в) – форма, производная из октаэдра (на каждой грани октаэдра по три грани в виде равнобедренных треугольников);



а)



б)



в)

Рис. 2.17. Дидодекаэдр (а), тетрагонтриоктаэдр (б)
и тригонтриоктаэдр (в)

пентагонтриоктаэдр (рис. 2.18, а) – форма, производная из октаэдра (на каждой грани октаэдра по три пятиугольника);
гексаоктаэдр (рис. 2.18, б) – 48-гранник.



Рис. 2.18. Пентагонтриоктаэдр (а) и гексаоктаэдр (б)

Названия простых форм кубической сингонии даны по следующему принципу [12, с. 29]: первая часть слова (тригон, тетрагон, пентагон) характеризует очертания данной формы (тригон = три + гон = = треугольник, тетрагон = тетра + гон = четырехугольник и т. д.); вторая часть слова (тритетраэдр, триоктаэдр) указывает:

а) от какой простой (материнской) формы данная форма является произвольной;

б) сколько граней данной формы расположено на каждой материнской форме;

в) чему равно число граней данной формы.

2.3.2. Комбинации простых форм

Как указывалось выше, *сложные (комбинационные) формы* или *комбинации простых форм* представляют собой комбинацию в одном кристалле нескольких простых форм.

Пример образования такой формы приведен на рис. 2.19, это комбинация призмы и дипирамиды. Чтобы разобраться в такой комбинации, необходимо [3, с. 22]:

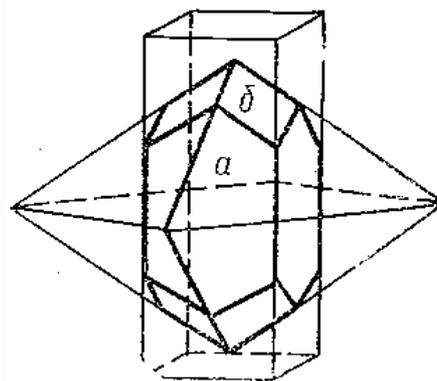


Рис. 2.19. Образование сложной формы – комбинации призмы (а) и дипирамиды (б)

а) определить число комбинаций простых форм, из которых состоит данная комбинация. Оно равно числу различных граней исследуемой фигуры;

б) подсчитать число граней для каждой простой формы. При подсчете граней не следует забывать, что все грани простой формы должны быть связаны между собой элементами симметрии;

в) установить название простых форм, входящих в данную комбинацию. При этом для уточнения простых форм необходимо мысленно продолжать все грани исследуемой формы до взаимного пересечения.

2.3.3. Формы реальных кристаллических многогранников

Вышеописанные формы кристаллов в природе образуются чрезвычайно редко, так как являются идеализированными моделями многогранников. Идеализация – обычный прием при исследовании реальных кристаллов.

Отклонения от идеальной формы в реальных кристаллах объясняются неодинаковым развитием граней в растущем кристалле. Выросшие в реальных условиях грани кристаллов в большинстве случаев не являются математически правильными. На гранях растущих кристаллов всегда можно увидеть образования в виде штрихов, бугорков и ямок, так называемую «сложную скульптуру».

Реальная среда, в которой растут кристаллы, оказывает большое влияние на формирование граней в процессе их роста.

При осложнении процесса кристаллизации вследствие изменения температуры раствора, его концентрации и прочих явлений, препятствующих выделившимся из раствора элементарным кристалликам расположиться так, как это необходимо для правильного развития одиночного кристалла, могут образовываться беспорядочные или закономерные сростки кристаллов.

Интерес представляют двойниковые образования (*двойники*) двух или нескольких кристаллов, закономерно сросшихся между собой в непараллельном положении.

Такие образования могут возникать не только в процессе роста кристаллов, но и в результате механического воздействия при обработке металлов давлением.

Двойниковые структуры часто возникают при полиморфных превращениях, особенно если эти превращения сопровождаются значительными изменениями удельных объемов различных модификаций.

2.4. Рентгеновские лучи и структура кристаллов

Рентгеноструктурный анализ – один из современных методов исследования атомно-кристаллической структуры материалов рентгеновскими лучами. Наибольшую информацию он дает при исследовании кристаллов, однако при рентгеноструктурном анализе выбор объектов для исследования практически ничем не ограничен. В настоящее время получены весьма важные результаты, касающиеся структур как органических, так и неорганических жидкостей, полимеров, стеклообразных веществ, аморфных тел, жидких металлов и сплавов и др.

В основе рентгеноструктурного анализа лежат:

- сильная проникающая способность рентгеновских лучей;
- способность этих лучей дифрагировать от структурных единиц кристалла, периодически повторяющихся в пространстве.

Рентгеновские лучи возникают при резком торможении быстро движущихся электронов о поверхность анода в рентгеновской трубке. Рентгеновская трубка является источником волн, различных по длине и интенсивности. Следует отметить, что характер рентгеновского излучения может существенно изменяться в зависимости от режима работы и устройства трубки.

При сравнительно низких напряжениях электроны, не проникая вглубь отдельных атомов вещества анода, в основном тратят свою энергию на нагрев анода и лишь около одного процента – на излучение.

Принято считать, что такое излучение состоит из множества следующих друг за другом различных по длине и интенсивности волн и называется белым излучением. Состав белого излучения зависит от скорости свободных электронов (беспрепятственно перемещающихся в безвоздушном пространстве) и не зависит от вещества анода.

С повышением напряжения скорость электронов возрастает, достигая значений, при которых движущиеся электроны в состоянии проходить электронные уровни атомов анода. При этом атомам сообщается некоторая дополнительная энергия, которая в той или иной степени возвращается окружающему пространству в виде ряда волн, характерных по своим длинам только для данного типа атомов. Возникающие при этом волны определенных длин составляют характеристическое излучение рентгеновской трубки.

Состав характеристического излучения зависит от вещества анода и не зависит от скорости свободных электронов (от приложенного к трубке напряжения).

Таким образом, рентгеновская трубка может рассматриваться как источник двух излучений, независимых друг от друга, – белого и характеристического. В практике структурного анализа чаще всего используют характеристические лучи. Это связано с тем, что при использовании данного излучения известна длина волн таких лучей.

Кристалл является естественной дифракционной решеткой для рентгеновского излучения, так как в нем расстояние между атомами того же порядка, что и длина волны рентгеновских лучей. При прохождении рентгеновского излучения через кристалл происходит рассеивание данного излучения на свободных зарядах – электронах, и возникает вторичное характеристическое излучение, которое фиксируется на рентгенограммах или специальными счетчиками электронных импульсов. Так как электроны в кристалле располагаются непосредственно вокруг атомных ядер, то по отражению вторичных рентгеновских лучей можно определить расположение атомов в структуре кристалла.

Один из распространенных методов рентгеноструктурного анализа – *метод порошка (метод Дебая – Шерера)*. Для исследования применяют образец в виде цилиндрика диаметром 0,3 – 0,5 мм, спрессованного из поликристаллического порошка или выполненного из поликристаллической проволоки диаметром 0,2 – 0,6 мм, т. е. в методе порошков в качестве объекта исследования применяют поликристаллическое вещество, состоящее из частиц с линейными размерами не больше нескольких микрон. Образец помещают в центр цилиндрической камеры и направляют на него монохроматический рент-

геновский луч. В таком образце всегда присутствуют кристаллики любой ориентации, поэтому найдутся такие, в которых группы параллельных между собой плоских сеток будут располагаться по отношению к первичному рентгеновскому лучу под углами θ , удовлетворяющими условиям отражения по уравнению Вульфа – Брегга, которое приведено ниже.

Каждое вещество (фаза) обладает своей кристаллической решеткой. Семейства атомных плоскостей, образующих эту решетку, обладают характерным только для данной решетки набором значений межплоскостных расстояний d . Знание межплоскостных расстояний d исследуемого металла позволяет установить, с каким веществом (фазой) мы имеем дело.

Пусть узкий пучок монохроматических рентгеновских лучей с известной длиной волны λ падает на совокупность большого числа кристаллов (кристаллическую решетку), которая может быть охарактеризована семейством параллельных плоскостей с определенными межплоскостными расстояниями. При взаимодействии рентгеновских лучей с кристаллическим веществом (рис. 2.20) возникает дифракционная картина, максимумы интенсивности которой удовлетворяют уравнению Вульфа – Брегга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

где n – порядок дифракции (целое число 1, 2, 3 и т. д.); λ – длина волны рентгеновских лучей; d – межплоскостное расстояние; θ – угол скольжения лучей (угол рассеяния).

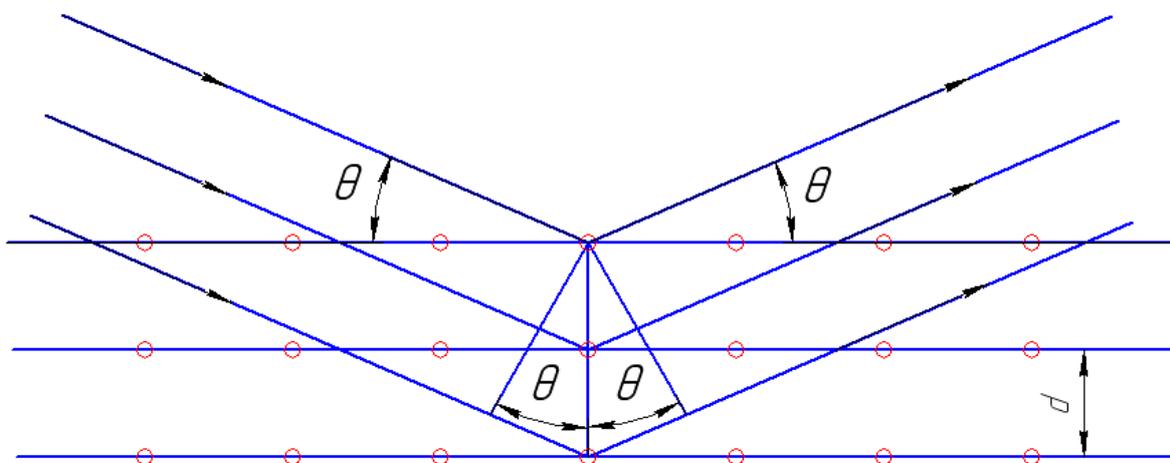


Рис. 2.20. Отражение рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла

Из уравнения Вульфа – Брегга следует, что

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}.$$

Так как длина волны характеристического излучения, в котором получена рентгенограмма, известна, то задача определения межплоскостных расстояний d/n (d_i) сводится к нахождению углов θ для всех линии.

Метод порошка прост и удобен с точки зрения техники эксперимента, поэтому он имеет большое практическое применение. По рентгенограмме (дебаеграмме) можно судить о фазовом составе сплава, определить концентрации твердого раствора, изучать распределение внутренних напряжений.

Кроме метода порошков часто используют метод вращения кристалла и метод неподвижного кристалла (метод Лауэ).

В методе вращения кристалла пользуются монохроматическим излучением. Вращая кристалл вокруг оси, перпендикулярной падающему лучу, меняют угол между плоскостью кристалла и падающим лучом. Метод позволяет легко определить размеры элементарной ячейки кристалла в направлении оси вращения. Если сделать три отдельные рентгенограммы при вращении образца вокруг трех главных осей, то можно определить все три главных размера элементарной ячейки. Поэтому данный метод – во многих случаях незаменим, но обычно его применяют для исследований монокристаллов.

В методе Лауэ пучок белого излучения падает на неподвижно установленный монокристалл. Переменная величина в этом методе – длина волны. Дифрагируют лишь те лучи, длины волн которых удовлетворяют условию Вульфа – Брегга. Метод Лауэ позволяет установить симметрию кристалла, структура которого неизвестна, определить ориентацию осей кристалла.

Метод широко применяется для изучения законов пластической деформации монокристаллов, а также используется при изучении начальной стадии старения в металлических сплавах.

Контрольные вопросы

1. Что изучает геометрическая кристаллография?
2. Сформулируйте первый закон кристаллографии.
3. Докажите на примере правомерности второго закона кристаллографии.
4. Что означает слово симметрия? Что понимают под элементами симметрии?
5. Что такое центр инверсии?
6. Что такое плоскость симметрии? Определите количество плоскостей симметрии куба.
7. Что такое ось симметрии? Оси каких порядков возможны в кристаллических многогранниках?
8. Запишите формулу симметрии куба, поясните её.
9. Что такое сингония? Назовите категории сингоний.
10. Что понимают под формой кристаллов? Как кристаллы подразделяются по характеру огранения?
11. Что понимают под сложными формами?
12. Какие формы относятся к открытым? Приведите примеры.
13. Какие формы относятся к закрытым? Приведите примеры.
14. Что вызывает отклонения от идеальной формы в реальных кристаллах?
15. Что лежит в основе рентгеноструктурного анализа?
16. В чем заключается практическое значение уравнения Вульфа – Брегга?
17. Перечислите методы рентгеноструктурного анализа.

