



Лекция 9



Относительные размеры
атомов и ионов.

Химический состав Земной коры.

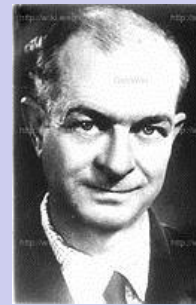
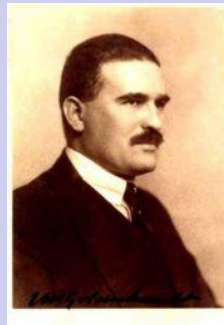
Почему Si — главный?

Силикаты с конечными мотивами.

Для оценки размеров атомов (ионов) **в кристаллах** **обычно** пользуются системой радиусов (**ионных**)

С 1912 г. с появлением рентгеноструктурного анализа появилась возможность экспериментально определить межатомные расстояния.

В 20-ые годы А.Ланде, В.Гольдшмидт и Л.Полинг вывели свои системы ионных радиусов, хорошо согласующиеся между собой

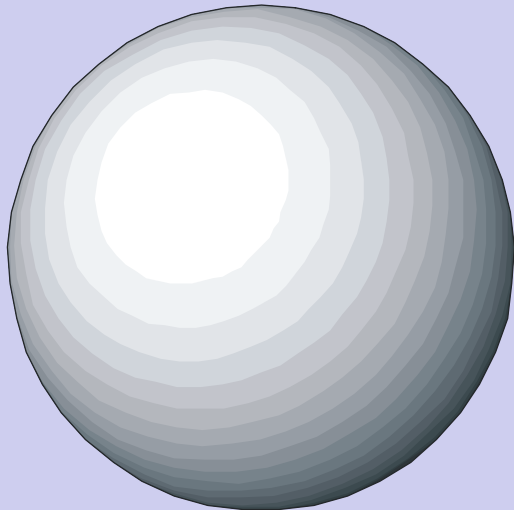


Сейчас наиболее обоснованной и подробной является система Р. Шэннона и Ч. Прюитта (1970), основанная на предыдущих оценках Ланде, Полинга и Гольдшмидта

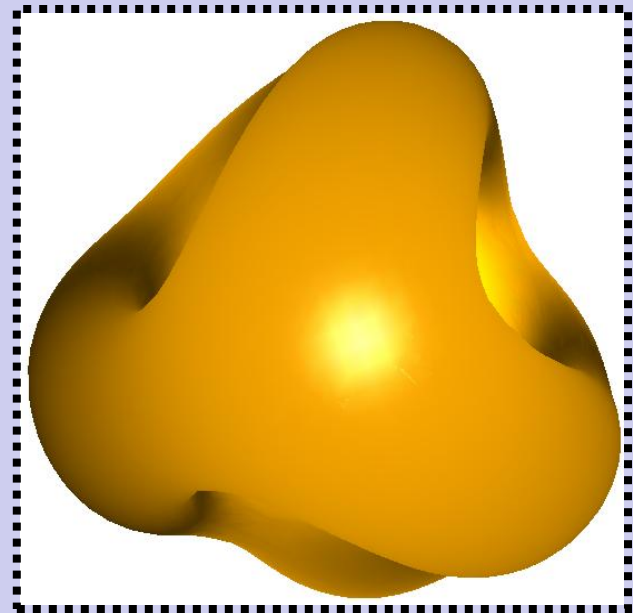
Радиус – вещь относительная (зависит от КЧ, степени ионности, спинового состояния, валентности итд.) Пользоваться надо аккуратно и не идеализировать цифры в таблице!

Тем более, что атом в кристалле **НЕСФЕРИЧЕН!**

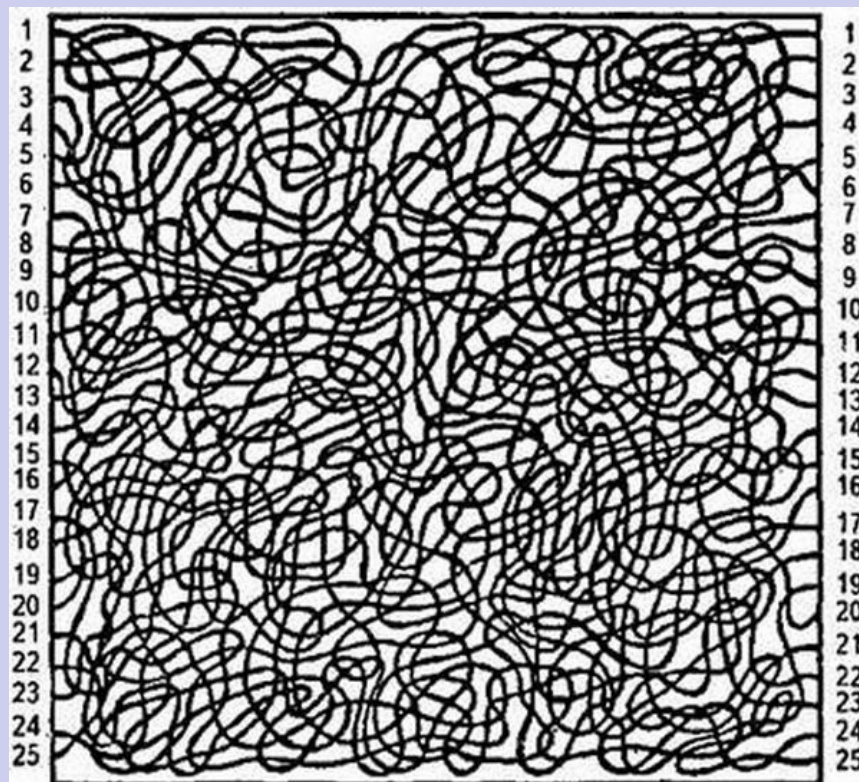
Все в мире относительно!!
Термин радиус применяйте аккуратно!



