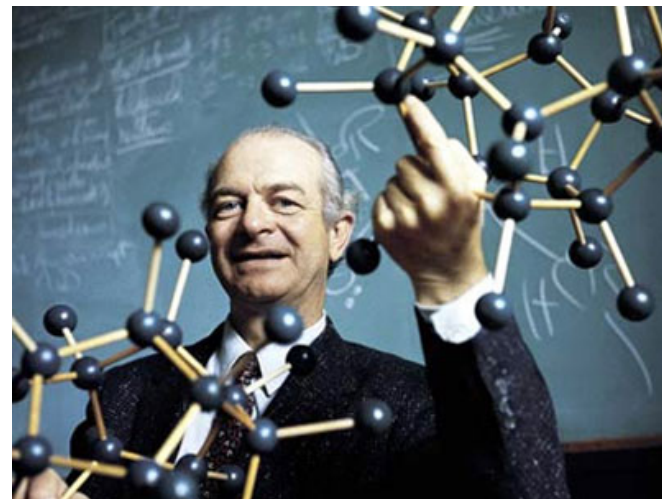


Октаэдрические и тетраэдрические мотивы в структурной минералогии

Пятое правило Полинга,
которое также называют «правилом
экономичности» или правилом
парсимонии формулируется следующим
образом:

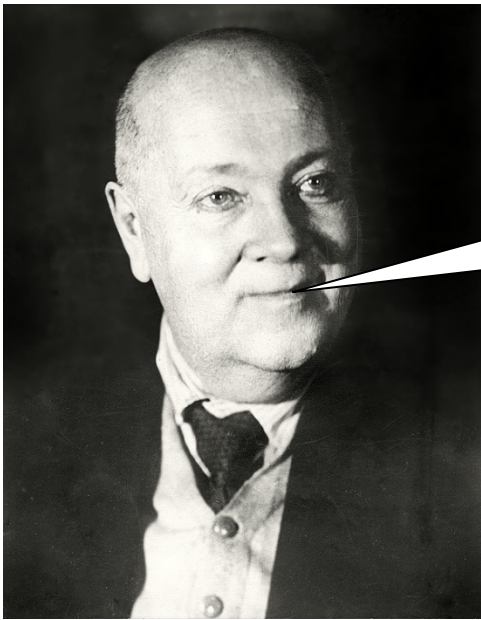
**число разных по конструкции
структурных фрагментов стремится к
минимуму.**



Лайнус Полинг (1901-1994)

Это правило утверждает, что кристаллическая структура не может быть бесконечно сложной и число ее структурных фрагментов разумно ограничено минимально возможным при данных условиях количеством.

Число известных минеральных видов очень невелико относительно синтетических соединений так как в природе действует строжайший естественный отбор, лимитирующий появление новых устойчивых минеральных видов.



А.Е.Ферсман (1883-1945)

*Природа выбирает
лишь простейшие пути
и простейшие
соединения*

При кристаллизации химического соединения (тем более минерала) оно выберет **наиболее подходящий** для данного стехиометрического соотношения СТ, причем, **по возможности максимально простой.**

В то же время анализ различных мотивов заполнения октаэдров и тетраэдров, особенно в кислородных соединениях, реализуемых в мире минералов, показывает их огромное топологическое разнообразие.

Противоречие?

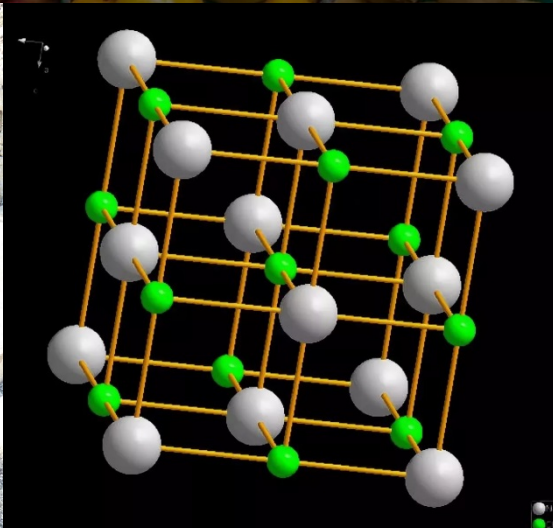


Главным законом вероятного строения кристаллической структуры является неперемное подчинение геометрического узора распределения атомов в кристаллическом пространстве одной из 230 пространственных групп симметрии.

**Атомы в кристалле располагаются
СИММЕТРИЧНО**

**А еще - наиболее
ПЛОТНО**

Что общего между пушечными ядрами, фруктами, пингвинами и кристаллической структурой поваренной соли?



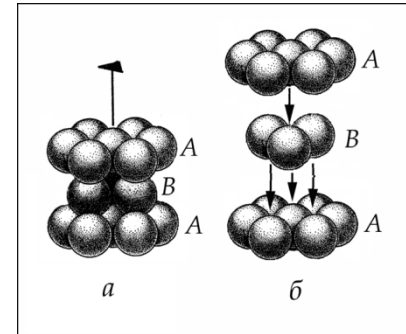
Одним из первых в научных кругах о плотности укладки сфер одинакового размера заговорил И. Кеплер в своем трактате о шестиугольных снежинках, хотя интуитивно ответ на этот вопрос во времена Кеплера был известен любому пирату или лавочнику.



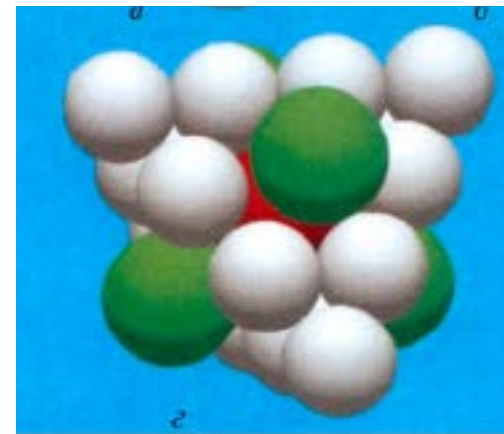
• Кеплер, со свойственной ученому доскональностью проверив все возможные на тот момент способы укладки, подтвердил, что «пиратский» способ действительно самый плотный. Но доказать это не смог. На первый взгляд не сложная задача, названная впоследствии гипотезой Кеплера, стала краеугольным камнем математики и ждала своего доказательства более 380 лет (даже больше чем знаменитая теорема Ферма).



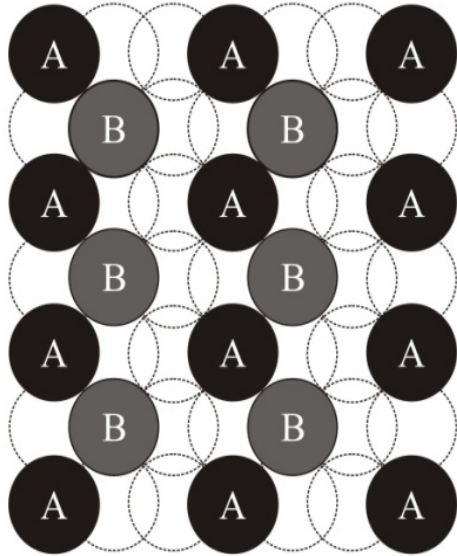
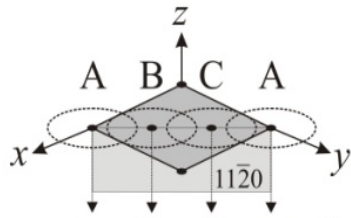
КЧ любого шара упаковки = **12**, расстояния между шарами в слое и между слоев одинаковы, **коэффициент заполнения пространства = 74,05 %**