Глава 3. ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Как отмечалось выше, кристаллохимия изучает связь между структурами и химическими свойствами кристаллического вещества, а также описание структур кристаллов отдельных химических веществ.

Действительно, важно знать строение вещества, распределение молекул, атомов и ионов в пространстве, так как именно строение кристаллического вещества определяет его особенности: форму кристалла и его свойства (физические, химические и механические).

От кристаллохимии требуется не только изучение тех или иных структур минералов, но и получение новых кристаллических веществ с заданными свойствами, включая особые свойства.

3.1. Взаимодействие частиц в кристалле

Как известно, электронное строение атомов, вступающих во взаимодействие, определяет тип связи, возникающий между частицами в кристалле. Частицы в кристалле сближаются на расстояние, при котором силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания, и образуется молекула с наиболее стабильной конфигурацией.

На рис. 3.1 показано изменение силы взаимодействия U при сближении атомов в кристалле.

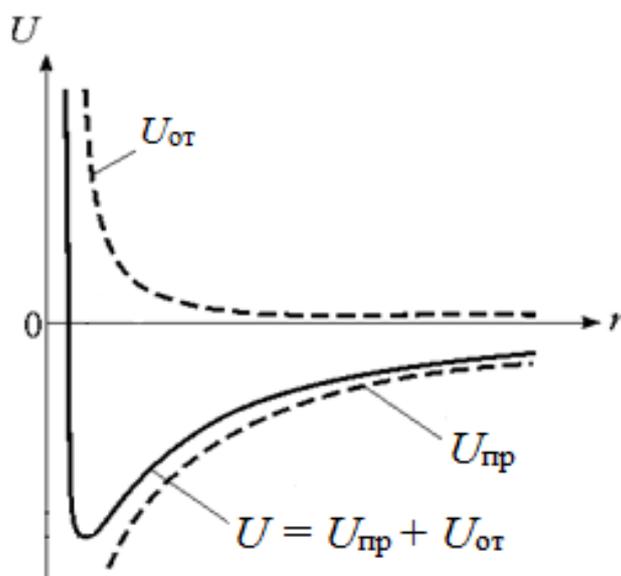


Рис. 3.1. Изменение силы взаимодействия при сближении атомов в кристалле

Силы притяжения образуются благодаря взаимодействию электронов как с положительно заряженным ядром собственного атома, так и с ядрами соседних атомов. Силы отталкивания проявляются при сближении положительно заряженных ядер соседних атомов в результате их взаимодействия. Силы отталкивания, возникающие между положительно заряженными ядрами соседних атомов, образуются при их сильном сближении, и они растут интенсивнее, чем силы притяжения.

Существование стабильных связей между атомами в кристалле предполагает, что полная внутренняя энергия тела, представляющая собой сумму кинетической и потенциальной энергий составляющих его частиц, меньше полной энергии такого же количества свободных атомов. Разность этих двух энергий называется энергией связи.

Уравновешивание сил происходит при сближении частиц на расстояние, соответствующее минимуму энергии связи $E_{св}$, что делает кристалл термодинамически стабильным. Энергия связи для различных кристаллов приведена в табл. 3 [7, с. 15].

Таблица 3

Энергия связи и тип связи для различных кристаллов

Кристалл	Ar	CH ₄	Алмаз	SiC	LiF	NaCl	Fe	Na
Энергия, кДж/моль	7,5	10	750	1180	1000	750	390	110
Тип связи	Молекулярная		Ковалентная		Ионная		Металлическая	

Энергия связи определяет модуль упругости, температурный коэффициент линейного расширения, температуру плавления и ряд других свойств кристаллов.

При сближении атомов в кристалле электронное строение атомов претерпевает существенные изменения. Энергетические подуровни превращаются в зоны, которые, перекрываясь, делают возможным обмен и обобществление валентных электронов. Электрические и тепловые свойства определяются плотностью заполнения электронами валентных зон.

Хорошая электрическая проводимость обеспечивается наличием в валентной зоне кристаллов незаполненных подуровней, что и наблюдается в металлах.

При полном заполнении валентной зоны переход электронов возможен только в том случае, если они сумеют преодолеть зону запрещенных энергий и перейдут в зону более высоких энергий, имеющую свободные подуровни. Для такого перехода электрону необходима большая энергия. Кристаллы подобной электронной структуры по своим электрическим свойствам относятся к полупроводникам или диэлектрикам [7, с. 16].

3.2. Типы химических связей

Все кристаллы по характеру преобладающей связи подразделяют:

- на молекулярные,
- ковалентные,
- металлические и
- ионные.

Данная классификация весьма условна, так как в ряде случаев может действовать не один тип связи, а несколько.

3.2.1. Молекулярные кристаллы

Кристаллы, в которых преобладает *молекулярная связь*, возникающая между любыми частицами (ионами, атомами, молекулами), называют молекулярными. Доля этой связи во многих кристаллах незначительна по сравнению с другими, более прочными связями.

Однако в таких кристаллах, как, например, кристаллы инертных газов, эта связь единственная, поэтому она определяет структуру и свойства кристаллов.

Инертные газы при низких температурах могут переходить в жидкое и даже твердое состояние. Однако при сближении атомов инертных газов обмен электронами невозможен, так как они имеют полностью достроенные энергетические уровни, а возникновение сил притяжения между атомами объясняют их мгновенной поляризацией при сближении (рис. 3.2).

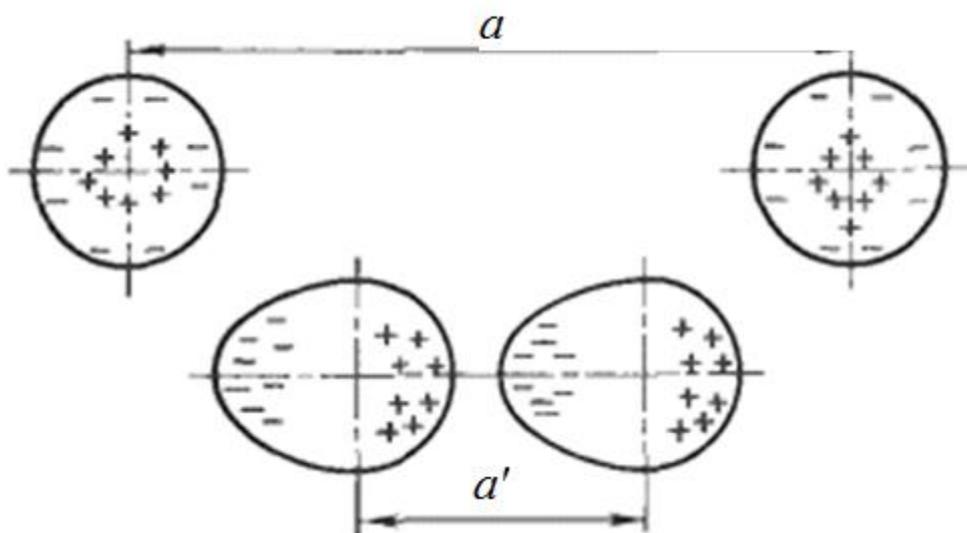


Рис. 3.2. Образование диполей при сближении атомов аргона

Аналогичные связи действуют между молекулами с насыщенными связями в кристаллах двухатомных газов H_2 , O_2 , Cl_2 , существование которых возможно только при низких температурах; в кристаллах J_2 , H_2O , CO_2 , а также в кристаллах CH_4 и некоторых органических веществ – при нормальных условиях [7, с. 16].

Силы Ван-дер-Ваальса, действующие между частицами, не имеют направленного характера, так как мгновенный диполь образуется с каждым из соседних атомов. При этом атомы компактно укладываются в кристаллическую решетку.

Энергия связи сил Ван-дер-Ваальса в молекулярных кристаллах невелика, поэтому они имеют низкие температуры плавления и легко возгоняются. Молекулярные кристаллы являются диэлектриками, так как кристалл состоит из электрически нейтральных частиц, у которых энергетические зоны полностью построены.

3.2.2. Ковалентные кристаллы

Кристаллы, в которых преобладает ковалентный тип связи, называют ковалентными. Данный тип связи устанавливается в результате образования устойчивых соединений путем обобществления электронов определенными атомами.

Ковалентные кристаллы образуют чаще всего элементы IV группы и близкие к ней V и VI группы подгруппы В периодической системы Д. И. Менделеева: углерод, кремний, германий, сурьма и др.

При взаимодействии атомов наблюдается обобществление своих валентных электронов с соседними атомами, при этом происходит заполнение валентной зоны. Каждая связь образуется парой электронов, движущихся по замкнутым орбитам между двумя атомами.

Число атомов n , с которыми происходит обобществление электронов, зависит от валентности элемента и может быть определено по формуле [7, с. 18]:

$$n = 8 - N,$$

где N – валентность элемента.

В качестве примера можно привести углерод, который в природе существует в двух аллотропных формах (рис. 3.3). Обе решетки характеризуются наличием у каждого атома четырех соседей, так как атом углерода имеет четыре валентных атома ($n = 4$), т. е. вступает в обменное взаимодействие с четырьмя соседними атомами.

В решетке графита один из соседних атомов находится на значительном удалении. Между тремя атомами в плоскости основания кристаллической решетки действуют ковалентные силы, однако между атомами основания возникают небольшие по значению силы Ван-дер-Ваальса. Поэтому при деформировании графита в первую очередь разрушатся связи между слоями, чем и объясняется низкая твердость графита. Коэффициент линейного расширения велик в направлении сил Ван-дер-Ваальса, в табл. 4 приведены значения температурных коэффициентов линейного расширения по трем координатным осям.

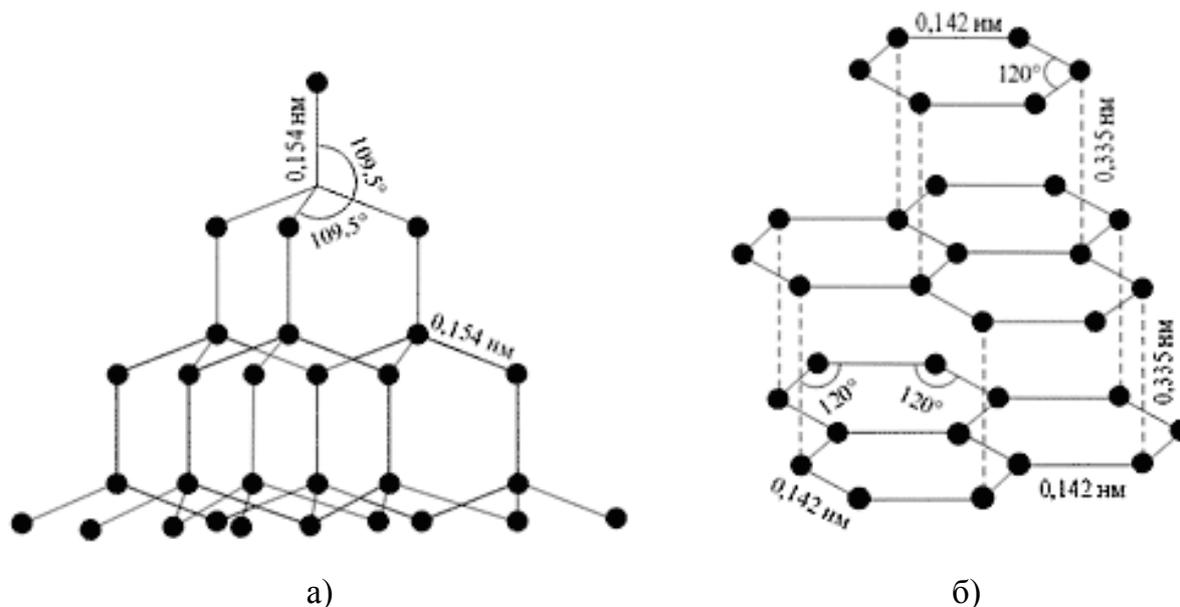


Рис. 3.3. Кристаллическое строение алмаза (а) и графита (б)

Так как ковалентная связь характеризуется направленностью, атомы в ковалентных кристаллах укладываются некомпактно и образуют кристаллические структуры с небольшим координационным числом.