**Увы, атом в
кристалле
не такой**



А такой



Путаница

с многочисленными существующими системами размеров атомов и ионов в кристаллах приводит к серьезным методическим ошибкам и в наши дни.

Так, достаточно популярное в последнее время среди учебных кабинетов химии учебное пособие «Наномасштабная модель кристаллической структуры вещества оперирует только атомными радиусами Слейтера

<https://vk.com/club143236905>

Представление.

В течение пяти лет на образовательной базе МЭТИ продолжалась работа над проектом по созданию новых, наномасштабных учебно-научных моделей кристаллических структур, применение которых в школьной программе позволило бы поднять на качественно новый уровень преподавание тех предметов, где изучается строение и структура вещества, – основных естественных наук: химии, физики, биологии, географии, а также геометрии и стереометрии как математических абстракций природных форм. Успешное завершение работы стало возможным благодаря вдохновляющей профессиональной поддержке ученых МГУ, МИФИ, МИЭМ, МИТХТ, Института Кристаллографии РАН, геохи, иаэ, спбгу, Горного университета СПб, спбпу, Новосибирского Технопарка, руководителей, инженеров, конструкторов и кадровых рабочих ОАО НПП «Радий», профессоров Российской академии живописи ваяния и зодчества, специалистов Ленинградского областного института развития образования, преподавателей Universität Regensburg, National University of Ireland, University of Manitoba.

Разработчикам и конструкторам удалось достичь трёх ключевых преимуществ, отличающих созданную модель, отмеченную 7 патентами РФ от всех известных ранее образцов:

1. Модель кристаллической структуры изготавливается в точном масштабе по отношению к реальной, моделируемой кристаллической структуре.

2. Элементы (шары), имитирующие атомы/ионы кристаллической структуры, изготовлены в точном масштабе по отношению к реальным атомам и ионам в заданной системе атомных/ионных радиусов химических элементов.

3. Разработанная конструкция позволяет в считанные минуты собрать модель кристаллической структуры – одной из тех, что уже занесены в «Библиотеку кристаллов» и в считанные дни пополнить библиотеку данными о новых структурах.

Завершена работа над проектом «мирового», – по мнению наших зарубежных коллег, – уровня. И все мы, кто эти пять лет напряжённо думал, как «сверхсложное» сделать предельно простым и понятным, все, кто оставил в этом проекте часть своего сердца, желаем Вам новых знаний, новых блестящих открытий и ярких Нобелевских премий.

С.Пантюхов

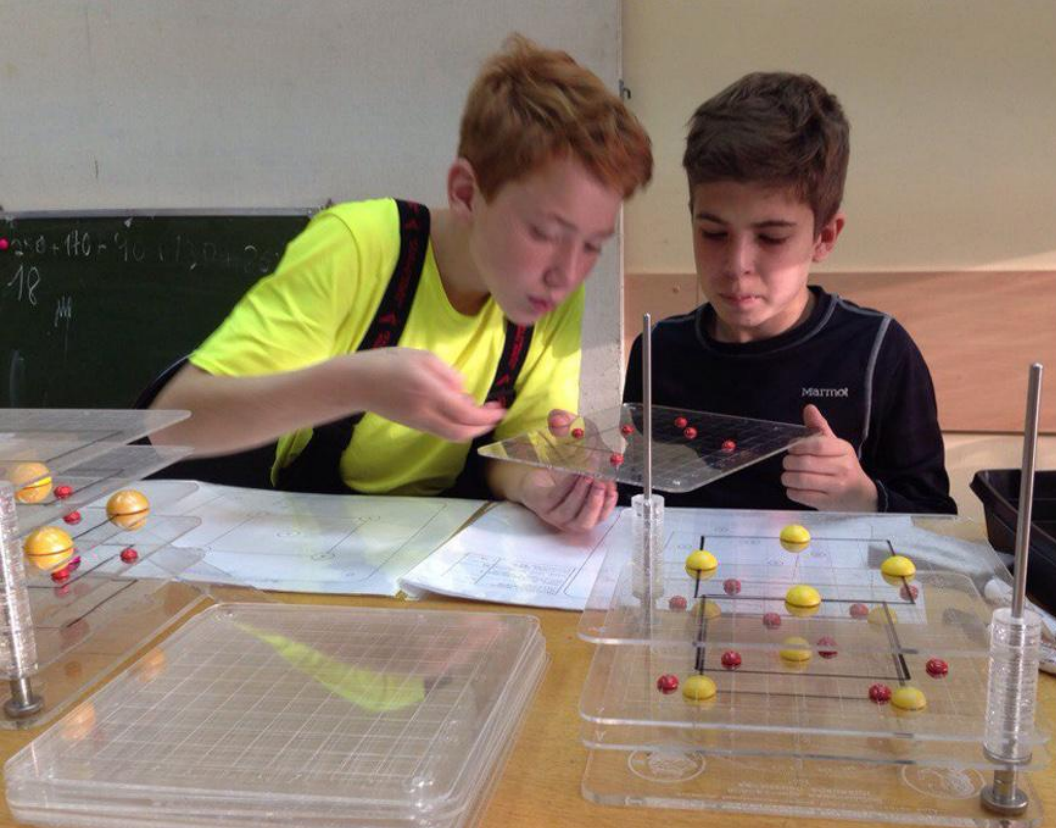
Восхищён!!! Это здорово и заслуживает самого широкого распространения по образовательным организациям страны.