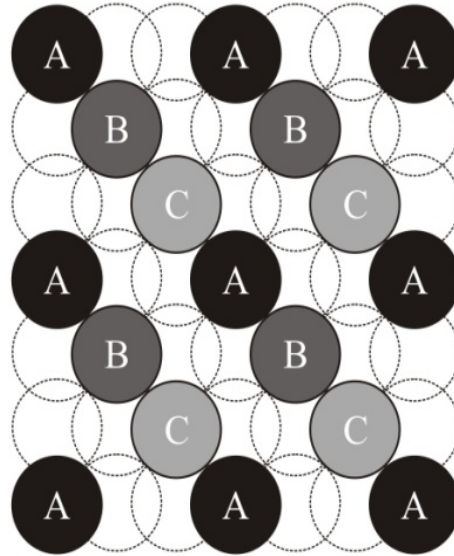
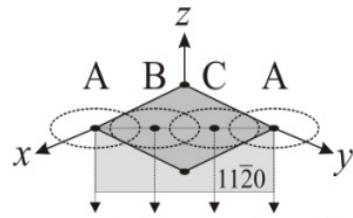
Среди интерметаллидов распространены дефектные плотнейшие упаковки, сложенные атомами различного размера, плотность которых может достигать 88,46% без заполнения пустот (например, для трехкомпонентной фазы Лавеса с соотношением радиусов 1,345 : 1,104 : 1



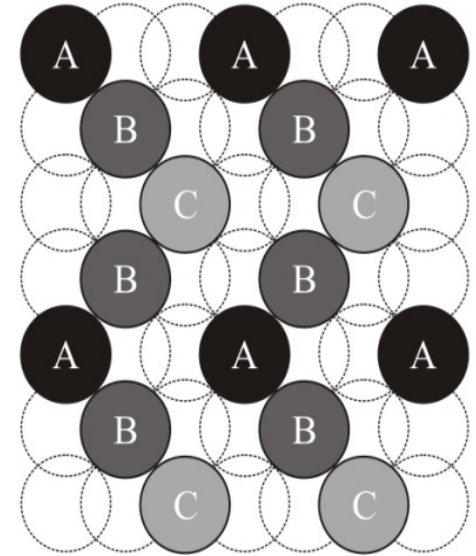
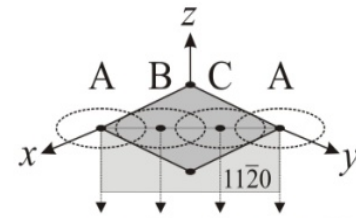
ПЛОТНЕЙШИЕ УПАКОВКИ НА ПЛОСКОСТИ $(11\bar{2}0)$



a

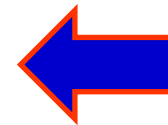


б



в

a – двухслойная упаковка (11) - **гомогенная**,
б – трехслойная упаковка (∞) - **гомогенная, решетчатая**,
в – четырехслойная упаковка (22) и все последующие - гетерогенные.



САМЫЕ
распространенные

Одним из важнейших факторов распространенности структурного типа неорганического кристалла является

наличие плотноупакованного мотива анионов,

как критерия возможно наиболее плотного заполнения пространства.

Eur. J. Mineral.
2012, 24, 163–169
Published online October 2011

The close packing in the classification of minerals

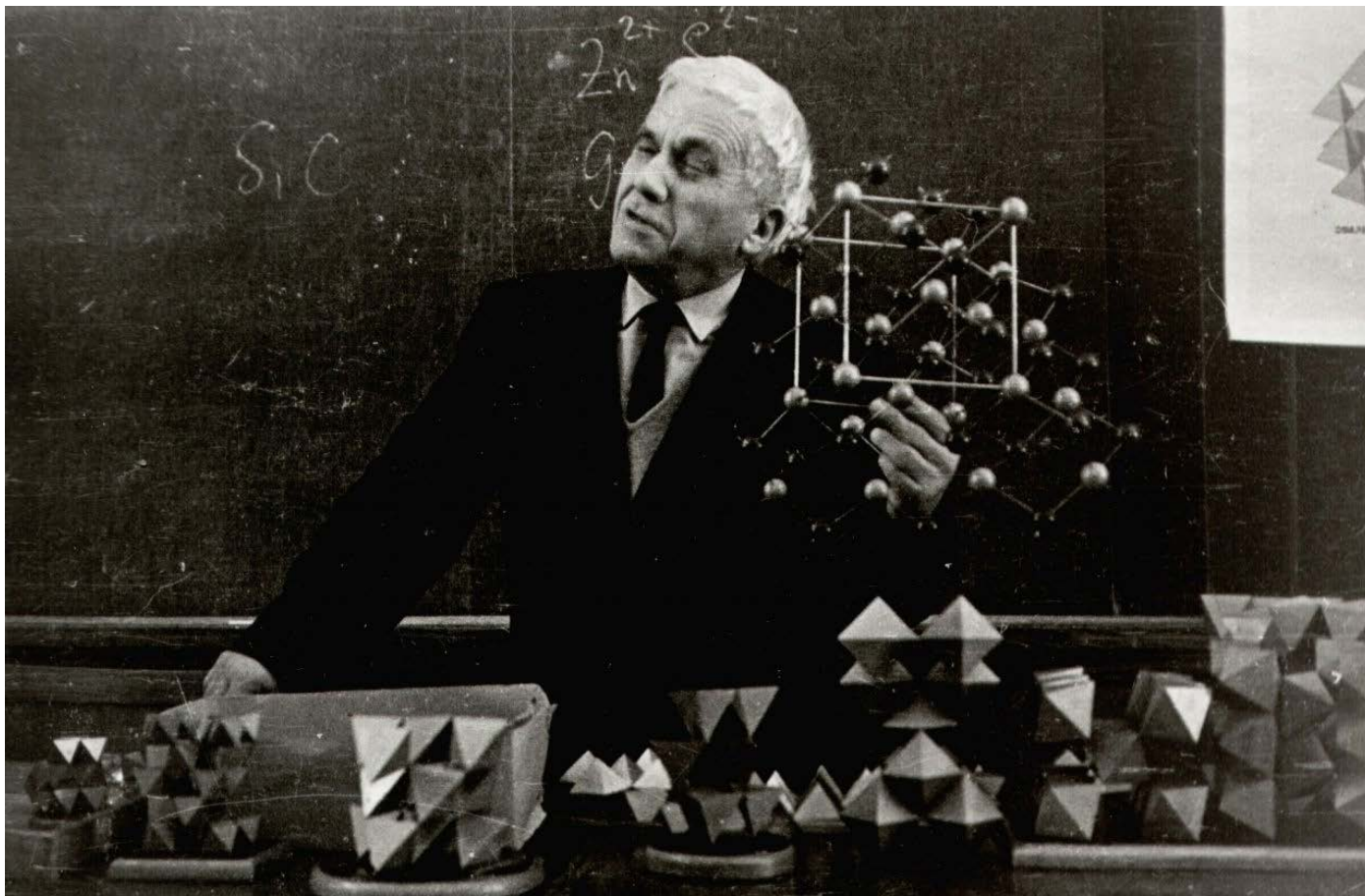
José LIMA-DE-FARIA



The category of close-packed minerals is important. It corresponds to about **14 %** of the total number **3248** of the mineral structures

- 457 из 3248
- 322 – ПУ + ПУ с заполнением пустот
- 135 – расширение понятия (совместная ПУ и т.д.)
- Выборка неполная

Jose Lima-de-Faria (1925–2018)



«Упаковки – это своеобразные «анионные» моря, в которых разыгрываются минералогические события, т.е. вся минералогическая игра сводится к распределению катионов по пустотам плотнейшей упаковки».