Для ковалентных кристаллов свойственны высокие температуры плавления, поскольку они имеют большую энергию связи.

Таблица 4

Температурный коэффициент линейного расширения кристаллов [7, с. 14]

Система	Кристалл	$\alpha_1, ^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_2, ^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_3, ^\circ\text{C}^{-1}$
Моноклинная	Нитроанилин	150	8	24
Ромбическая	U_α	82	-1,5	23
Гексагональная	Графит	-1,5	-1,5	28
	Zn	8	8	65
Кубическая	Алмаз	0,6	0,6	0,6
	Cu	17	17	17

Ковалентные кристаллы являются полупроводниками и даже диэлектриками, так как наблюдается заполнение валентных зон при таком виде связи. Алмаз – диэлектрик, а графит хорошо проводит электрический ток. Хорошая электропроводимость графита объясняется тем, что не все связи ковалентные, и даже наличие одной металлической связи из четырех может обеспечивать наличие свободных носителей электрического тока.

При нагреве электрическое сопротивление снижается, т. е. температурный коэффициент электрического сопротивления у ковалентных кристаллов имеет отрицательное значение. К ковалентным кристаллам относятся многие сложные кристаллические вещества, состоящие из разнородных атомов, например, нитрид алюминия, карбид кремния и ряд других веществ.

3.2.3. Металлические кристаллы

Металлические кристаллы – это кристаллы, в которых преобладает *металлический тип* связи. Данный вид кристаллов образуют элементы всех подгрупп А и I – III подгрупп В периодической систе-

мы. В таких кристаллах при взаимодействии с элементами других групп атомы легко отдают свои валентные электроны и превращаются в положительные ионы. Это объясняется тем, что атомы металлов имеют небольшое количество валентных электронов, которые слабо связаны с ядром.

При взаимодействии валентные энергетические зоны атомов теряют связь со своими атомами, они перекрываются, образуя общую зону со свободными подуровнями, что дает возможность валентным электронам свободно перемещаться в пределах этой зоны, обеспечивая хорошую электрическую проводимость. При этом валентные электроны обобществляются атомами, поскольку они принадлежат не какому-то конкретному атому, а являются общими для всех атомов. Температурный коэффициент электрического сопротивления у металлических кристаллов имеет положительное значение, т. е. электрическое сопротивление при нагреве растет.

Металлическая связь является ненаправленной связью. Поэтому для кристаллических структур металлов характерны высокое координационное число и большая компактность. Отсутствие сильных направленных связей и образование плотноупакованных структур определяют способность пластически деформироваться, изменяя форму без разрушения, т. е. металлические кристаллы более пластичные и менее твердые, чем ковалентные. Поэтому при изготовлении металлопродукции широко применяют методы пластического деформирования – ковку, прокат, волочение, штамповку.

Поскольку энергия металлической связи в металлических кристаллах несколько ниже, чем ковалентной, металлы в большинстве случаев по сравнению с ковалентными кристаллами имеют более низкие температуры плавления, модуль упругости, но более высокий температурный коэффициент линейного расширения.

Для большинства случаев с увеличением энергии связи растут температура плавления, модуль упругости, энергия активации самодиффузии, а коэффициент линейного расширения, наоборот, уменьшается.

3.2.4. Ионные кристаллы

Образование *ионного типа связи* наблюдается в сложных кристаллах, состоящих из элементов различной валентности. Такие кристаллы называют ионными.

При сближении атомов и перекрытии валентных энергетических зон между элементами происходит перераспределение электронов. При этом электроположительный элемент теряет валентные электроны, превращаясь в положительный ион, а электроотрицательный – приобретает их, достраивая свою валентную зону до устойчивой конфигурации, как у инертных газов. Таким образом, в узлах кристаллической решетки ионного кристалла располагаются ионы.

Типичные представители ионных кристаллов – кристаллы поваренной соли (NaCl). Натрий имеет на внешней орбите один электрон, хлор – семь электронов. Переход одного электрона атома натрия на орбиту хлора приводит к образованию двух разнозаряженных ионов с устойчивой конфигурацией (рис. 3.4).

Строение твердого вещества с ионным типом связи характеризуется тем, что каждый положительно заряженный ион в веществе окружен отрицательно заряженным ионом, т. е. атомы в веществе располагаются строго упорядоченно.

Координационное число для ионных кристаллов определяется соотношением радиусов металлического и неметаллического ионов, поскольку каждый ион стремится притянуть к себе как можно больше ионов противоположного знака.

При нагреве соотношение ионных радиусов может изменяться, так как у неметалла он возрастает интенсивнее, чем у металла, что приводит к изменению типа кристаллической структуры, т. е. к полиморфизму.

Энергия связи ионного кристалла близка к энергии связи ковалентного кристалла, поэтому ионные кристаллы имеют высокие модуль упругости и температуру плавления, но низкие коэффициенты линейного расширения и сжимаемости. Вследствие перераспределения электронов заполнение энергетических зон делает ионные кристаллы полупроводниками или диэлектриками. Наличие сильной связи определяет высокую твердость.

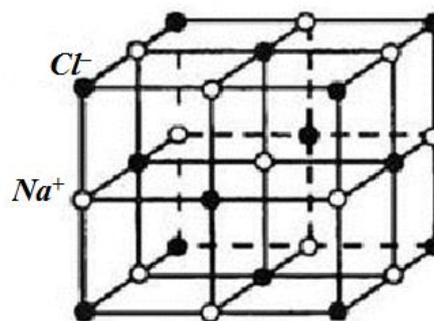


Рис. 3.4. Ионная решетка каменной соли NaCl

3.3. Плотнейшие шаровые упаковки

Согласно принципу минимизации потенциальной энергии каждый атом стремится взаимодействовать с максимально большим числом атомов. Структурами плотнейших упаковок обладают кристаллы многих химических элементов.

Металлы образуют в основном три типа решеток (рис. 3.5): объемно центрированную кубическую (R, Na, Li, Ti_β, Fe_α и др.), гранецентрированную кубическую (Ca_α, Ce, Ag, Au, Cu, Fe_γ, Ni и др.) и гексагональную плотноупакованную (Mg, Ti_α, Zn, Ca_β и др.).

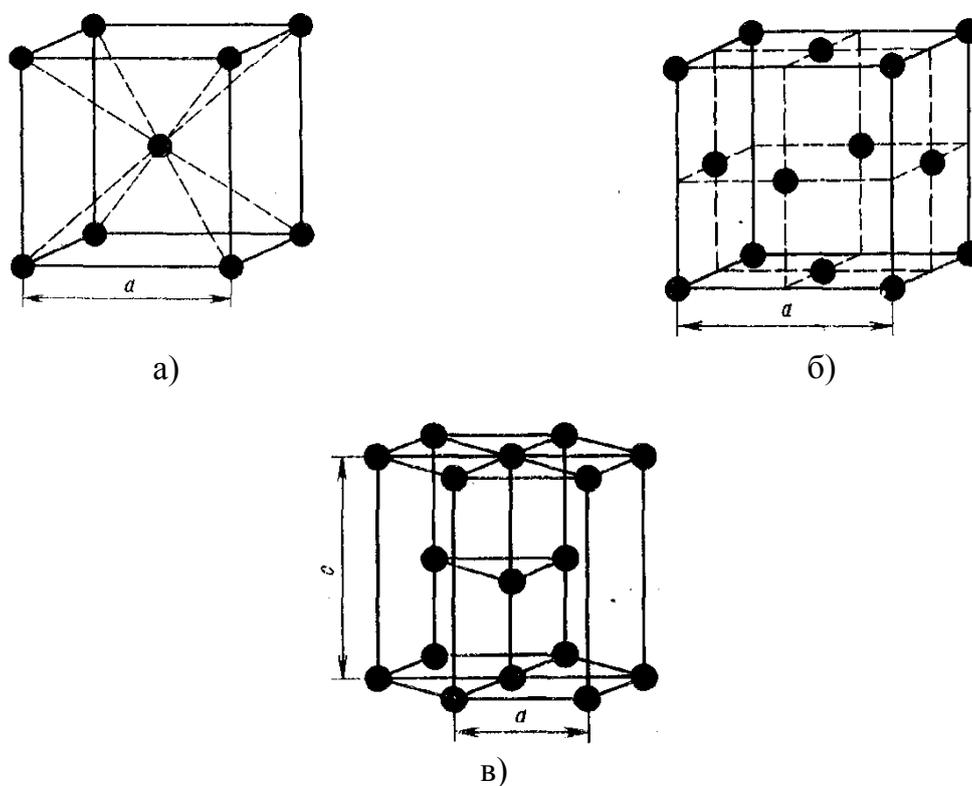


Рис. 3.5. Кристаллические решетки металлов: а – объемно центрированная кубическая; б – гранецентрированная кубическая; в – гексагональная плотноупакованная

Объемно центрированная кубическая (ОЦК) решетка. В элементарной ячейке такой решетки девять атомов (восемь – в вершинах куба и один – в центре). Каждый угловой атом входит в восемь соседних ячеек, следовательно, на одну ячейку приходится $n = 8 \cdot 1/8 + 1 = 2$ атома.

Гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК). В элементарной ячейке такой решетки 14 атомов (8 – в вершинах и 6 – на гранях куба). Каждый угловой атом входит в восемь ячеек; каждый атом, находящийся в центре грани, входит в две соседние ячейки, в центре ячейки атома нет. Следовательно, на одну ячейку приходится $n = 8 \times 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ атома.

Гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ). В элементарной ячейке такой решетки 16 атомов. Верхние центральные атомы входят в две соседние ячейки; атомы, образующие вершины призмы, входят в шесть соседних ячеек; атомы, лежащие внутри призмы, целиком принадлежат данной ячейке. Следовательно, на одну ячейку приходится $n = 2 \cdot 1/2 + 12 \cdot 1/6 + 3 = 6$ атомов.

Элементарная кристаллическая ячейка характеризуется координационным числом, под которым понимают число атомов, находящихся на наиболее близком равном расстоянии от избранного атома.

В объемно центрированной кубической решетке (рис. 3.6, а) атом А находится на наиболее близком равном расстоянии от восьми атомов, расположенных в вершинах куба, то есть координационное число этой решетки равно 8 (К8).

В гранецентрированной кубической решетке (рис. 3.6, б) атом А находится на наиболее близком расстоянии от четырех атомов 1, 2, 3, 4, расположенных в вершинах куба, от четырех атомов 5, 6, 7, 8, расположенных на гранях куба, и от четырех атомов 9, 10, 11, 12, принадлежащих расположенной рядом кристаллической ячейке. Атомы 9, 10, 11, 12 симметричны атомам 5, 6, 7, 8. Следовательно, для гранецентрированной кубической решетки координационное число равно 12 (К12).

В гексагональной плотноупакованной решетке (рис. 3.6, в) атом А находится на наиболее близком расстоянии от шести атомов 1, 2, 3, 4, 5, 6, расположенных в вершинах шестигранника, и от трех атомов 7, 8, 9, расположенных в средней плоскости призмы. Кроме того, атом А находится на таком же расстоянии еще от трех атомов 10, 11, 12, принадлежащих кристаллической ячейке, лежащей ниже основания. Атомы 10, 11, 12 симметричны атомам 7, 8, 9. Таким образом, для гексагональной плотноупакованной решетки координационное число равно 12 (Г12).