Воронин Игорь Вадимович, доктор физико-математических наук,

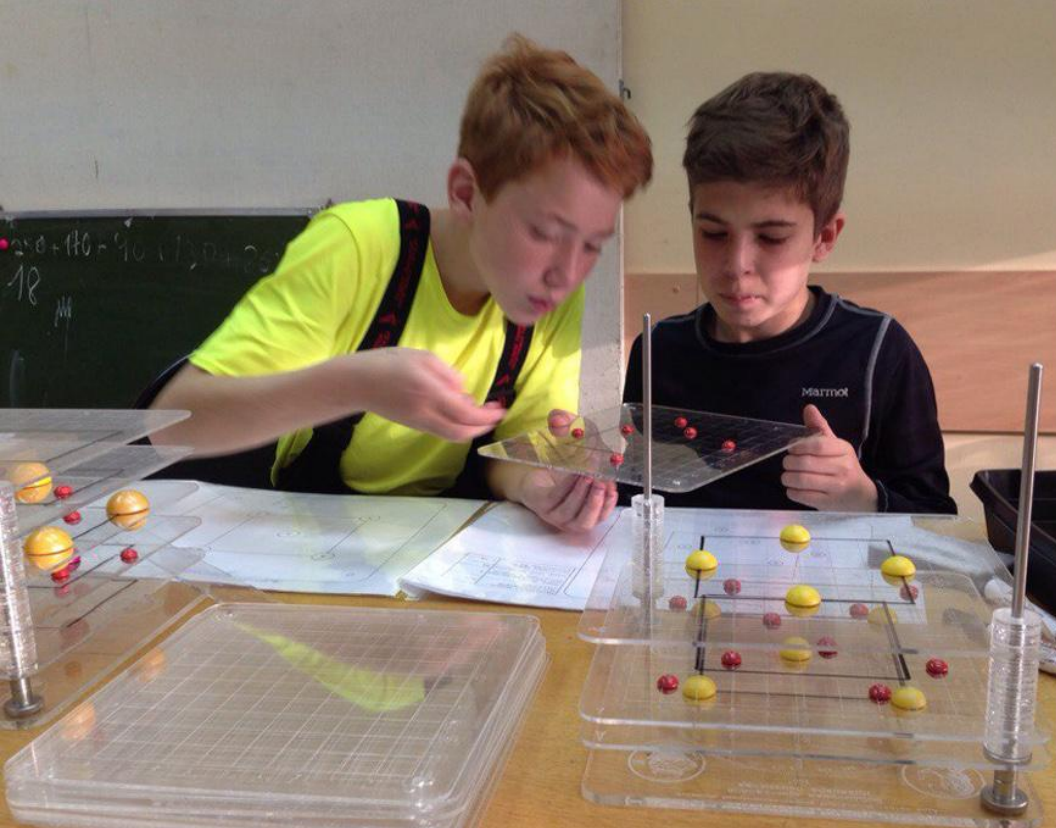


Очевидно, что этот подход применим лишь для простых веществ, ковалентных и металлических структур.

Для большого числа неорганических кристаллов (оксиды, силикаты, фосфаты, сульфаты и т.д.) **такой подход является неправильным и даже опасным**, поскольку реальные размеры атомов и ионов в таких существенно ионных структурах разительно отличаются от их размерах в простых веществах.



Сборка модели кристаллической структуры периклаза MgO с помощью учебного конструктора «Наномасштабная модель кристаллической структуры вещества» прививает школьникам неправильные представления об относительных размерах атомов в кристалле.



Зрительное восприятие готовой модели учениками, например MgO , может привить у школьной аудитории представление о том, что катион в структуре существенно больше аниона, хотя накопленный кристаллохимией огромный теоретический и экспериментальный материал **позволяет с уверенностью утверждать обратное**