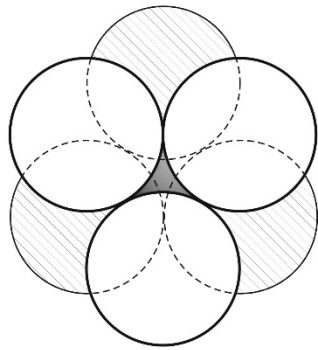
Н.В. Белов

количество октаэдрических пустот - столько же, сколько шаров

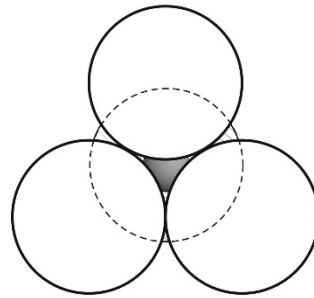
плотнейшей упаковки

количество тетраэдрических пустот - в два раза больше, чем шаров плотнейшей упаковки

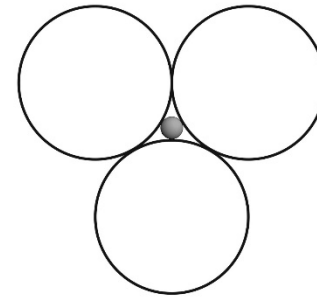
количество тригональных пустот - в 8 раз больше, чем шаров плотнейшей упаковки



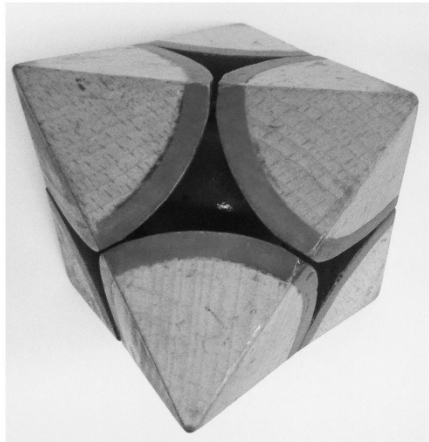
a



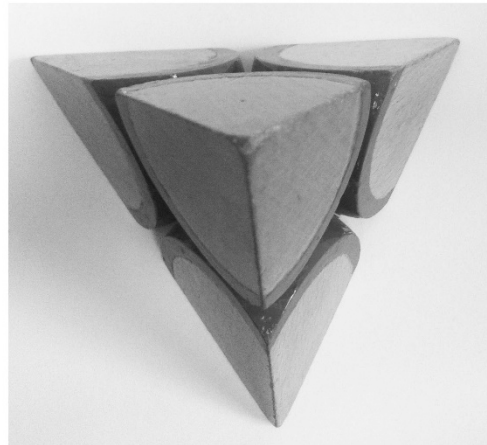
б



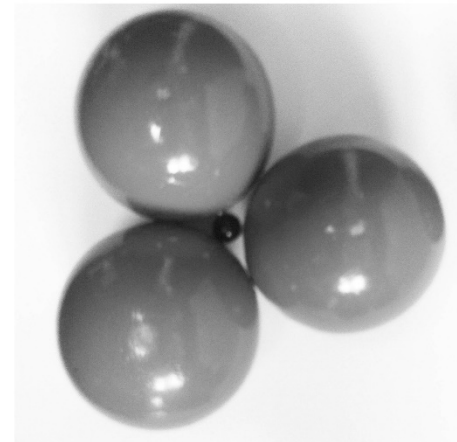
в



октаэдрическая



тетраэдрическая



тригональная

Разнообразие кристаллических структур, построенных на основе плотнейших упаковок, связано с геометрией заполнения пустот того или иного типа.

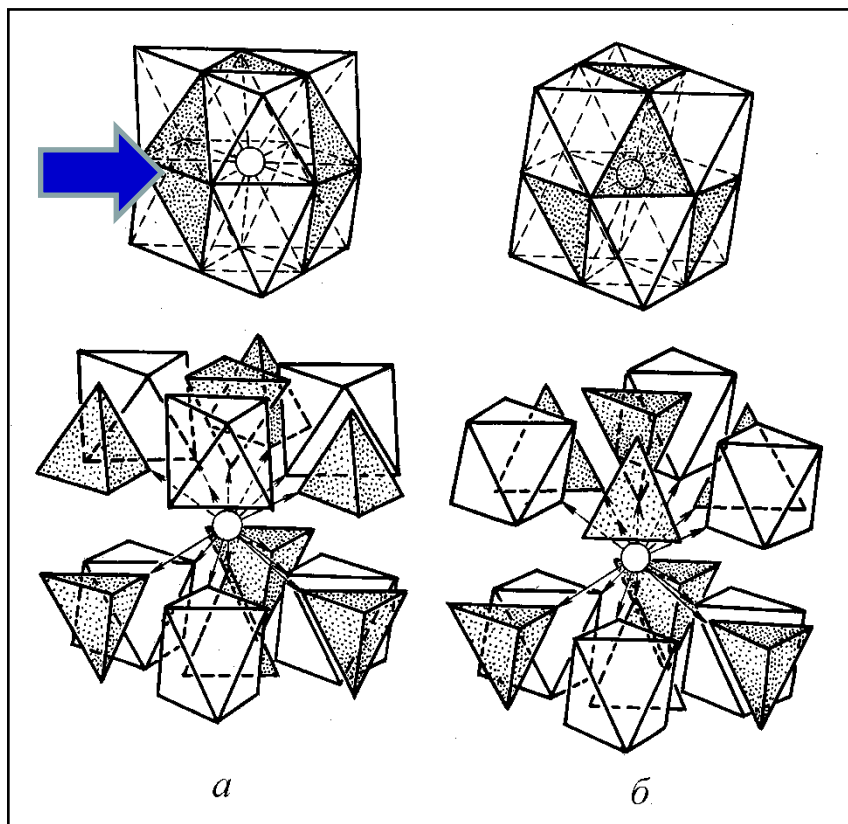
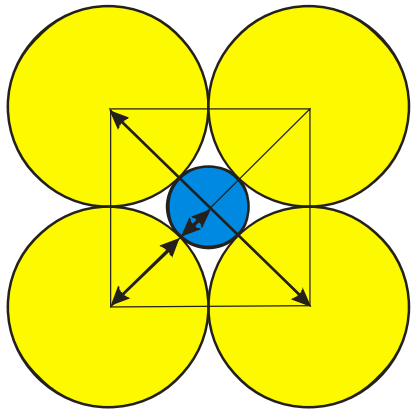


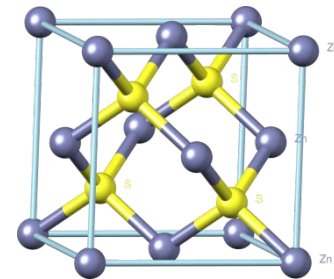
Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот в **гексагональной** (а) и кубической (б) плотнейших упаковках

В Земной коре (в силу многих причин) самым распространенным анионом является ион O^{2-} с радиусом около $1,36 \text{ \AA}$. В случае плотной упаковки его ионов в октаэдрические, тетраэдрические и тригональные пустоты такого мотива могут входить, согласно первому правилу Л. Полинга, весьма различные по размеру катионы (диапазон радиусов от $0,2$ до $1,0 \text{ \AA}$).