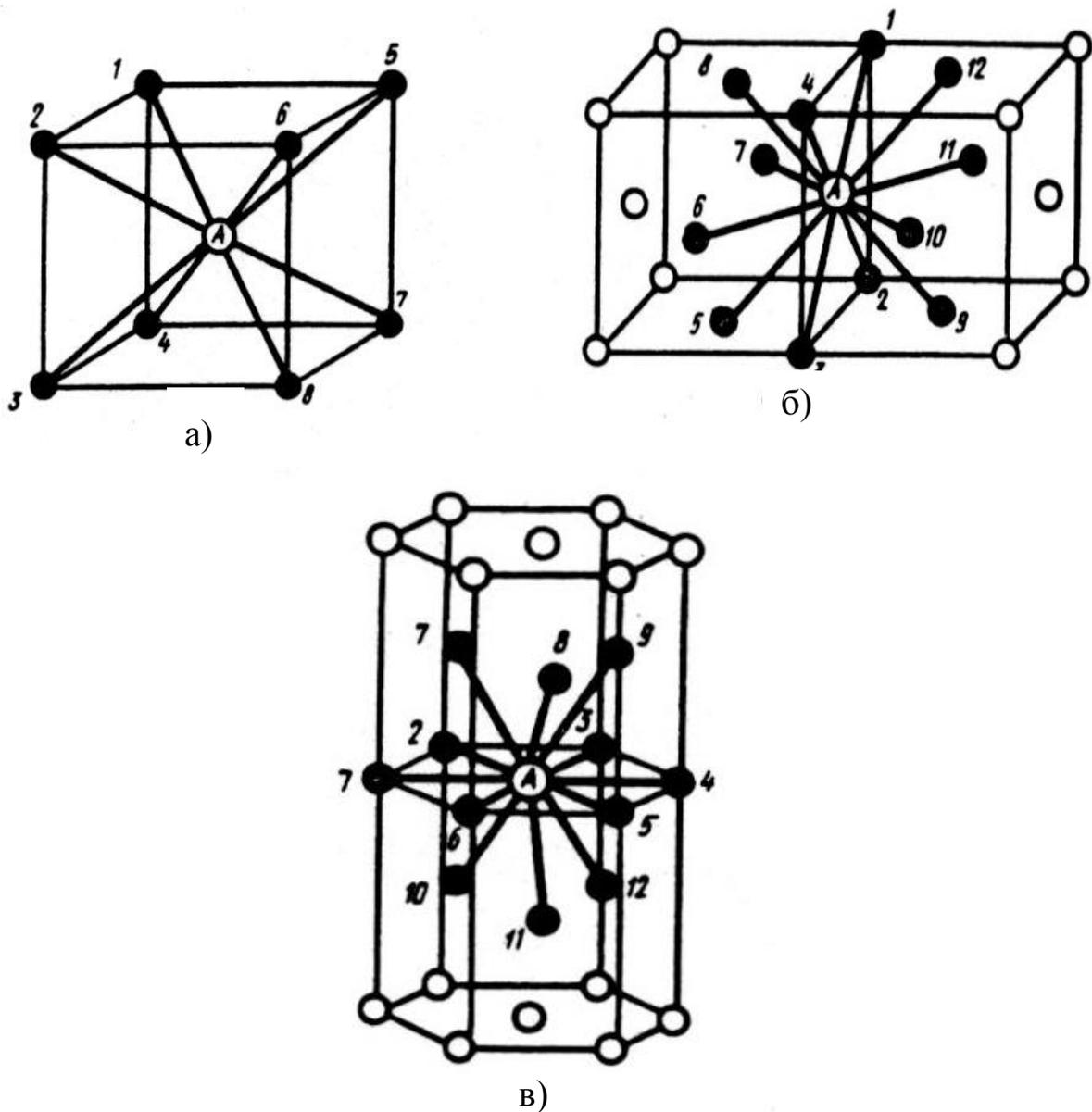


Рис. 3.6. Координационное число в различных кристаллических решетках для атома A : а – объемно центрированная кубическая ($K8$); б – гранецентрированная кубическая ($K12$); в – гексагональная плотноупакованная ($\Gamma12$)

Чем выше координационное число, тем выше плотность упаковки кристаллической решетки, т. е. объем, занятый атомами.

Плотность кристаллической решетки также характеризуется *коэффициентом компактности*.

Коэффициент компактности Q равен отношению суммарного объема атомов, входящего в решетку, к объему решетки [11, с. 24]:

$$Q = \frac{4\pi R^3 n}{3V} 100,$$

где R – радиус атома (иона); n – базис или число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку; V – объем элементарной ячейки.

Принцип определения базиса показан выше: для ОЦК $n = 2$, для ГЦК $n = 4$, ГПУ $n = 6$.

Таким образом, для ОЦК коэффициент компактности 68 %, для ГЦК – 74 %, ГПУ – 74 %.

При определении положения атомных плоскостей в кристаллических пространственных решетках удобно использовать индексы Миллера (см. п. 2.1). Для того чтобы установить индексы Миллера, элементарную решетку необходимо вписать в пространственную систему координат и положение любого узла кристаллической решетки относительно произвольно выбранного начала координат будет определяться заданием координат x , y , z .

За единицу измерения вдоль каждой оси принимается период решетки, т. е. для одной элементарной ячейки эти координаты равны параметрам a , b , c соответственно. Для удаленной от начала координат ячейки координаты узла определяются $x = ma$, $y = nb$, $z = pc$, где m , n , p – целые числа. Если за единицу измерения длин вдоль осей решетки выбрать величины a , b , c , то координатами узла будут просто числа m , n , p (индексы узла). Положение плоскости определяется отрезками, которые она отсекает на осях решетки. За индексы плоскостей принято брать обратные отрезки: $h = 1/m$, $k = 1/n$, $l = 1/p$. Эти числа заключают в круглые скобки. На рис. 3.7 показано графическое изображение наиболее важных плоскостей в кубической решетке. Если плоскость не пересекает какую-нибудь ось, например x , то соответствующий индекс Миллера равен нулю, например (011).

Для рассмотрения явлений, происходящих в решетке, также применяются индексы направлений. Кристаллографические индексы направлений заключают в квадратные скобки (рис. 3.7, г).

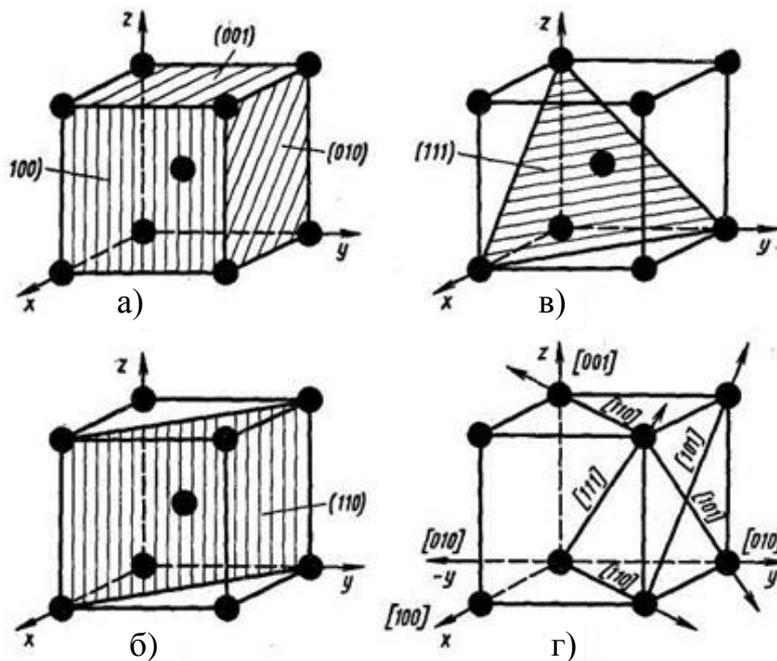


Рис. 3.7. Кристаллографические индексы плоскостей (а – в) и направлений (г) в ОЦК решетке [6, с. 15]

3.4. Способы изображения структур минералов. Мотивы структур

Существуют три способа изображения структур минералов [3, с. 38]:

- способ изображения структур шарами;
- способ изображения структур путем нанесения центров тяжести шаров;
- способ изображения структур координационными полиэдрами (формой группировок катионов и анионов).

Способ изображения структур шарами. При таком способе каждый ион изображается шаром определенного цвета, размер которого соответствует размеру иона. При плотнейшей упаковке шары, как правило, соприкасаются друг с другом. Этот способ изображения структур принято считать наиболее реалистичным, он удобен для изготовления моделей структур.

Необходимо отметить, что при данном способе изображения структур взаимное расположение ионов хорошо видно в пространстве (рис. 3.8, а), однако на бумаге, т. е. на плоскости, такие структуры крайне сложно изображать.

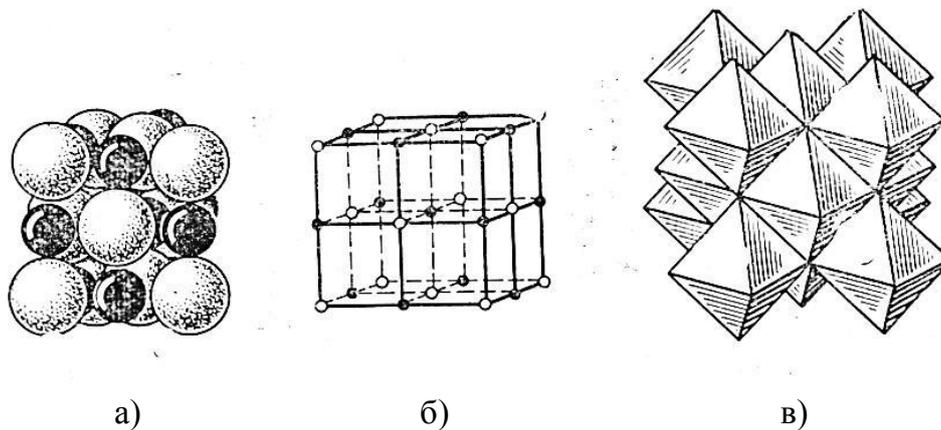


Рис. 3.8. Способы изображения структуры галенита [3, с. 38]

Способы изображения структур путем нанесения центров тяжести шаров. В таком случае изображаются не сами шары, изображающие ионы, а только их центры тяжести. При этом обычно центры тяжести – маленькие кружочки разного цвета. При таком изображении на пространственных моделях центры тяжести шаров-ионов соединены проволокой, на плоскости же они соединяются линиями (рис. 3.8, б). Это наиболее удобный и распространенный способ изображения.

Способы изображения структур координационными полиэдрами. Данный способ был предложен академиком Н. В. Беловым. При этом структуру минералов изображают готовыми координационными полиэдрами: тетраэдрами, октаэдрами и другими (рис. 3.8, в). Для сложных структур этот способ изображения весьма удобен.

Мотивы структур. Структура кристаллических веществ определяется как формой самих координационных полиэдров, так и характером взаимного расположения.

Известны следующие мотивы структур [3, с. 38]:

- координационный мотив структуры;
- островной мотив структуры;
- цепочечный и ленточный мотивы структуры;
- слоистый мотив структуры;
- каркасный мотив структуры.

Координационный мотив структуры. При этом все координационные полиэдры (треугольники, тетраэдры, октаэдры, кубы и др.) соединены общими гранями и ребрами.

Островной мотив структуры. Отдельные координационные полиэдры друг с другом не соприкасаются и соединены посредством общих катионов или анионов.

Выделяют несколько типов островных мотивов структур [3, с. 39]:

- отдельные изолированные координационные полиэдры соединены друг с другом только катионами (рис. 3.9);
- группы координационных полиэдров (сдвоенные тетраэдры, сдвоенные октаэдры и др.) образуют как бы изолированные «островки», соединенные катионами;
- три, четыре, пять координационных полиэдров соединены друг с другом в кольца (рис. 3.10), которые образуют изолированные «островки», соединенные катионами. Данную разновидность островного мотива называют кольцевым мотивом.

Цепочечный и ленточный мотивы структуры. В этом характере расположения координационных полиэдров они соединены друг с другом в бесконечные, вытянутые в одном направлении цепочки или сдвоенные цепочки – ленты (рис. 3.11).

Слоистый мотив структуры. В этом случае координационные полиэдры соединены друг с другом в бесконечные в двух измерениях слои. И в пределах этого слоя или листа отдельные полиэдры сближены друг с другом, однако отдельные слои или листы располагаются на значительном расстоянии друг от друга (рис. 3.12).