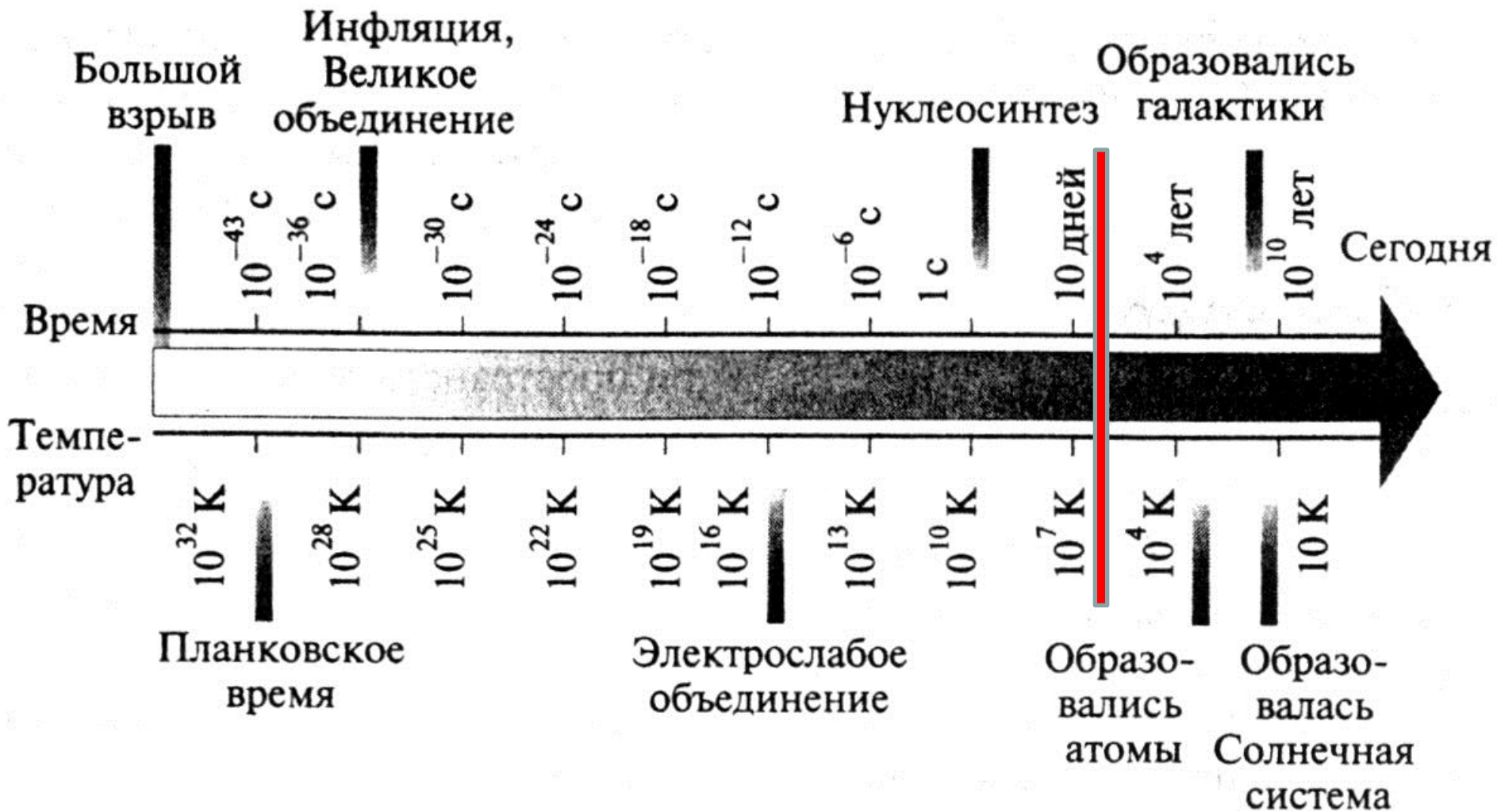
Химический элемент

определяется своим зарядом
(т.е. количеством протонов Z)

Элемент может иметь несколько изотопов,
отличающихся числом нейтронов N и,
следовательно, массовым числом $A = Z + N$

**Изотопы отличаются весом, стабильностью,
но практически равны по хим. свойствам.**

А когда образовались элементы?



А все ли атомы одинаково распространены?

Нет конечно.



1) Распространенность
(в космосе) экспоненциально падает с ростом порядкового номера

А все ли атомы одинаково распространены?

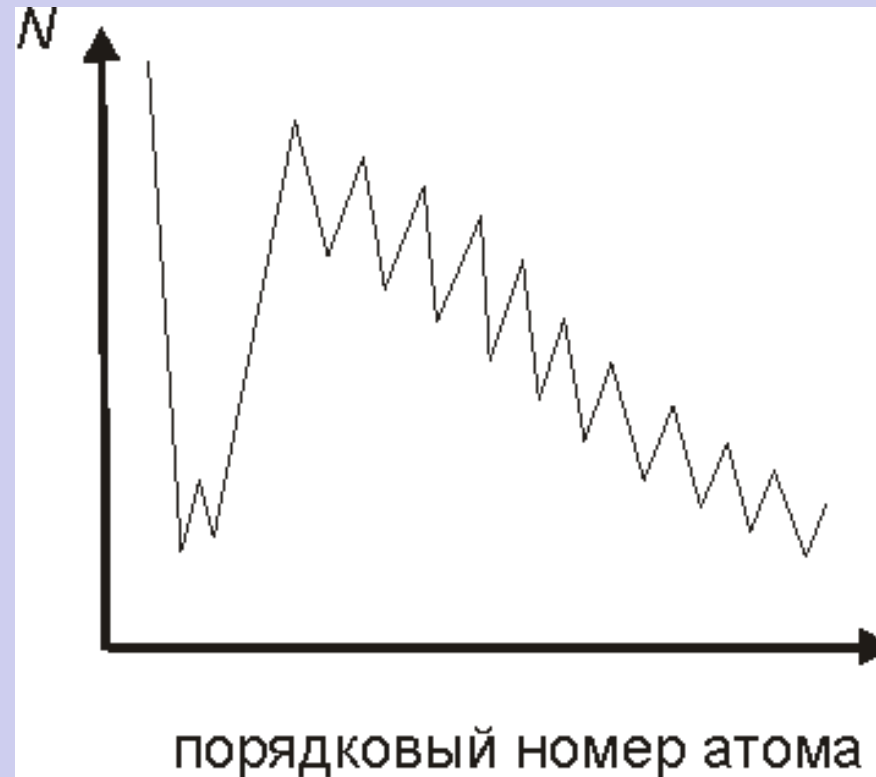
Нет конечно.