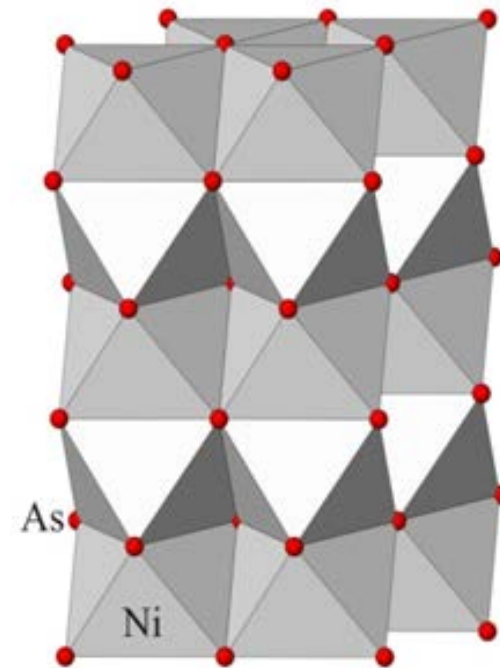
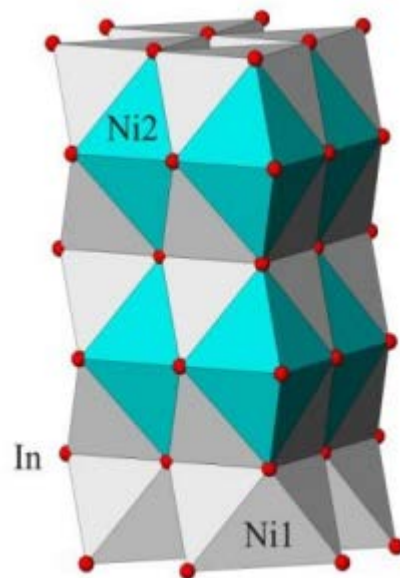
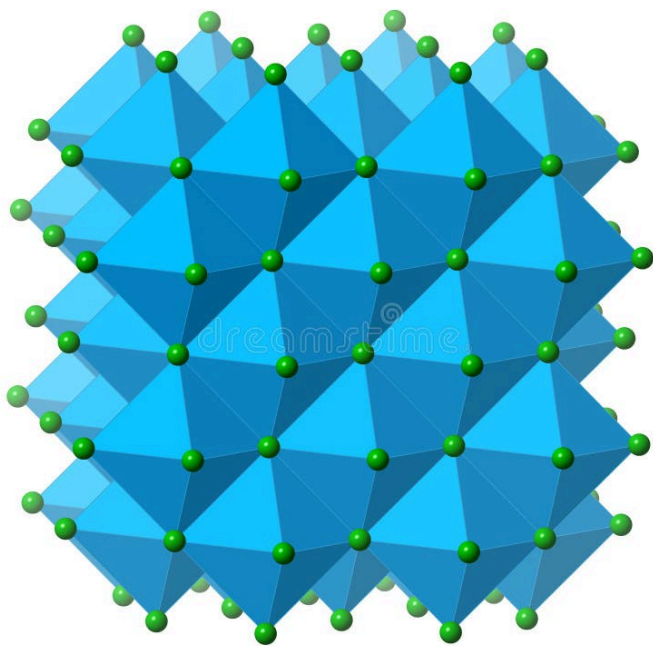
Отношение радиуса катиона в правильном октаэдрическом окружении ($0,4 - 0,7$ от радиуса аниона) Учитывая, что кислород – самый распространенный анион в природе с ионным радиусом $\approx 1,36 \text{ \AA}$, то в случае ПУ из его ионов в октаэдрические пустоты такой упаковки могут входить катионы с радиусами от $0,5$ до $1,0 \text{ \AA}$ то есть большинство металлических ионов.

Для упаковок из второго по распространенности аниона S^{2-} большее значение приобретают тетраэдрические мотивы (размерный фактор и большая ковалентность, обеспечивающая sp^3 -гибридизацию).



Октаэдрические, тетраэдрические и
треугольные мотивы в структурах на
основе плотнейших упаковок

Октаэдрические мотивы в плотноупакованных структурах, в которых заняты все октаэдрические пустоты:



Октаэдрические мотивы в плотноупакованных структурах, в которых занята **половина** октаэдрических пустот:

Оливин

Норбергит, хондродит, гумит, клиногумит

CdI₂, Mg(OH)₂

Рутил, брукит, анатаз TiO₂

Шпинель MgAl₂O₄

Диаспор AlOOH,

Гетит FeOOH,

Гроутит MnOOH,

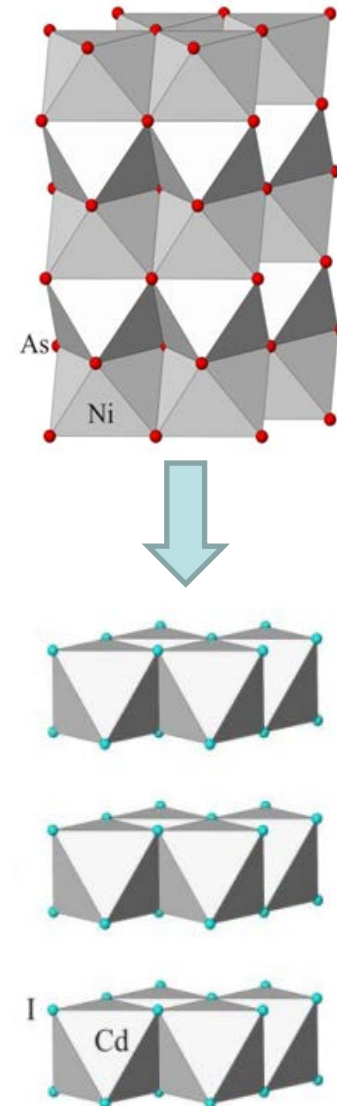
Стениерит CoOOH,

Рамсделлит MnO₂

Голландит Ba(Mn⁴⁺₇, Mn²⁺)O₁₆,

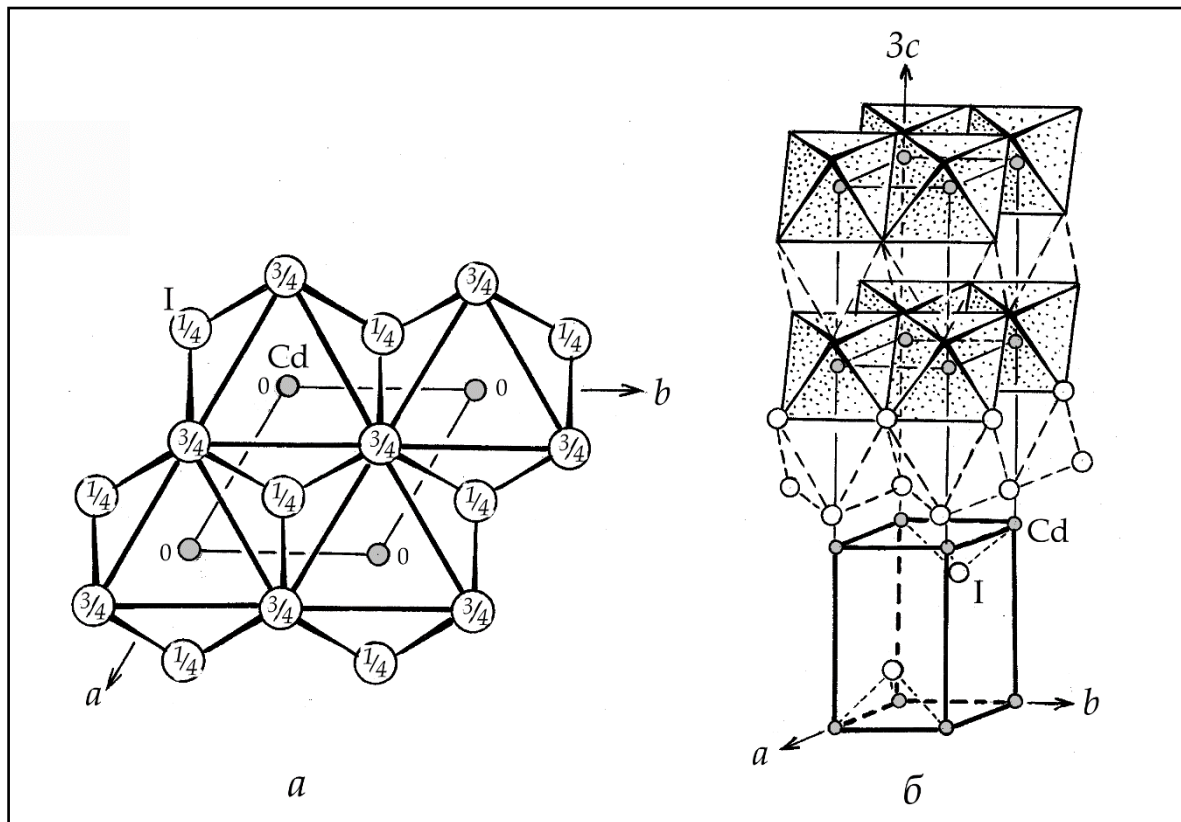
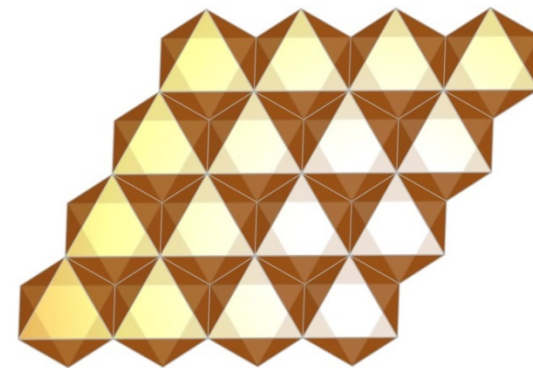
Тодорокит (Mn²⁺, Ca, Mg)Mn⁴⁺₃O₇ H₂O