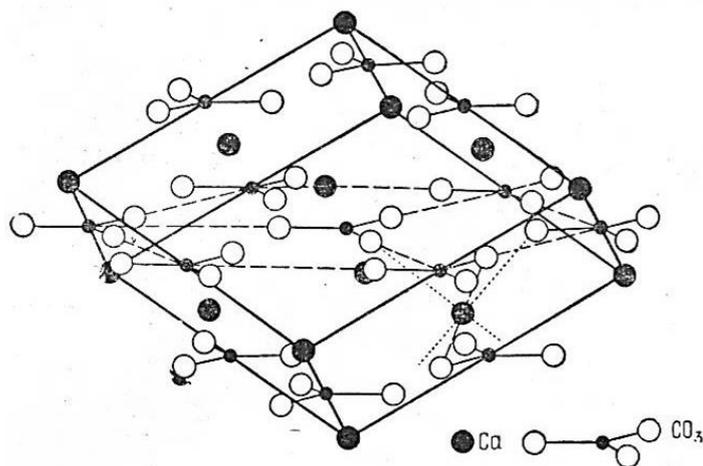


Рис. 3.9. Островной мотив структуры на примере структуры кальцита, в котором изолированные треугольники связаны ионами кальция [3, с. 39]

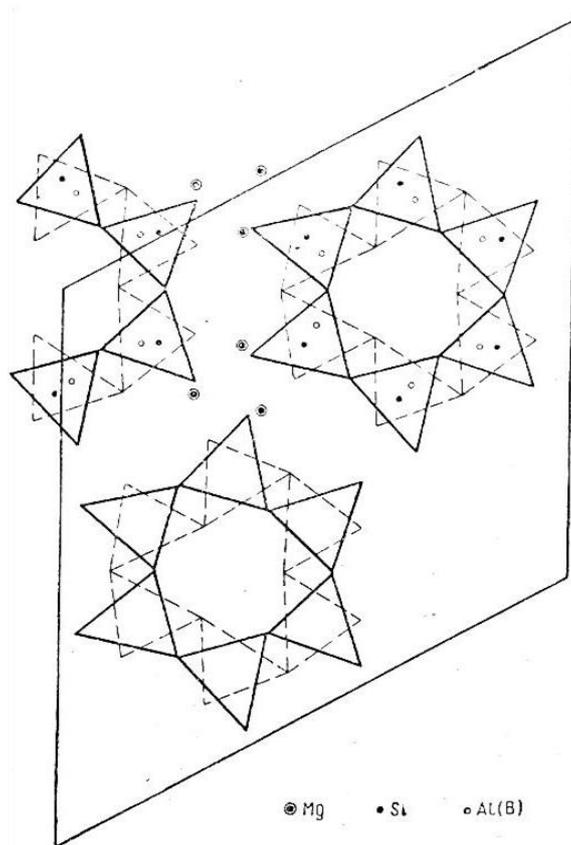


Рис. 3.10. Кольцевой мотив структуры на примере структуры турмалина; координационные полиэдры соединены катионами магния [3, с. 40]

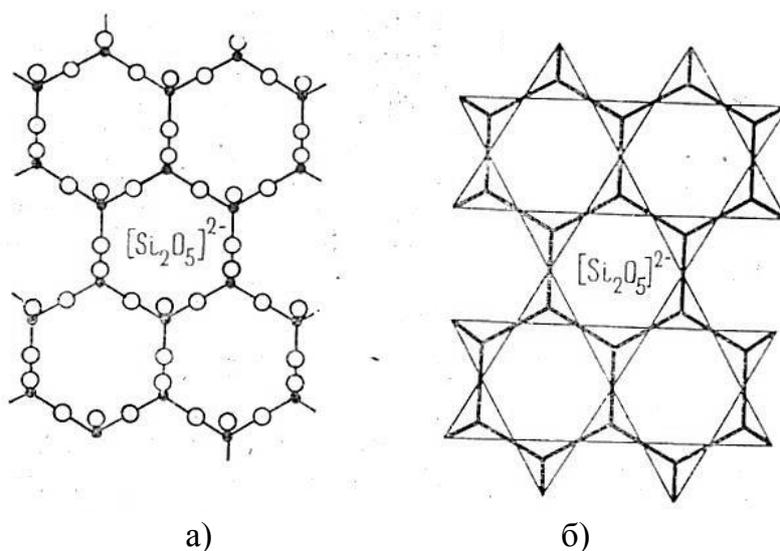


Рис. 3.11. Цепочечный мотив структуры. Кремнекислородные тетраэдры образуют одинарную цепочку (а) или сдвоенные цепочки-ленты (б) [3, с. 41]

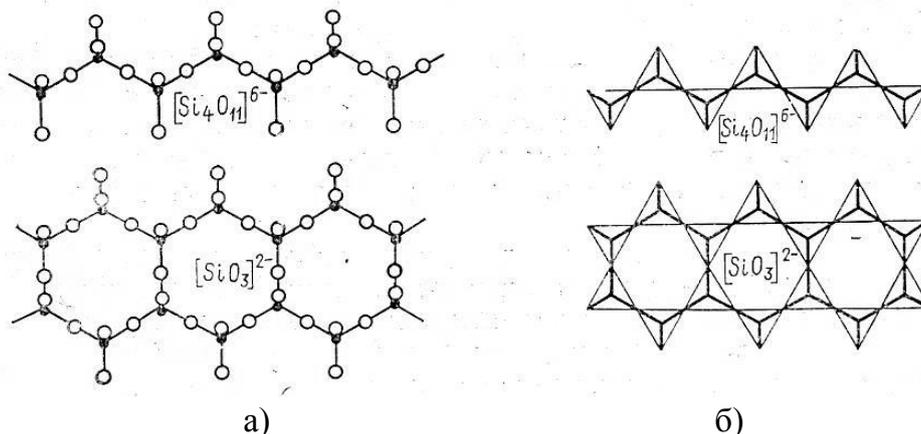


Рис. 3.12. Слоистый мотив структуры – лист кремнекислородных тетраэдров [3, с. 41]

Каркасный мотив структуры. В этом случае все координационные структуры соединены друг с другом только общими вершинами в бесконечные в трех измерениях каркасы (рис. 3.13). В данной структуре координационные полиэдры имеют общие вершины, но нигде не соприкасаются ребрами или гранями. Особенностью каркасной структуры является наличие больших пустот между отдельными соединенными вершинами полиэдров.

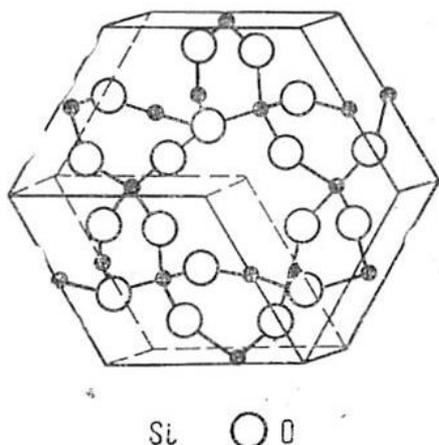


Рис. 3.13. Каркасный мотив структуры на примере структуры кварца [3, с. 42]

Необходимо отметить, что мотив структуры определяет многие физические свойства, которые в основном зависят от состава самих атомов или ионов, входящих в кристаллическую структуру (например, удельный вес, цвет), типа связи (например, твердость, ковкость, растворимость, электропроводность, теплопроводность) и т. п.

3.5. Изоморфизм

Изоморфизм – способность элементов (атомов, ионов) замещать друг друга в кристаллических решетках, не нарушая их строения.

Как известно, сплавы металлов представляют собой кристаллические структуры переменного состава, в которых атомы одного элемента располагаются в промежутках кристаллической решетки другого (твердые растворы второго рода). В отличие от твердых растворов

второго рода в твердых растворах первого рода атомы (ионы) одного кристаллического вещества могут замещаться атомами (ионами) другого вещества, которые располагаются в узлах кристаллической решетки. Такие растворы называются изоморфными смесями и широко распространены в природных условиях.

Необходимо отметить, что некоторые элементы не образуют своих собственных минералов: один ведущий элемент в небольшой степени изоморфно замещается другим второстепенным рассеянным элементом (в природе в рассеянном состоянии находятся рубидий, индий, кадмий, германий и др.). И чтобы их извлечь, важно знать, в какой форме они находятся.

Условия, необходимые для проявления изоморфизма [3, с. 43]:

- замещаться могут ионы одного знака, т. е. катион на катион, анион на анион;
- замещаться могут только атомы или ионы близкого размера, т. е. разница величины ионных радиусов иона замещаемого и замещающего не должна превышать, по В. М. Гольдшмидту, при совершенном изоморфизме 15 и несовершенном 25 %. Если же величина более 40 %, изоморфизм невозможен.

При совершенном изоморфизме один ион может в любых количествах замещаться другим ионом (например, ион Fe^{2+} на Mg^{2+}), при несовершенном изоморфизме такое замещение возможно только в строго ограниченных пределах (например, замещение Ca^{2+} на Mg^{2+}).

Разница величины ионных радиусов иона определяется следующим образом:

$$\frac{R_2 - R_1}{R_1} 100,$$

где R_1 – меньший ионный радиус, R_2 – наибольший ионный радиус;

- замещаться могут только ионы, близкие по степени поляризации, т. е. по степени ионно-ковалентной связи;
- замещаться могут только элементы, имеющие одинаковое координационное число в данной кристаллической структуре;
- изоморфные замещения должны происходить таким образом, чтобы не нарушался электростатический баланс кристаллической решетки;
- изоморфные замещения протекают в сторону приращения энергии решетки, т. е. количества энергии, которое выделяется при соединении катионов и анионов, находящихся в изолированном состоянии, в твердую кристаллическую решетку.

Следует обратить внимание на то, что изоморфизм зависит и от структуры кристаллической решетки, так как каждый ион в кристаллической решетке имеет свою изоморфность.

Для того чтобы показать, что несколько ионов изоморфно замещают друг друга, их ставят в круглые скобки, разделяя запятыми, при этом на первом месте ставят основной ион, а далее располагают ионы в последовательности уменьшения их содержания.

Типы изоморфизма:

- изовалентный;
- гетеровалентный;
- изоструктурный;
- изоморфизм особого рода.

Изовалентный изоморфизм характеризуется тем, что в этом случае происходит замещение ионов одинаковой валентности (разница в размерах ионных радиусов не должна быть более 15 %).

В табл. 5 и 6 приведены размеры ионных радиусов.

Таблица 5

Размеры ионных радиусов для одновалентных ионов

Размеры ионных радиусов, Å								
Li ¹⁺	Cu ¹⁺	Na ¹⁺	Ag ¹⁺	K ¹⁺	Au ¹⁺	Ti ¹⁺	Rb ¹⁺	Cs ¹⁺
0,78	0,96	0,98	1,33	1,33	1,37	1,49	1,49	1,65

Таблица 6

Размеры ионных радиусов для двухвалентных ионов

Размеры ионных радиусов, Å									
Be ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
0,34	0,78	0,83	0,83	0,78	0,82	0,91	1,05	1,27	1,43

Пример: Определить возможность изоморфизма для ионов Fe²⁺ и Mg²⁺. При возможности изоморфизма определить его тип.

Для определения возможности изоморфизма необходимо определить разницу величины ионных радиусов ионов Fe²⁺ и Mg²⁺:

$$\frac{0,83 - 0,78}{0,78} 100 = 6,4 \%$$

Так как разница величины ионных радиусов иона Fe^{2+} и Mg^{2+} менее 15 %, то изоморфизм возможен, и он является совершенным.

Гетеровалентный изоморфизм – происходит замещение ионов различной валентности. В этом случае один ион не может замещаться другим без того, чтобы не нарушился электростатический баланс кристаллической решетки. Поэтому происходит замещение не иона на ион, как при изовалентном изоморфизме, а наблюдается замещение группы ионов определенной валентности на другую группу ионов при сохранении той же суммарной валентности (табл. 7).

При этом типе изоморфизма следует иметь в виду, что замещение иона одной валентности на один другой всегда связано с компенсацией валентности, которая может происходить как в катионной, так и анионной части соединения.

Поэтому необходимо соблюдать следующие условия [3, с. 45]:

а) сумма валентности замещаемых ионов должна быть равна сумме валентностей замещающихся ионов;

б) сумма ионных радиусов замещаемых ионов должна быть близка к сумме ионных радиусов и может отличаться от нее не более чем на 15 % (для совершенного изоморфизма).

Таблица 7

Гетеровалентные замещения минералов

Замещаемая группа	Замещающая группа	Примеры минералов
$Ca^{2+} Al^{3+}$	$Na^{1+} Si^{4+}$	Плагиоклазы, скаполиты
$Ca^{2+} Ca^{2+}$	$Na^{1+} TR^{3+}$	Апатит, перовскит
$Ca^{2+} Ti^{4+}$	$Na^{1+} Nb^{5+}$	Перовскит, лопарит, сфен
$Ca^{2+} Mg^{2+}$	$Na^{1+} Al^{3+}$	Актинолит
$Mg^{2+} Mg^{2+}$	$Li^{1+} Al^{3+}$	Биотит, лепидолит, роговая обманка
$Mg^{2+} Si^{4+}$	$Al^{3+} Al^{3+}$	Авгит, роговая обманка

Изоструктурный изоморфизм характеризуется тем, что при этом виде изоморфизма происходит замещение не одного или группы ионов на другой ион или на другую группу, а замещение целого «блока» одной кристаллической решетки на другой такой же «блок». Необходимым условием является однотипность структуры минерала или близкие размеры элементарных частиц. Например, в кристаллической решетке виллемита может происходить замещение $Zn_2[SiO_4]$ на $Be_2[SiO_4]$.