2) в 1914 ученые Оддо и Гаркинс обратили внимание на преимущественную распространенность элементов с четным порядковым номером

А все ли атомы одинаково распространены?

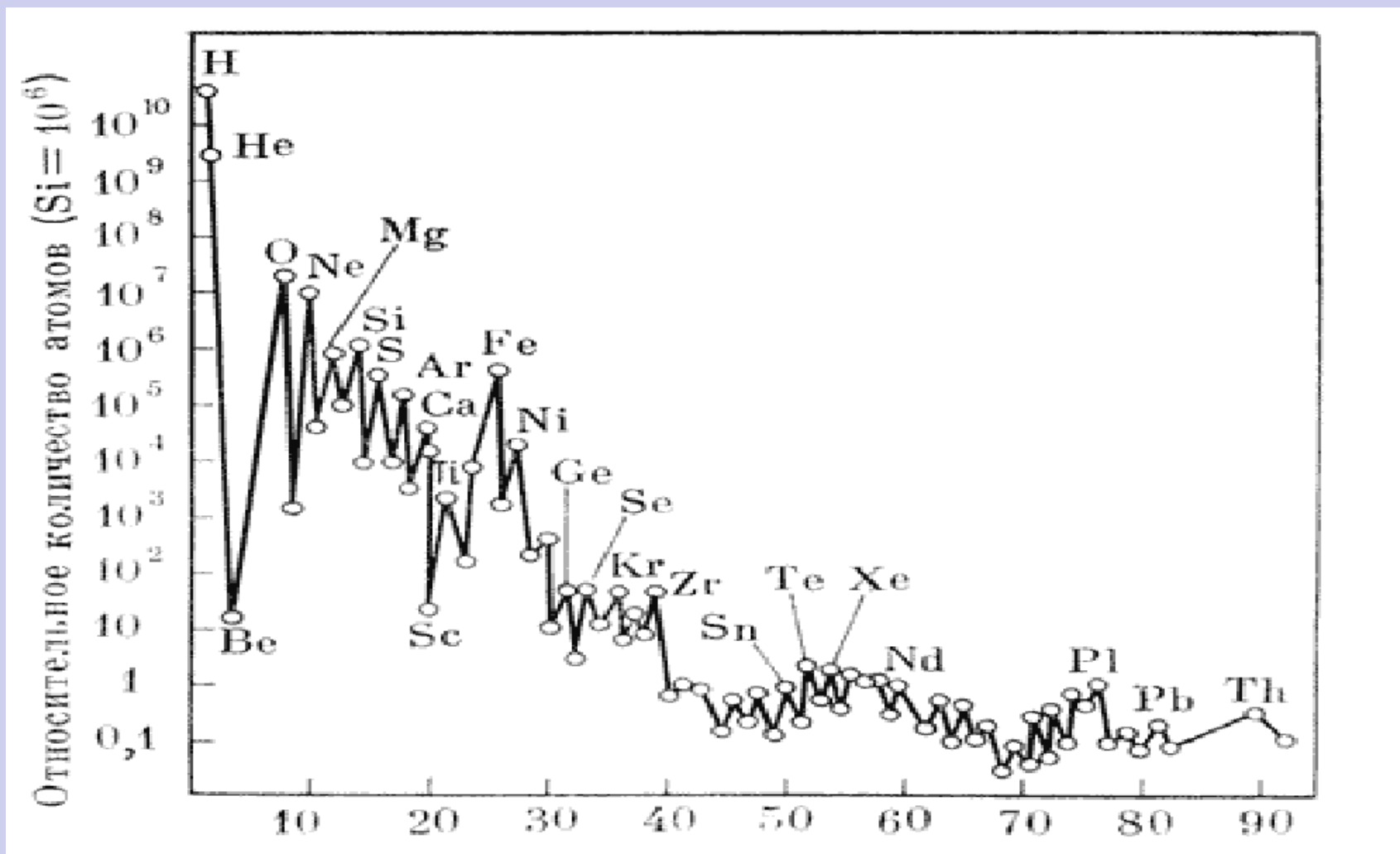
Нет конечно.