Романешит Ba(Mn⁴⁺₃, Mn³⁺₂)O₁₀ H₂O,



Кристаллическая структура двухслойной модификации CdI_2

пр. гр. $P\bar{3}m1$ $a = 4.24 \text{ \AA}$, $c = 6.84 \text{ \AA}$



Позиция Cd
 $\bar{3}m$
(0 0 0)

Позиция I
 $3m$
 $2/3 \ 1/3 \ z,$
 $1/3 \ 2/3 \ -z$
 $z \sim 0.25$

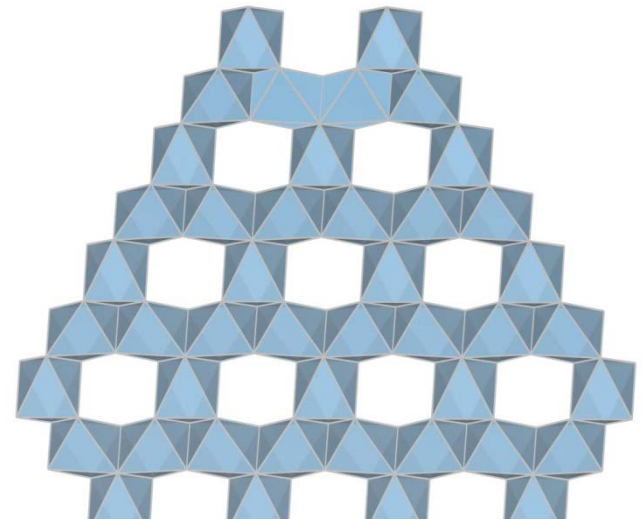
Ионы I образуют двухслойную плотнейшую упаковку,
Ионы Cd^{2+} занимают половину октаэдрических пустот послойно.

Октаэдрический мотив шпинели $MgAl_2O_4$

Основу структуры шпинели составляет плотнейшая трехслойная упаковка ионов кислорода, в которой Al занимает половину октаэдрических пустот, а Mg – 1/8 тетраэдрических пустот



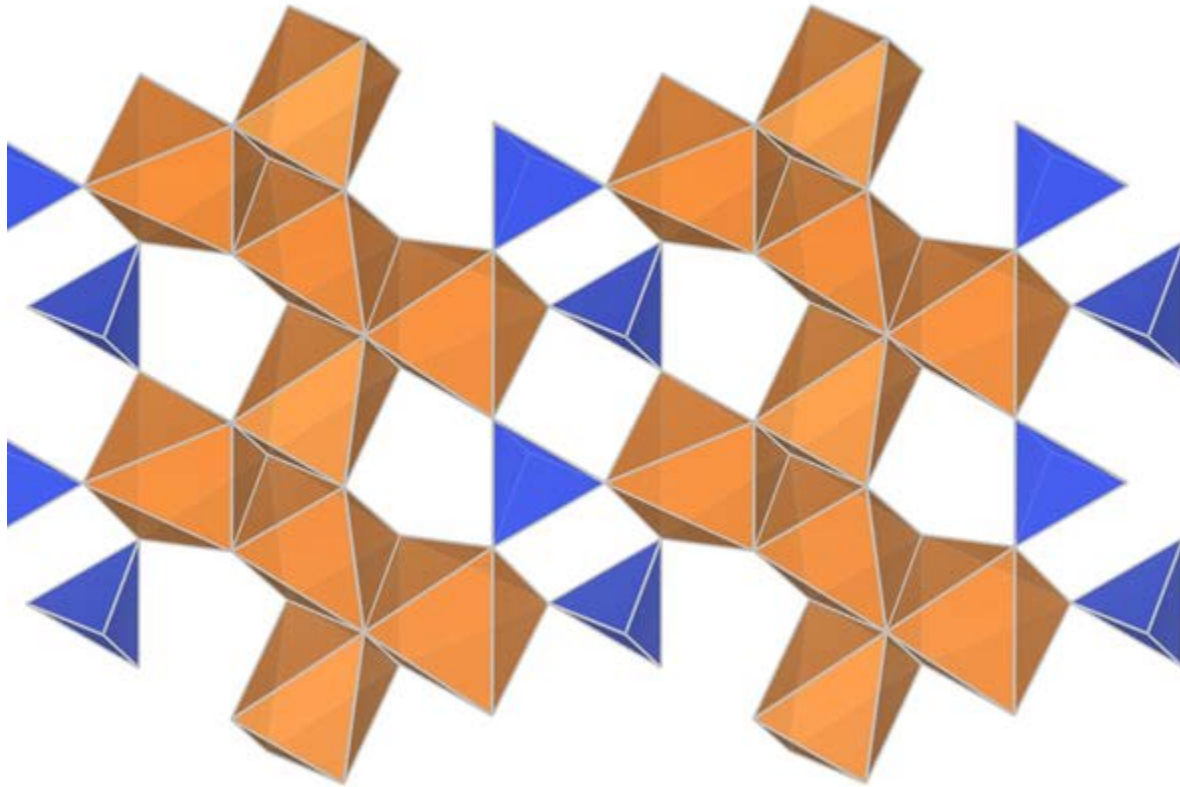
Антишпинелевый слой



Шпинелевый слой

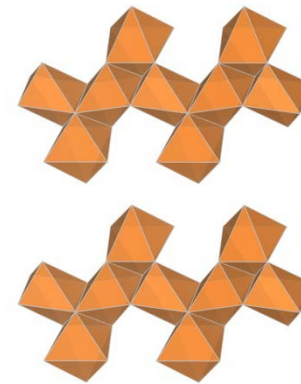
Оливины $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$

Основу структуры представлена двухслойной ПУ, в которой заполнена $\frac{1}{2}$ октаэдрических и $\frac{1}{8}$ тетраэдрических пустот

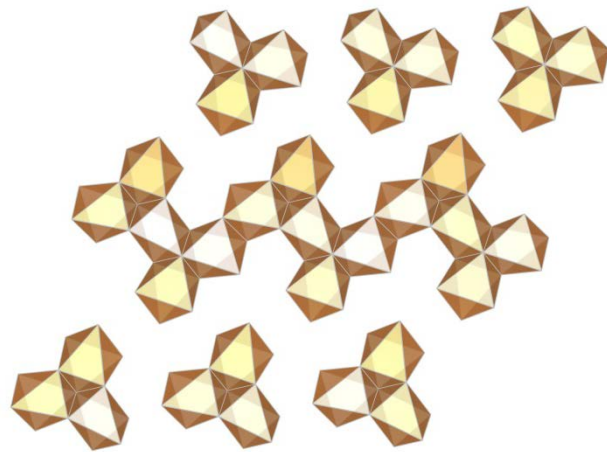


Октаэдрический мотив оливина представлен зубчатой лентой из двух неэквивалентных октаэдров.