Изоморфизм особого рода характерен для минералов, в которых компенсация валентностей происходит за счет высвобождения из кристаллической решетки отдельных ионов и образования в узлах её вакантных мест – дефектов. Так, например, при замещении в пироклоре $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Ca^{2+} на Ce^{3+} и U^{4+} компенсация валентностей может осуществляться за счет уменьшения числа катионов кальция с образованием в структуре минерала вакантных положений, не заполненных катионами. При этом формула пироклора будет иметь вид – $(\text{Ca}, \text{Ce})_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_7$. Подобные замещения, приводящие к возникновению анионных и катионных вакансий в кристаллических решетках, называются «изоморфизмом с вычитанием». В редких случаях возможна компенсация валентностей за счет появления дополнительных анионов, располагающихся в междоузлиях решетки.

На рис. 3.14 представлены схемы, составленные А. И. Гинзбургом.

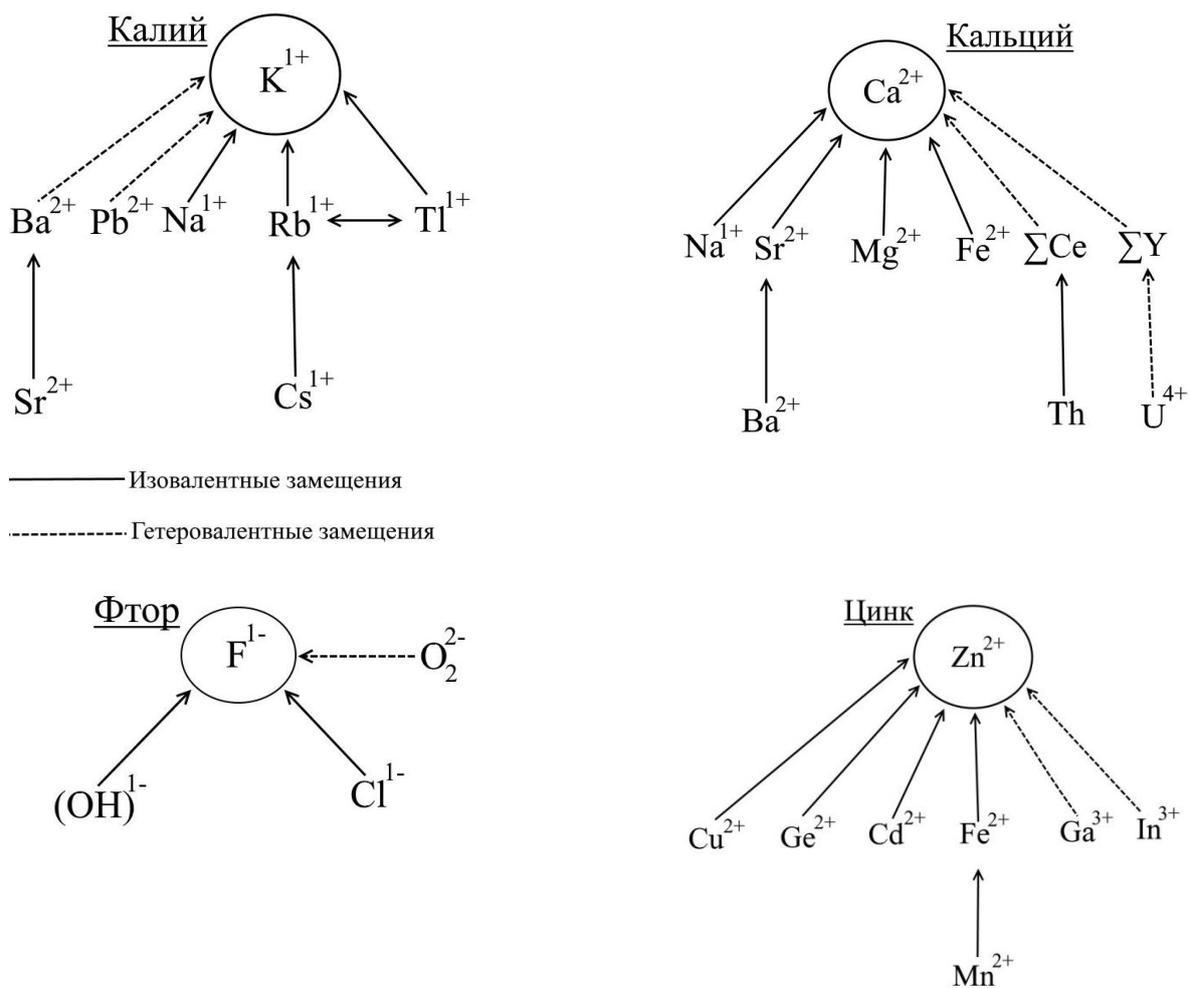


Рис. 3.14. Схемы А. И. Гинзбурга

3.6. Полиморфизм

Полиморфизм в буквальном смысле слова означает многоформенность (следует понимать как многоструктурность). При полиморфизме одно и то же по составу вещество образует модификации с разными структурами.

Наглядным примером служат алмаз и графит, которые имеют одинаковый химический состав, но разные структуры, поэтому они резко отличаются по своим свойствам.

Алмаз замечателен своей твердостью и является наиболее твердым из всех минералов. По шкале Мооса он заслуженно занимает наивысшую ступень, т. е. 10. Кристаллы алмаза привлекают сильным блеском, они бесцветны и прозрачны.

Графит обладает абсолютно иными свойствами, его твердость по шкале Мооса равна единице. Графит отличается черным цветом, он непрозрачен.

Резкие различия в свойствах алмаза и графита связаны с различиями в структуре этих минералов (рис. см. 3.3).

Контрольные вопросы

1. Что изучает кристаллохимия?
2. Как изменяется сила взаимодействия при сближении атомов в кристалле?
3. Типы химических связей.
4. Сравните молекулярные и ковалентные кристаллы.
5. Охарактеризуйте металлические кристаллы. Как влияет металлический тип связи на свойства кристаллических веществ?
6. Какие кристаллы называются ионными? Почему ионные кристаллы являются полупроводниками или диэлектриками?
7. Какие кристаллические решетки образуют основные конструкционные материалы?

8. Что понимают под координационным числом? Определите координационное число для меди.
9. Нарисуйте кристаллографическую плоскость (111) в кубической решетке.
10. Какими способами изображают структуры минералов?
11. Что понимают под мотивом структуры?
12. Охарактеризуйте известные мотивы структуры.
13. Что такое изоморфизм? Каковы условия, необходимые для выявления изоморфизма?
14. Типы изоморфизма.
15. Определите возможность изоморфизма для ионов Mn^{+2} и Ca^{+2} .
16. Что понимают под изоморфизмом особого рода?

Глава 4. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ИЗ ФИЗИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Физическая кристаллография описывает физические свойства кристаллических веществ – механические, оптические, тепловые, электрические и магнитные, а также устанавливает зависимость между свойствами кристаллов и их внутренним строением.

Как известно, физические свойства определяются:

- природой химических веществ, входящих в их состав;
- взаимным расположением входящих в состав химических элементов.

Изучение физики кристаллов имеет большое практическое и научное значение и в настоящее время, так, например, тепловой эффект рубина, оптические свойства кальцита, флюорита и другое широко применяются в различных отраслях народного хозяйства.

4.1. Твердость кристаллов

Твердостью называется степень сопротивления вещества какому-либо внешнему механическому воздействию. Твердость – важный диагностический признак при определении минералов.

В минералогической практике для приближенной оценки твердости минералов применяют обычно метод Мооса (метод царапания). С этой целью проводят сравнение с помощью эталонов шкалы Мооса. В шкалу Мооса входят десять минералов (табл. 8). Твердость минералов условно обозначается целыми числами. Минералы расположены так, что каждый последующий минерал может поцарапать все предыдущие. Безусловно ясно, что полученные таким образом результаты весьма приближенные.

Таким образом, более твердые эталоны царапают исследуемый объект, более мягкие – царапаются сами, т. е., если какой-нибудь минерал царапается ортоглазом, а сам оставляет царапину на апатите, то его твердость заключается между 5 и 6.

Существует так называемая бытовая шкала Мооса, где за эталоны твердости принимаются определенные предметы (табл. 9).

Таблица 8

Эталоны шкалы Мооса

№ п/п	Минерал	Твердость по шкале Мооса
1	Тальк $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$	1
2	Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (каменная соль NaCl)	2
3	Кальцит $Ca[CO_3]$	3
4	Флюорит (плавиковый шпат) CaF_2	4
5	Апатит $Ca_5F[PO_4]_3$	5
6	Полевой шпат (ортоклаз) $K[AlSi_3O_8]$	6
7	Кварц SiO_2	7
8	Топаз $Al_2(F, OH)_2[SiO_4]$	8
9	Корунд Al_2O_3	9
10	Алмаз C	10

Таблица 9

Бытовая шкала Мооса

№ п/п	Предмет	Твердость по шкале Мооса
1	Карандаш мягкий	1
2	Ноготь	2
3	Медная монета	3
4	Простое (оконное) стекло	5
5	Лезвие стального ножа	6
6	Напильник	7

Твердость относится к тем свойствам, в отношении которых кристаллы обнаруживают анизотропию (за исключением кристаллов кубической сингонии).

Даже при помощи шкалы Мооса можно подметить анизотропию твердости некоторых кристаллов. Весьма резкая анизотропия твердости наблюдается у кристаллов дистена: в одном направлении твердость равна 4,5 (апатит царапает, а флюорит не царапает), а в другом направлении – 7 (топаз царапает, а полевой шпат не царапает).

Твердость, как и многие физические свойства кристаллов, зависит от их внутреннего строения и особенностей составляющих их химических элементов, а именно [3, с. 51 – 52]:

- а) чем меньше межплоскостные расстояния, тем больше твердость;
- б) для различных кристаллов с одинаковым типом структуры твердость возрастает с повышением валентности катионов (табл. 10);
- в) твердость возрастает с увеличением координационного числа катионов;
- г) чем меньше ионный радиус химических элементов, тем выше твердость.

Таблица 10

Влияние валентности на твердость минералов

Химический состав	NaF	MgO	ScN	TiC
Валентность	1	2	3	4
Твердость	3,2	6,5	7,8	8,9

К точным количественным методам определения твердости хрупких тел относится метод определения микротвердости, который был разработан советскими учеными М. М. Хрущевым и Е. С. Берковичем. Суть метода заключается в том, что под определенной нагрузкой в исследуемый образец вдавливается четырехгранная алмазная пирамида. Твердость определяется по формуле

$$H_{\mu} = 1,854 \frac{P}{d^2},$$

где P – нагрузка, кгс; d – диагональ отпечатка, мм.

4.2. Спайность

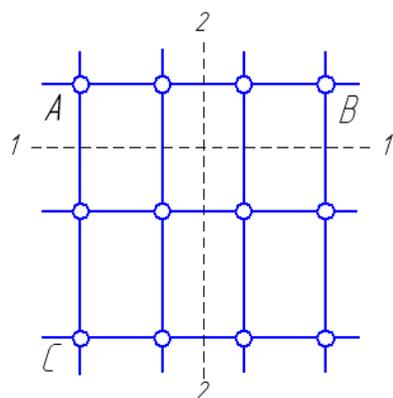
Спайность – способность кристаллов раскалываться (или расщепляться) по определенным параллельным плоскостям, соответствующим плоским сеткам кристаллов. Плоскости раскалывания получаются зеркально-гладкими.

Плоскостями спайности называются плоскости, по которым происходит раскалывание кристалла. Они всегда параллельны действительным граням кристалла.

Различают спайность по направлению и спайность по степени совершенства.

В случае если спайность наблюдается в одном из направлений, то говорят о пинакоидальном характере спайности, в двух направлениях – по призме, в трех – по кубу и т. д.

Спайность и степень ее совершенства определяются особенностями внутреннего строения кристаллов.



Плоская сетка с различной плотностью узлов по направлениям AB и AC

На рисунке представлена плоская сетка, в которой по направлению *AB* узлы располагаются чаще, чем по *AC*. Следовательно, силы сцепления между частицами в горизонтальных рядах (по *AB*) значительно больше, чем в вертикальных (по *AC*). Ясно, что сетка, показанная на рисунке, будет легче разрываться по линии 1-1, чем по линии 2-2.

Следовательно, спайность в кристаллах будет наблюдаться в направлениях, параллельных плоскостям с наибольшей ретикулярной плотностью, т. е. спайность будет проходить параллельно сеткам, наиболее слабо связанным между собой.