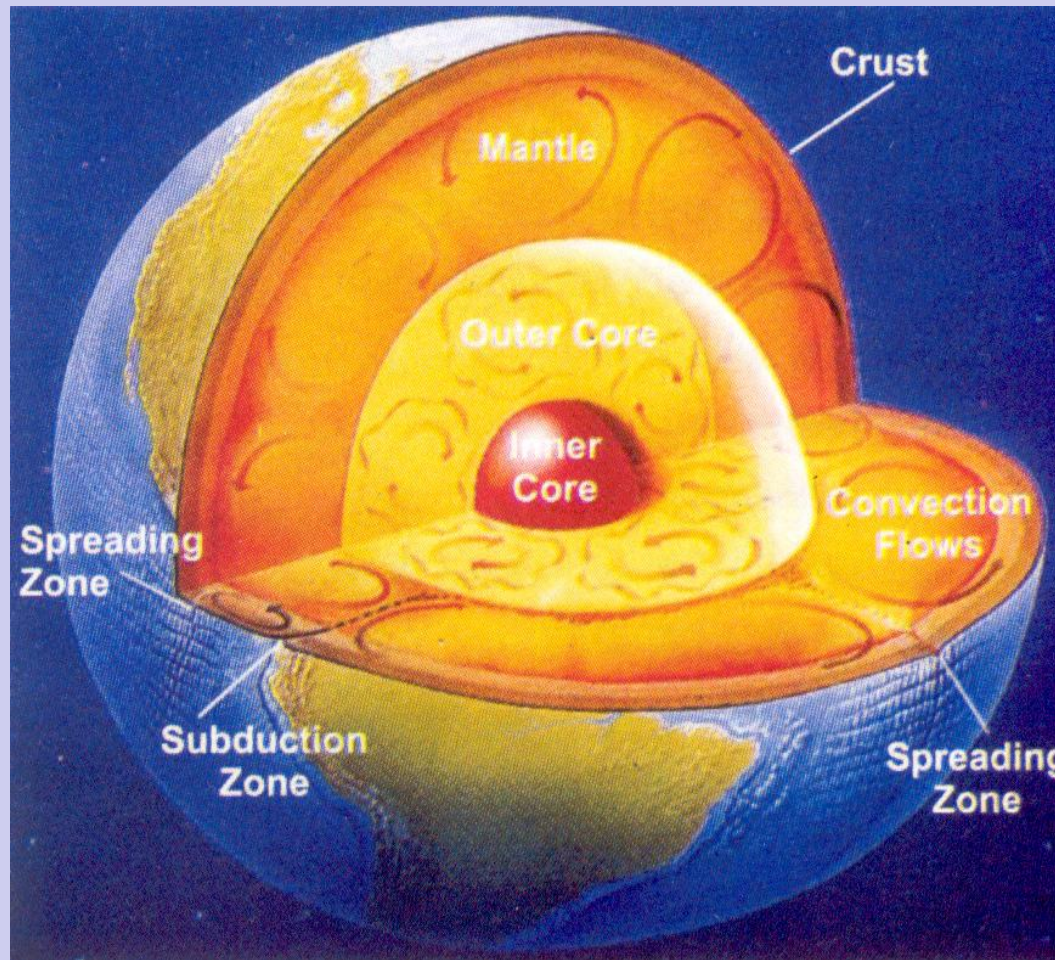
- 3) Есть аномальный провал на 3-4-5 номерах (Li-Be-B). Их низкое содержание объясняется тем, что эти нуклиды при звездных температурах легко вступают в различные ядерные реакции

Распространенность элементов в Космосе

В.М.Гольдшмидт в 1937 г. составил первую таблицу распространенности



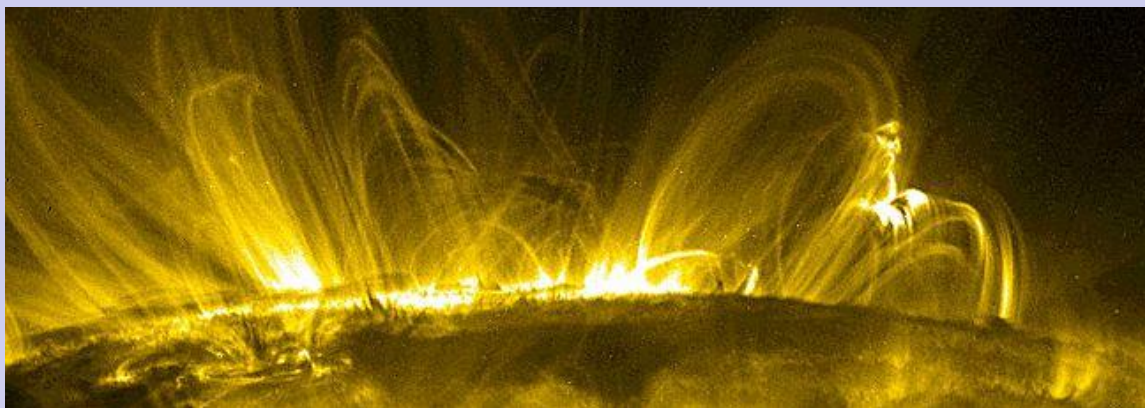
Земля – космический объект. Его химический состав в целом соответствует составу космоса (за исключением потери летучих элементов) .



Земля – сложно дифференцированный объект. Состав земной коры отличается от валового состава Земли.