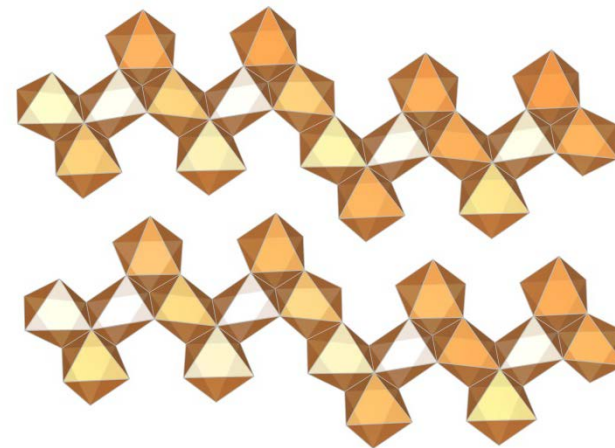
Оливиноподобные октаэдрические ленты хондродит- гумитового гомологического ряда



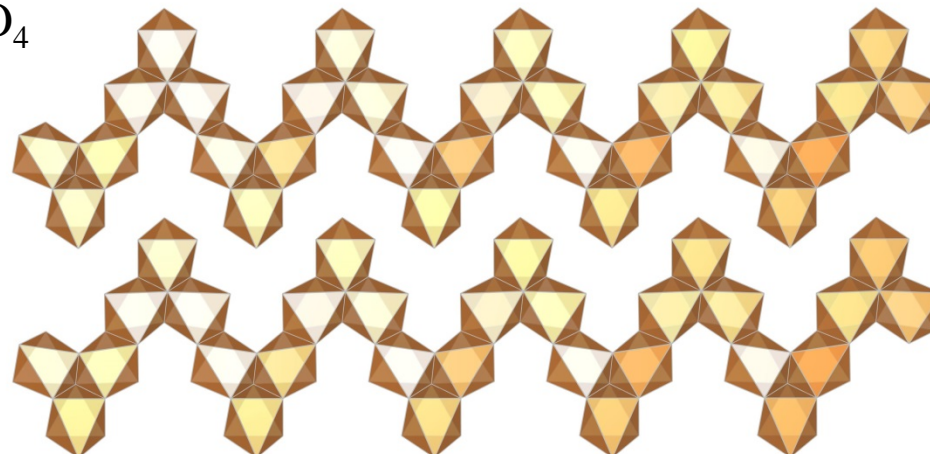
Оливин
 Mg_2SiO_4



Хондродит
 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

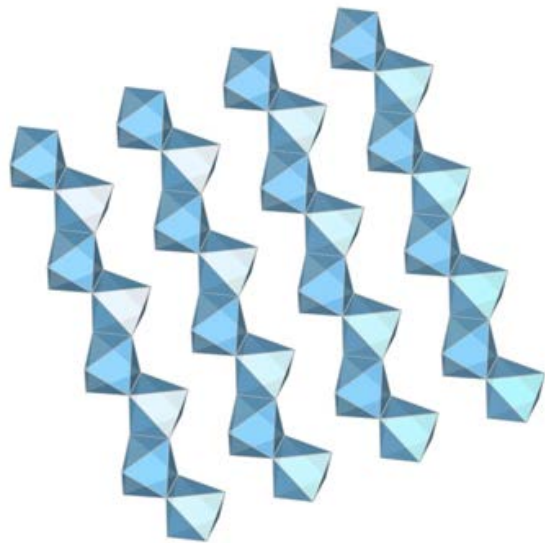


Клиногумит
 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

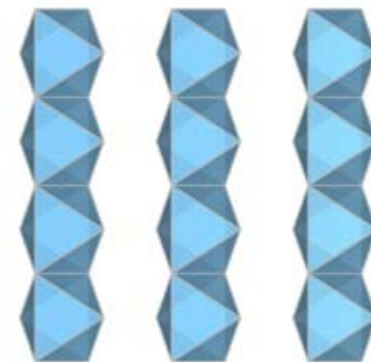


Норбергит
 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$

Октаэдрические мотивы полиморфных модификаций TiO_2



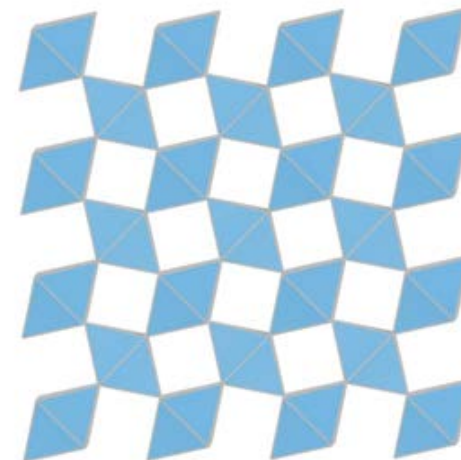
Брукит



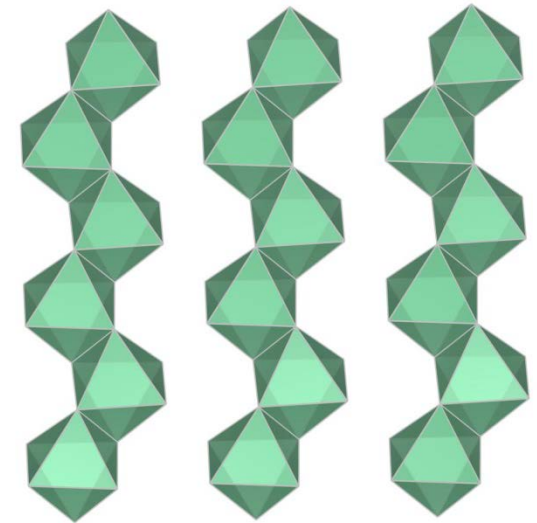
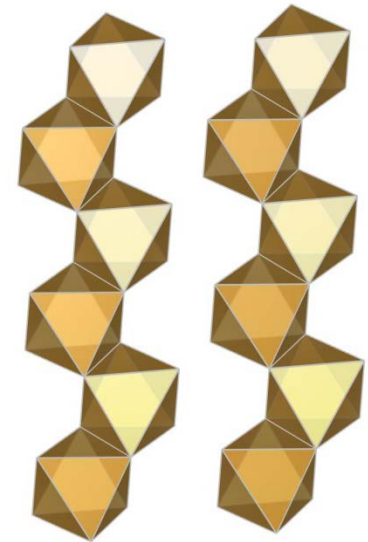
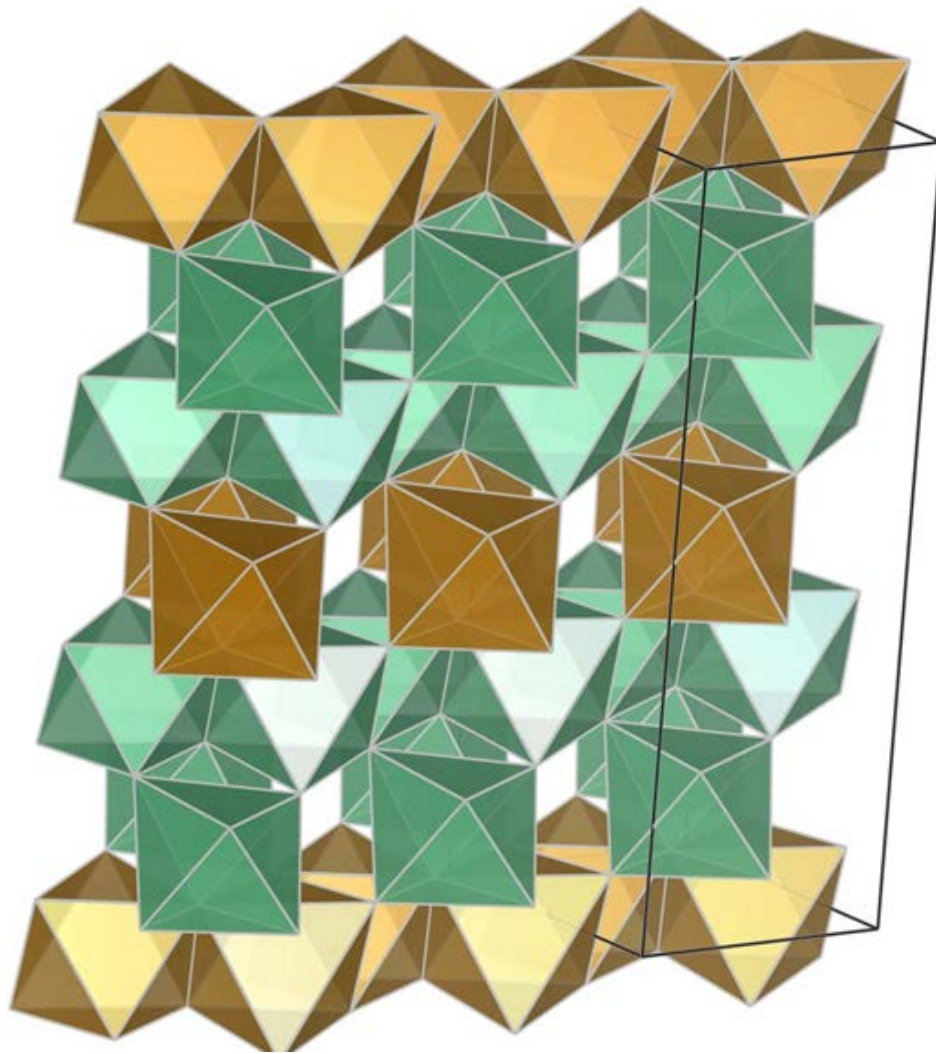
Рутил