Спайность также является важным диагностическим признаком для определения минералов. В качестве примера может служить совершенная спайность в двух направлениях под углом 56° , которая наблюдается у роговых обманок, а угол 87° между плоскостями трещин спайности характерен для пироксенов.

Спайность кристаллов имеет важное значение, это свойство широко используется в различных отраслях науки и техники. Например, пластинчатая структура графита позволяет использовать его в составе смазочных материалов.

4.3. Способность к пластической деформации

Под пластической деформацией кристалла понимается изменение его формы под действием приложенных внешних сил.

Различают пластическую деформацию скольжением и сдвига с образованием двойников.

При пластической деформации скольжением наблюдается параллельное перемещение слоев кристаллического вещества вдоль плоскости, которая должна быть параллельна одной из плоских сеток

пространственной решетки. Скольжение происходит без разрывов кристалла. При этом частицы кристалла сохраняют свою параллельную ориентировку. Под направлением скольжения понимают направление, по которому происходит скольжение. Как правило, эти направления параллельны рядам пространственной решетки, в которых элементарные частицы наиболее прочно связаны между собой.

Деформация скольжением широко распространена среди металлов, чем объясняется их ковкость, т. е. способность принимать любую форму под влиянием внешнего воздействия.

При деформации сдвига с образованием двойников также происходит перемещение слоев вдоль плоскости двойникования, но в этом случае частицы кристалла меняют свою ориентировку.

4.4. Тепловые свойства кристаллов

Из тепловых свойств кристаллов наибольшее значение имеют теплопроводность и тепловое расширение.

Под теплопроводностью понимают количество теплоты, прошедшее через единицу поверхности кристалла при разности температур в один градус.

Коэффициенты теплопроводности по разным направлениям в одних и тех же кристаллах неодинаковы. Анизотропия теплопроводности находится в прямой зависимости от структуры кристаллов. Теплопроводность кристаллов значительно выше в направлениях, параллельных спайности.

Максимальная теплопроводность наблюдается в тех плоскостях и направлениях, в которых проявляются максимальные силы связи.

В случае, если кристалл подвергается равномерному нагреву, то он будет испытывать однородную деформацию в определенном направлении на определенную величину. *Под коэффициентом линейного температурного расширения* в данном направлении понимают относительное изменение длины кристалла в данном направлении при изменении температуры на один градус.

Коэффициент линейного температурного расширения зависит от силы связи в кристалле. Чем сильнее сила связи между ионами или атомами кристаллического вещества, тем он меньше.

Примером практического использования является введение некоторых минералов с малым значением коэффициента линейного температурного расширения в состав керамических масс, которые используются в условиях резко изменяющихся температур.

4.5. Электрические свойства кристаллов

Электризация кристалла может возникнуть в результате:

- механической деформации (сжатия, растяжения) – *пьезоэлектричество*;
- нагрева или охлаждения, т. е. изменения температуры – *пироэлектричество*;
- трения – *трибоэлектричество*;
- нагрева места соприкосновения двух кристаллов – *термоэлектричество* (термоэлементы или термопары).

Под пьезоэлектрическим эффектом (пьезоэлектричеством) понимается возникновение электрических зарядов на поверхности кристалла при его деформации (сжатии). Такое явление наблюдается на кристаллах кварца, турмалина и т. п. Необходимым условием существования пьезоэлектричества является отсутствие центра симметрии в кристаллах-диэлектриках, т. е. наличие в них геометрических полярных направлений.

Полярными направлениями называются такие направления в кристалле, концы которых не связаны элементами симметрии.

Явление пьезоэлектричества обратимо: если кварцевую пластинку поместить в электрическое поле, она начнет испытывать механические деформации. Эти свойства кварца и турмалина используются в радиотехнике, электротехнике и т. п.

Под пироэлектричеством понимается электричество, возникающее в кристаллах в связи с колебаниями температуры. Пироэлектричество протекает в кристаллах по определенным направлениям и возникает в кристаллах, в которых отсутствует центр инверсии.

Явление пироэлектричества наблюдается только у диэлектриков. Наиболее ярко эти свойства выражены в кристаллах турмалина.

4.6. Оптические свойства кристаллов

Как известно, свет представляет собой сложные электромагнитные колебания. Различают *обыкновенный (естественный) свет* и *плоскополяризованный свет*.

В обыкновенном свете световые колебания распространяются перпендикулярно к световой нормали во всех возможных направле-

ниях. В плоскополяризованном свете колебания световой волны совершаются только в одной плоскости.

Направление распространения световой энергии принято называть *световым лучом*.

Гармоничный характер колебательных движений световых волн позволяет изображать явления распространения света в виде синусоидальной кривой. Расстояние между ближайшими соответствующими точками синусоиды называется *длиной волны*.

Скорость распространения света v определяется по формуле

$$v = \lambda \nu,$$

где λ – длина волны; ν – частота колебательного движения света, т. е. число колебаний, совершаемых излучением данной длины волны в одну секунду.

Понятно, что частота колебаний определяет цвет монохроматического излучения, каждому цвету соответствует своя длина волны.

К основным оптическим свойствам относятся показатель преломления, двойное лучепреломление, поляризация, интерференция света и др.

В оптически изотропных средах явление преломления характеризуется *показателем преломления n* , который определяется отношением скоростей прохождения света в среде падения v_1 и в среде преломления v_2 :

$$n = \frac{v_1}{v_2}.$$

Большинство прозрачных минералов являются оптически анизотропными. Проходящий через такие кристаллы свет преломляется неодинаково в разных направлениях.

Разложение луча при преломлении на два луча называется *двупреломлением*.

Величину двупреломления определяют как разность между наибольшим и наименьшим показателями преломления.

Оптические свойства имеют практическое значение, например, широко используются оптические свойства кальцита, флюорита (плавиковый шпат) и других минералов.

Контрольные вопросы

1. Что изучает физическая кристаллография?
2. Чем определяются физические свойства кристаллов?
3. Что понимают под твердостью кристалла?
4. Как осуществляется приближенная оценка твердости минералов?
5. Что представляет собой бытовая шкала Мооса?
6. Что такое спайность?
7. Опишите способность кристаллов к пластической деформации?
8. Какие свойства относятся к тепловым?
9. Каким образом возникает электризация кристалла?
10. Что такое пьезоэлектрический эффект?
11. Что понимают под пьезоэлектричеством?
12. Какие свойства кристалла относятся к оптическим свойствам?

Глава 5. ВВЕДЕНИЕ В МИНЕРАЛОГИЮ

Минералогия – это наука о минералах. В её задачу входит изучение минералов: химического состава, структуры, физических свойств, процессов образования, условий нахождения и распределения в природе, изучение минералов с целью их практического применения.

Термин «минерал» происходит от латинского слова «*minera*», что означает «рудный штуф, кусок руды».

Минералами называют химические элементы или химические соединения, которые образуются в результате различных физико-химических процессов, протекающих в земной коре без какого-либо вмешательства, в водной оболочке или атмосфере, а также в результате взаимодействия между ними.

Существуют минералы, состоящие из одного химического элемента. Примерами служат алмаз (C), графит (C), серебро (Ag), золото (Au), платина (Pt), медь (Cu), ртуть (Hg), сера (S). Однако большинство минералов представляют собой соединения постоянного или переменного состава. Например, кварц (SiO_2) и кальцит (CaCO_3) являются соединениями постоянного состава. Состав известково-натровых полевых шпатов может варьироваться, поэтому они могут служить примером соединений переменного состава.

Необходимо отметить, что минералы обычно образуют горные породы (агрегаты). В виде самостоятельных обособлений они встречаются крайне редко.

Под горными породами понимают минеральные агрегаты сравнительно постоянного химического и минерального состава, которые занимают значительные участки земной коры.

Различают мономинеральные и полиминеральные породы.

Мономинеральные породы состоят из одного минерала. К ним относятся: известняк и мрамор (состоят из минералов кальцита), кварцит (состоит из кварца) и т. п.

Полиминеральные породы состоят из нескольких минералов. Примером является гранит, состоящий из полевых шпатов, кварца и слюды.

В настоящее время известно примерно около двух тысяч минералов, остальное, по сути, – те же минералы, которые представляют собой их разновидности, выделяемые по различным признакам (составу, прозрачности, окраске и другим), либо разные названия одних и тех же минералов.

Например, разновидность циркония $Zr[SiO_4]$, содержащую до 16 % HfO_2 , называют альвитом, а при содержании примесей P_2O_5 – оямалитом и т. п. По окраске выделяют следующие разновидности кварца (SiO_2): аметист, горный хрусталь, морион, авантюрин и т. д.

Число названий минералов ежегодно увеличивается. Из всех известных минералов широко применяются лишь несколько сотен. Трудно найти отрасль промышленности, в которой в том или ином виде не применялись бы минералы.

Следует иметь в виду, что большинство минералов содержится в земной коре в небольших количествах, лишь отдельные из них образуют скопления огромных масс: руды железа (магнетит, гематит), алюминия (нефелин) и т. д.

Для любого минерала характерна его физическая и химическая гомогенность (однородность), т. е. равенство физических и химических свойств во всех или параллельных направлениях.

Химический состав минералов в общем укладывается в химическую формулу, но в зависимости от присутствующих в них примесей может несколько изменяться.

5.1. Морфология минералов

Минералы в природе редко встречаются в форме отдельных хорошо образованных кристаллов. В большинстве случаев они представляют агрегаты неправильной формы.

Как описывалось ранее, между атомами, составляющими минералы, возникают различного типа связи. В процессе образования минералов вследствие определенного сочетания атомов формируется определенная структура.

В определении морфологических особенностей и свойств минералов решающее значение имеют тип структуры и распределение связей между атомами.

В минералогии различают морфологию кристаллов и морфологию агрегатов.

Морфология кристаллов. Кристаллы минералов обладают различными размерами и имеют характерный облик (габитус). Для каждой сингонии свойственен тот или иной габитус. Его принято сравнивать с простыми формами.

По габитусу различают листоватые (образование двумерных слоев-листов), игольчатые, пластинчатые, чешуйчатые, изометрические (одинаковое развитие кристалла в трех взаимно перпендикулярных направлениях), призматические и шестоватые (возможность роста в любом кристаллографическом направлении) кристаллы.

В природе крайне редко создаются условия, в результате которых все грани кристалла развиваются строго пропорционально, т. е. образуется идеальный кристалл. Идеальному росту кристалла препятствуют многие факторы (резкое изменение температуры, неравномерный приток растворов и т. п.), наиболее развитые грани кристалла будут определять его внешнюю форму.

Очень часто наблюдаются сростки кристаллов между собой как закономерные, так и случайные. Причем несколько кристаллов могут одновременно срастаться и прорасти друг в друга.

Морфология агрегатов. Чаще всего минералы образуют агрегаты, состоящие из отдельных сросшихся зерен неправильной формы одного или нескольких минералов.

В минералогии различают морфологические типы агрегатов.

Дендриты образуются вследствие неравномерного роста кристаллов по различным направлениям.

Секреции возникают в горной породе при заполнении полостей минеральным веществом. Данные образования имеют шаровидную форму с пустотой внутри, так как заполнение идет от периферии к центру.

Конкреции также имеют шаровидную форму, однако отложение в них минерального вещества происходит от центра к периферии, поэтому внутри они заполнены.

Натечные формы образуются в полых пространствах из коллоидных растворов, которые обволакивают стенки пустот. При этом вследствие потери воды растворы загустевают и либо свисают вниз под действием силы тяжести (сталактиты), либо поднимаются вверх (сталагмиты).

5.2. Физические свойства

К основным физическим свойствам минералов относятся такие, как цвет, побежалость, цвет черты, блеск, степень прозрачности, твердость, спайность, отдельность, излом, удельный вес, магнитность, хрупкость, ковкость, гибкость, упругость.

Цвет (окраска) минералов зависит от химического состава, структуры и примесей. Например, кварц может иметь белую, серую, дымчатую, розовую, буроватую, почти черную окраску.

По окраске минералов принято судить об условиях их образования и принадлежности к определенному месторождению.

Побежалость – это явление, когда минерал помимо основной окраски в тонком поверхностном слое имеет дополнительную окраску. Эта окраска возникает в результате интерференции света в тонких пленках вследствие различных реакций. Цвета побежалости можно сравнить с радужными пленками на поверхности воды, загрязненной нефтяными продуктами.

Цвет черты – это цвет тонкого порошка минерала, образующийся при трении образца о шероховатую поверхность неглазурованной фарфоровой пластинки. Очень часто он не совпадает с внешним цветом минерала. Особенно характерным цвет черты является для малопрозрачных и непрозрачных минералов.