Химический состав Земли

Сравнивая распространенности элементов в Солнечной системе и на Земле, можно заметить резкие провалы в районе He, Ne, Ar, Kr, Xe (инертные газы) на Земле по сравнению с Солнечной системой. Это можно объяснить так: большинство элементов содержатся на Земле в химических соединениях, поэтому удерживаются на планете. Инертные газы в реакции практически не вступают, поэтому легко улетучиваются с Земли вместе с наиболее легкими газами – H и He (диссипация).





Элементы на Земле имеют различную судьбу



	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	()
1	¹ H																	² He
2	³ Li	⁴ Be	⁵ B											⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
3	¹¹ Na	¹² Mg	¹³ Al											¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar
4	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
5	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
6	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷⁻⁷¹ TR	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
7	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U												

1

2

3

4

Рис. 1. Периодическая система и геохимическая классификация химических элементов: 1 – атмосферные, 2 – литофильные, 3 – халькофильные, 4 – сидерофильные

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		I	II	III	IV	V	VI	VII	()	
1	¹ H																² He	
2	³ Li	⁴ Be	⁵ B										⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne	
3	¹¹ Na	¹² Mg	¹³ Al										¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar	
4	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
5	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
6	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷⁻⁷¹ TR	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
7	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U												

1234

Рис. 1. Периодическая система и геохимическая классификация химических элементов: 1 – атмосферные, 2 – литофильные, 3 – халькофильные, 4 – сидерофильные



Атмосфильные элементы – инертные газы и азот (N_2 – прочнейшая молекула с тройной связью)

Сидерофильные элементы – тяготеют к ядру Земли

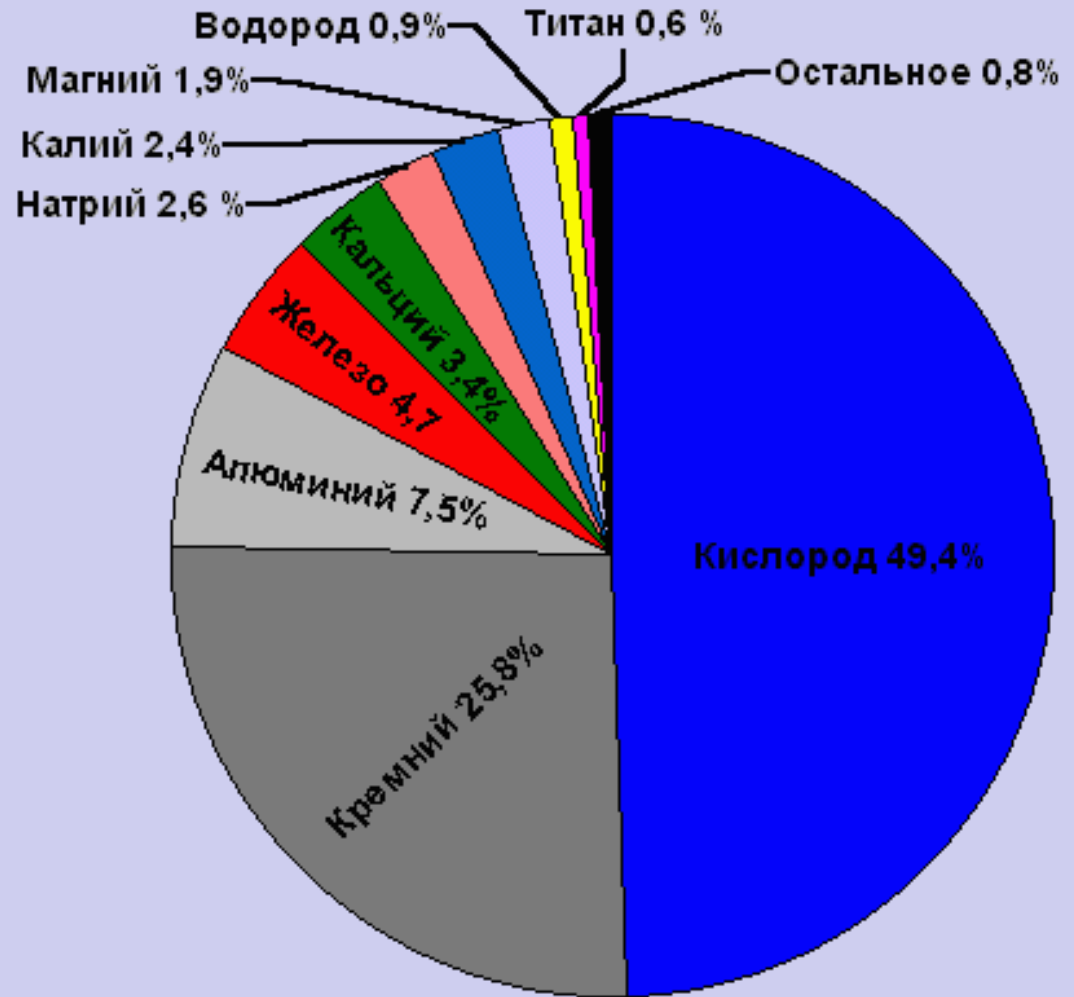
Халькофильные элементы – тяготеют к соединениям с серой

Литофильные элементы – тяготеют к соединениям с кислородом и накапливаются в верхней (шлаковой зоне) Земли – литосфере)

Состав Земной коры



Содержание элементов в Земной коре отличается от содержания элементов в Земле в целом, поскольку химические составы коры, мантии и ядра Земли различны.