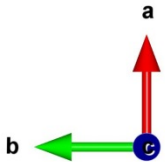
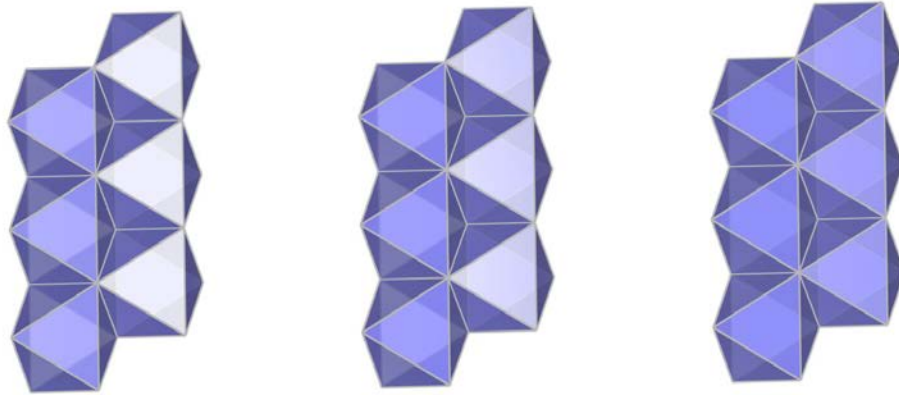
Анатаз



Октаэдрические мотивы: колумбит (Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₄

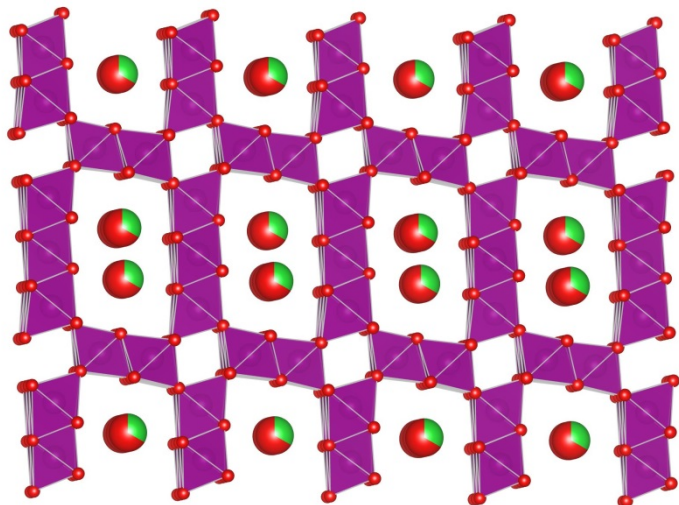


Диаспор AlOOH , гетит FeOOH ,
гроутит MnOOH , стениерит CoOOH ,
рамсделлит MnO_2

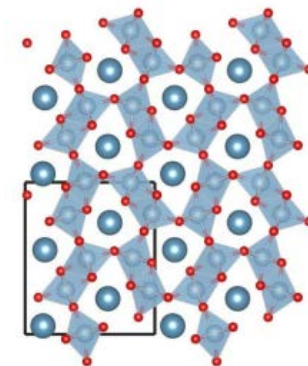
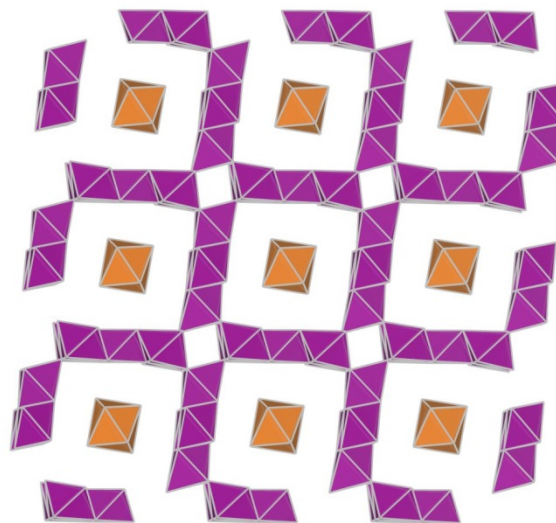


Диаспор и туннельные структуры

Романешит $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_3, \text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$

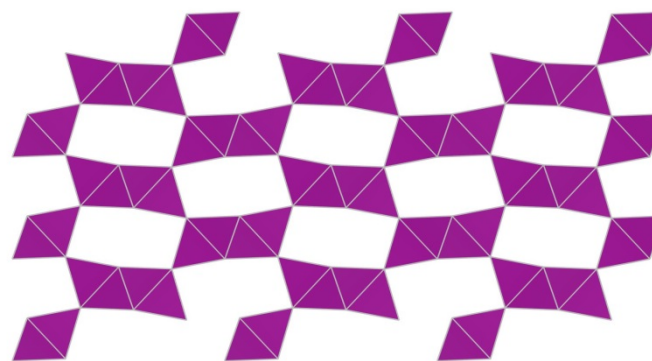
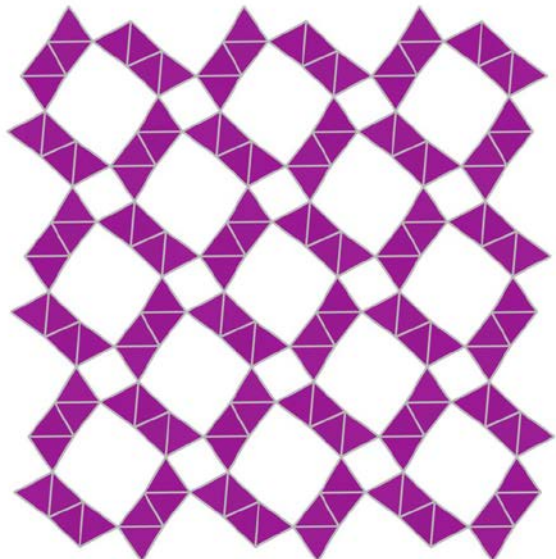


Тодорокит $(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Марокит

Голландит $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_7, \text{Mn}^{2+})\text{O}_{16}$



Рамсделлит Mn^{4+}O_2

Октаэдрические мотивы в плотноупакованных
структурах, в которых занято
2/3 октаэдрических пустот:

Корунд Al_2O_3

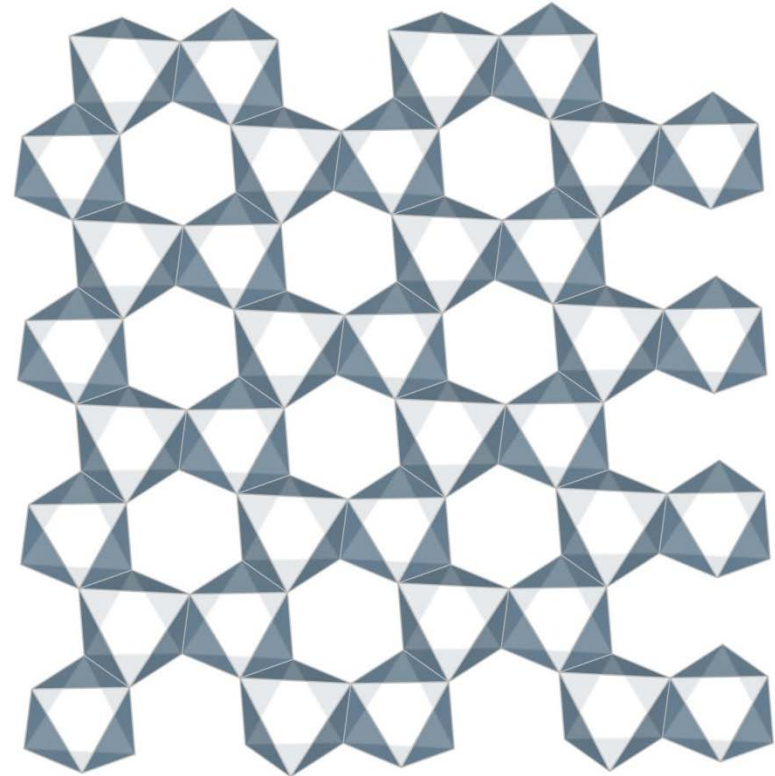
Карелианит V_2O_3

Эсколаит Cr_2O_3

Гематит Fe_2O_3

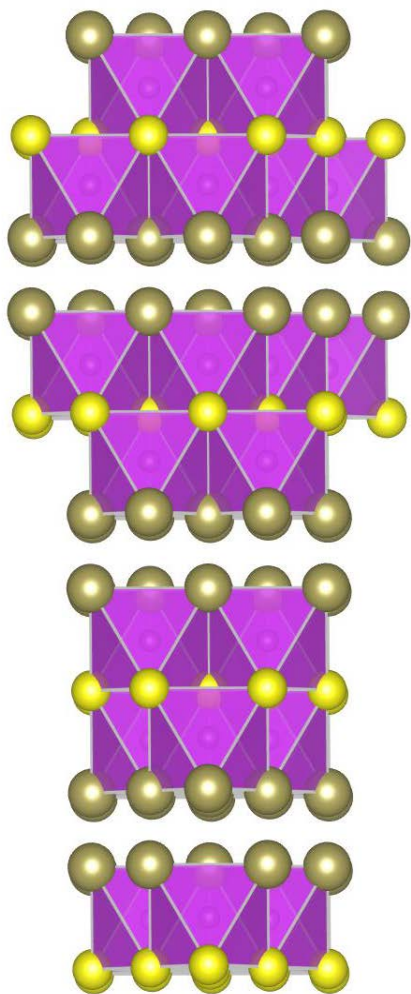
Тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$

Ильменит FeTiO_3



Корундовый мотив заполнения октаэдрических пустот
(гексагональный графитовый мотив)

Структура тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$: послойное заполнение октаэдрических пустот в соотношении 2:3



Основу структуры тетрадимита составляет совместная 9-слойная плотнейшая упаковка серы и теллура, в которой ионы висмута занимают $\frac{2}{3}$ октаэдрических пустот послойно.

A	B	C	B	C	A	C	A	B
к	г	г	к	г	г	к	г	г
*		*	*	*	*	*	*	*
S	Te	Te	S	Te	Te	S	Te	Te
Bi		Bi	Bi		Bi		Bi	

Симметрия упаковки $R\bar{3}m$ не понижается в результате вхождения в пустоты висмута.

Октаэдрические мотивы в плотноупакованных
структурах, в которых занято
1/3 октаэдрических пустот:

Кальцит CaCO_3

Магнезит MgCO_3

Сидерит FeCO_3

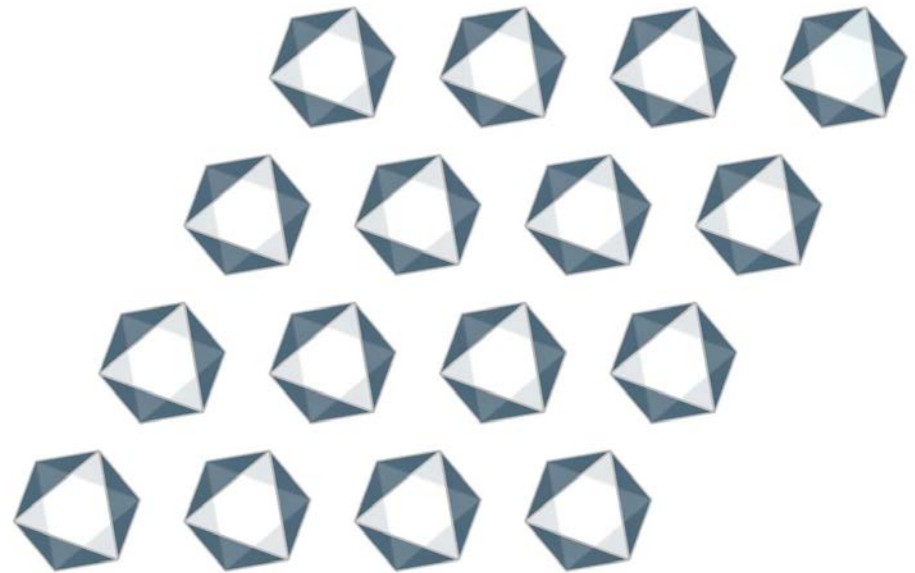
Родохрозит MnCO_3

Доломит CaMgCO_3

Кутнагорит CaMnCO_3

Анкерит $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$

Топаз $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F,OH})_2$

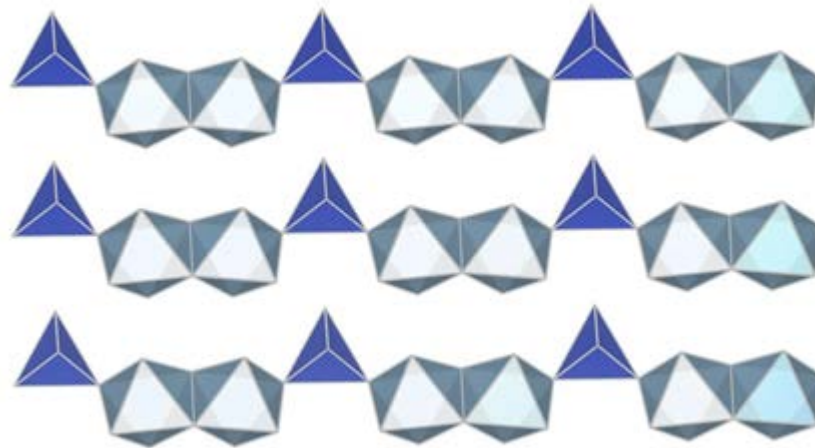


Кальцитовый (антикорундовый)
мотив заполнения октаэдрических
пустот

Октаэдрические мотивы в плотноупакованных структурах, в которых занято $1/3$ октаэдрических пустот:



Для структуры топаза характерна 4-слойная (АВАС) ПУ, часто называемая *топазовой*, так как впервые определена для этого минерала. Al занимает $1/3$ октаэдрических пустот, а Si – $1/12$ тетраэдрических. Характерная особенность структуры – ПУ создается и кислородом, и (ОН, F)



Корундовый «бордюр»