Цвет черты минералов – более постоянный признак в сравнении с окраской.

Блеск является следствием отражения световых лучей от поверхности минерала. Блеск зависит прежде всего от типа связи кристаллической решетки.

По характеру блеска минералы делят:

- *на минералы с металлическим блеском*, напоминающим блеск отполированной поверхности металла,
- *минералы с неметаллическим блеском* (алмазным, стеклянным, перламутровым, шелковым, жирным, смолистым, восковым и матовым).

По степени прозрачности минералы делятся:

- *на прозрачные минералы*, сквозь которые ясно видно изображение, горный хрусталь;

- *полупрозрачные минералы*, сквозь которые предметы видно с трудом, гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);

- *просвечивающиеся минералы* – минералы прозрачные в тонких слоях, опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$);

- *непрозрачные минералы*, не пропускающие свет даже в тонких обломках, пирит (FeS_2).

Спайность, как уже отмечалось ранее, – это способность минералов раскалываться по определенным плоскостям с образованием параллельных плоскостей.

По степени совершенства минералов различают следующие виды:

- *весьма совершенная спайность*, характеризующаяся очень легким расщеплением кристалла (пальцами);

- *совершенная спайность* – при слабом ударе образуются обломки кристалла с ровными плоскостями спайности;

- *средняя спайность* – при ударе наблюдается образование обломков не только по плоскостям спайности, но и образование неровных поверхностей излома по случайным направлениям;

- *несовершенная спайность* обнаруживается с трудом и проявляется только на небольших участках;

- *весьма несовершенная спайность* – отсутствие спайности.

Отдельность, по Н. В. Белову, – отделение по плоскостям мельчайших включений других минералов, расположенных вдоль плоскостей с плотнейшей упаковкой в структуре другого минерала в виде тонких прокладок.

Излом – это поверхность раскола минералов при разламывании минералов не по плоскости спайности и отдельности.

Различают следующие виды изломов:

- *ровный излом*, типичный для материалов с повышенной спайностью – халькопирит (CuFeS_2);

- *неровный излом*, характеризующийся неровной поверхностью раскола, – апатит [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, F, OH];

- *ступенчатый излом*, типичный для минералов со спайностью в нескольких направлениях, – полевой шпат;

- *занозистый излом*, характерный для минералов цепочной структуры и волокнистого сложения. Напоминает поверхность неоструганных досок – асбест, селенит ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);

- *раковинный излом*, характерный для минералов, у которых отсутствует спайность. Напоминает внутреннюю поверхность раковины – кварц (SiO_2);

- *землистый излом*, поверхность которого шероховатая, матовая, как бы покрыта пылью, – калионит ($\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$);

- *крючковатый излом*, характерный для ковких минералов (Cu, Ag, Au). Поверхность раскола, как бы покрыта острыми крючочками;

- *зернистый излом*, на поверхности которого отчетливо видны отдельные зерна, слагающие агрегат, – хромит (FeCr_2O_4).

Удельный вес зависит от химического состава минерала, плотности упаковки и мотива структуры. Большим удельным весом обладают минералы, имеющие в своем составе элементы с большим порядковым номером.

По удельному весу минералы делят на три группы:

- *легкие минералы*, имеющие удельный вес до 2,5, – сера, гипс;
- *средние минералы*, удельный вес которых от 2,5 до 4,0, – силикаты, кварц;

- *тяжелые минералы* с удельным весом более 4,0 – гематит, самородные металлы (Cu, Au, Pt).

Магнитность минералов определяется с помощью магнита или способностью минерала отклонять магнитную стрелку на компасе.

Магнитностью обладает сравнительно небольшое количество минералов, в состав которых входят железо, кобальт, никель, марганец. Магнитные свойства хорошо выражены у магнетита (FeFe_2O_4).

Хрупкость, вязкость, ковкость. Хрупкость – это свойство минерала легко распадаться при ударе на мелкие обломки. Вязкие минералы раскалываются с трудом. Ковкие минералы сплющиваются при ударе и закругляются по краям.

Гибкость, упругость. Минерал считается гибким, если его тонкие пластинки и волокна могут изгибаться, не ломаясь. Упругим является минерал, у которого после изгибания пластинки или волокна выпрямляются сами собой.

Контрольные вопросы

1. Что изучает минералогия?
2. Чем отличаются полиминеральные породы от мономинеральных пород?
3. Что понимают под морфологией кристаллов?
4. Что понимают под морфологией агрегатов?
5. На какие типы разделяют агрегаты?
6. Какие свойства относятся к физическим свойствам?
7. Что такое побежалость?
8. Что понимают под цветом черты?
9. Как подразделяются минералы по характеру блеска?
10. Как подразделяются минералы по степени совершенства?
11. Что понимают под отдельностью?
12. Как классифицируют изломы минералов?
13. Какие группы минералов различают по удельному весу?
14. Что понимают под магнитностью минерала?
15. Какие минералы принято считать упругими?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На взгляд автора, поставленная цель – дать общее представление о кристаллографии бакалаврам по направлению подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» – достигнута.

Наличие контрольных вопросов после каждой главы способствует проверке знаний по пройденной тематике; тестовые задания (прил. 1) позволяют студентам провести самостоятельную оценку изученного материала.

Наиболее полные сведения по дисциплине студенты могут получить самостоятельно, используя литературу, указанную в библиографическом списке.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васильев, Д. М. Физическая кристаллография : учеб. пособие для металлург. специальностей вузов / Д. М. Васильев. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1981. – 248 с.

2. Вегман, Е. Ф. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография : учеб. пособие для вузов / Е. Ф. Вегман, Ю. Г. Руфанов, И. Н. Федорченко. – М. : Металлургия, 1990. – 262 с. – ISBN 5-229-00516-5.

3. Гумилевский, С. А. Кристаллография и минералогия : учеб. пособие для вузов / С. А. Гумилевский, В. М. Киршон, Г. П. Луговской ; под ред. А. И. Гинзбурга. – М. : Высш. шк., 1972. – 280 с.

4. Егоров-Тисменко, Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия : учеб. для вузов по специальности "Геология" / Ю. К. Егоров-Тисменко. – М. : Книжный дом "Университет" (КДУ), 2005. – 587 с. – ISBN 5-98227-095-4.

5. Картонова, Л. В. Основы материаловедения металлических и неметаллических веществ : учеб. пособие / Л. В. Картонова, В. А. Кечин ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2014. – 176 с. – ISBN 978-5-9984-0503-7.

6. Лахтин, Ю. М. материаловедение : учеб. для вузов / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1990. – 528 с. – ISBN 5-217-00858-X. – (Сер. Для вузов).

7. материаловедение : учеб. для вузов / Б. Н. Арзамасов [и др.] ; под ред. Б. Н. Арзамасова. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. – 646 с. – ISBN 5-7038-1860-5. – (Сер. Учебник для технических вузов).

8. Попов, Г. М. Кристаллография : учеб. для вузов / Г. М. Попов, И. И. Шафрановский. – Изд. 5-е, испр. и доп. – М. : Высш. шк., 1972. – 352 с.

9. Розин, К. М. Кристаллография и кристаллохимия. Раздел: Индицирование плоскостей и направлений в кристаллах : учеб. пособие для студентов всех специальностей фак. полупроводниковых материалов и приборов / К. М. Розин, В. С. Петраков ; Моск. гос. ин-т стали и сплавов (Технолог. ун-т) (МИСиС), Каф. физики кристаллов. – М. : [Б. и.], 2001. – 87 с.

10. Савельева, А. Д. Кристаллография и минералогия : учеб. пособие : в 3 ч. / А. Д. Савельева, П. В. Нарциссова ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2003. – Ч. 1. – 71 с. – ISBN 5-89368-407-9.

11. Солнцев, Ю. П. Материаловедение : учеб. для вузов по металлург., машиностроит. и общетехн. специальностям / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин ; под ред. Ю. П. Солнцева. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – СПб. : Химиздат, 2004. – 735 с. – ISBN 5-93808-075-4. – (Сер. Учебник для вузов).

12. Торопов, Н. А. Кристаллография и минералогия : учеб. для химико-технолог. специальностей вузов / Н. А. Торопов, Л. Н. Булак. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – Л. : [Стройиздат], 1972. – 503 с.

13. Чупрунов, Е. В. Кристаллография : учеб. для вузов по физ. и хим. специальностям / Е. В. Чупрунов, А. Ф. Хохлов, М. А. Фаддеев. – М. : Физматлит, 2000. – 496 с. – ISBN 5-94052-020-0.

14. Шаскольская, М. П. Кристаллография : учеб. для техн. вузов / М. П. Шаскольская. – М. : Высш. шк., 1976. – 392 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Тестовое задание 1

(выбрать один вариант ответа)

1. Сколько плоскостей симметрии в кубе?

- а) 4, б) 6, в) 9, г) 12.

2. Сложным элементом симметрии является

- а) центр симметрии; б) плоскость симметрии;
в) поворотная ось; г) инверсионная ось.

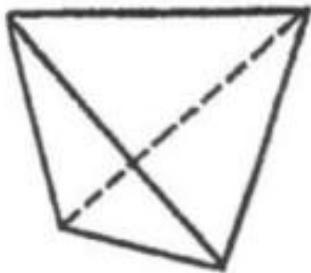
3. Что обозначает слово «эдра»?

- а) угол, б) доска, в) грань, г) один.

4. Форма, производная из тетраэдра, – на каждой грани тетраэдра по три грани в виде равнобедренного треугольника – называется

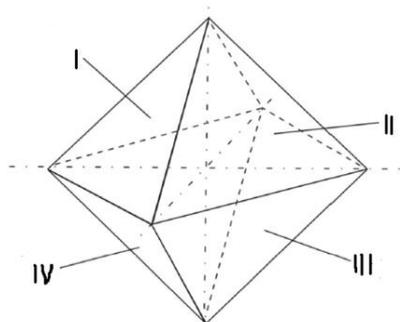
- а) гексаэдр; в) тригонритетраэдр;
б) октаэдр; г) гексатетраэдр.

5. На рисунке изображен _____.



- а) тетраэдр;
б) гексаэдр;
в) тригонритетраэдр;
г) октаэдр.

6. Под какой цифрой указана кристаллографическая плоскость (111)?



- а) I;
б) II;
в) III;
г) IV.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О КРИСТАЛЛАХ	8
1.1. Пространственная решетка, особенности её строения.....	8
1.2. Основные свойства кристаллических веществ.....	11
1.3. Пути образования кристаллов	13
1.4. Явления, сопровождающие кристаллизацию	14
Контрольные вопросы	18
Глава 2. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	19
2.1. Законы кристаллографии	19
2.2. Симметрия кристаллов	22
2.2.1. Элементы симметрии	22
2.2.2. Понятие о сингониях	25
2.3. Формы кристаллов	26
2.3.1. Простые формы	26
2.3.2. Комбинации простых форм	33
2.3.3. Формы реальных кристаллических многогранников	34
2.4. Рентгеновские лучи и структура кристаллов	35
Контрольные вопросы	39
Глава 3. ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ	40
3.1. Взаимодействие частиц в кристалле	40
3.2. Типы химических связей	42
3.2.1. Молекулярные кристаллы	42
3.2.2. Ковалентные кристаллы	43
3.2.3. Металлические кристаллы	45
3.2.4. Ионные кристаллы	47
3.3. Плотнейшие шаровые упаковки	48
3.4. Способы изображения структур минералов. Мотивы структур	52
3.5. Изоморфизм	56
3.6. Полиморфизм	61
Контрольные вопросы	61

Глава 4. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ИЗ ФИЗИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ.....	63
4.1. Твердость кристаллов	63
4.2. Спайность	65
4.3. Способность к пластической деформации	66
4.4. Тепловые свойства кристаллов.....	67
4.5. Электрические свойства кристаллов	68
4.6. Оптические свойства кристаллов	68
Контрольные вопросы	70
Глава 5. ВВЕДЕНИЕ В МИНЕРАЛОГИЮ.....	71
5.1. Морфология минералов.....	72
5.2. Физические свойства	74
Контрольные вопросы	77
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	77
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	78
ПРИЛОЖЕНИЕ	80

Учебное издание

КАРТОНОВА Любовь Владимировна

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Учебное пособие

Редактор А. А. Амирсейидова

Технический редактор С. Ш. Абдуллаева

Корректор Е. С. Глазкова

Компьютерная верстка Л. В. Макаровой

Подписано в печать 11.05.16.

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 4,88. Тираж 60 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.