Наиболее распространенные элементы земной коры

Среднее содержание элементов в породах земной коры, вес. %
(часто называется термином «кларк»)

8 наиболее распространенных элементов

Элемент	вес. %	ионный радиус, Å	объемный %
O ²⁻	46,60	1,36	93,8 !!!
Si ⁴⁺	27,72	0,39	0,86
Al ³⁺	8,13	0,57	0,47
Fe ²⁺	5,00	0,80	0,43
Mg ²⁺	2,09	0,74	0,29
Ca ²⁺	3,63	1,04	1,03
Na ⁺	2,83	0,99	1,32
K ⁺	2,59	1,38	1,83

Фотоснимок 94% объема Земной коры



Структурная единица – устойчивый фрагмент структуры.

Примеры :

- в карбонатах - треугольник $[\text{CO}_3]$
- в фосфатах – тетраэдр $[\text{PO}_4]$
- в сульфатах - тетраэдр $[\text{SO}_4]$
- **в силикатах - тетраэдр $[\text{SiO}_4]$**
- в боратах – и треугольник $[\text{BO}_3]$ и тетраэдр $[\text{BO}_4]$

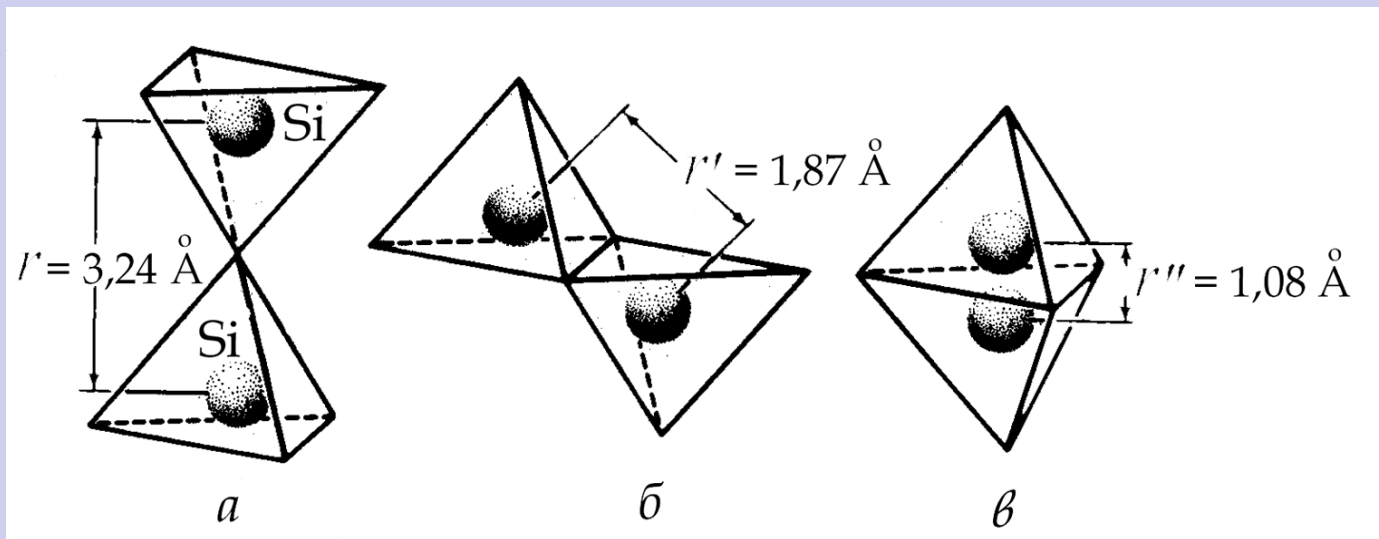
В силикатах и боратах эти устойчивые единицы способны объединяться через вершины
(полимеризация или конденсация).

Распространенные варианты полимеризации кислородных полиэдров.

Полиэдр	Нет	Полимеризация вершинами	Полимеризация ребрами	Полимеризация гранями
Треугольник [BO ₃]	+	+	-	-
Треугольник [CO ₃]	+	-	-	-
Треугольник [NO ₃]	+	*	-	-
Тетраэдр [BeO ₄]	+	+	*	-
Тетраэдр [ZnO ₄]	+	+	-	-
Тетраэдр [BO ₄]	+	+	*	-
Тетраэдр [AlO ₄]	+	+	-	-
Тетраэдр [SiO ₄]	+	+	-	-
Тетраэдр [GeO ₄]	+	+	-	-
Тетраэдр [PO ₄]	+	*	-	-
Тетраэдр [SO ₄]	+	*	-	-

Чтобы сделать структуру иногда надо соединить
тетраэдры вместе....

Три варианта сочетания SiO_4 тетраэдров



А) реально реализуемый в силикатах мотив сочленения полиэдров SiO_4



Б) Силы отталкивания по закону Кулона между соседними катионами Si
вырастают в $(1,87/1,08)^2$ раза

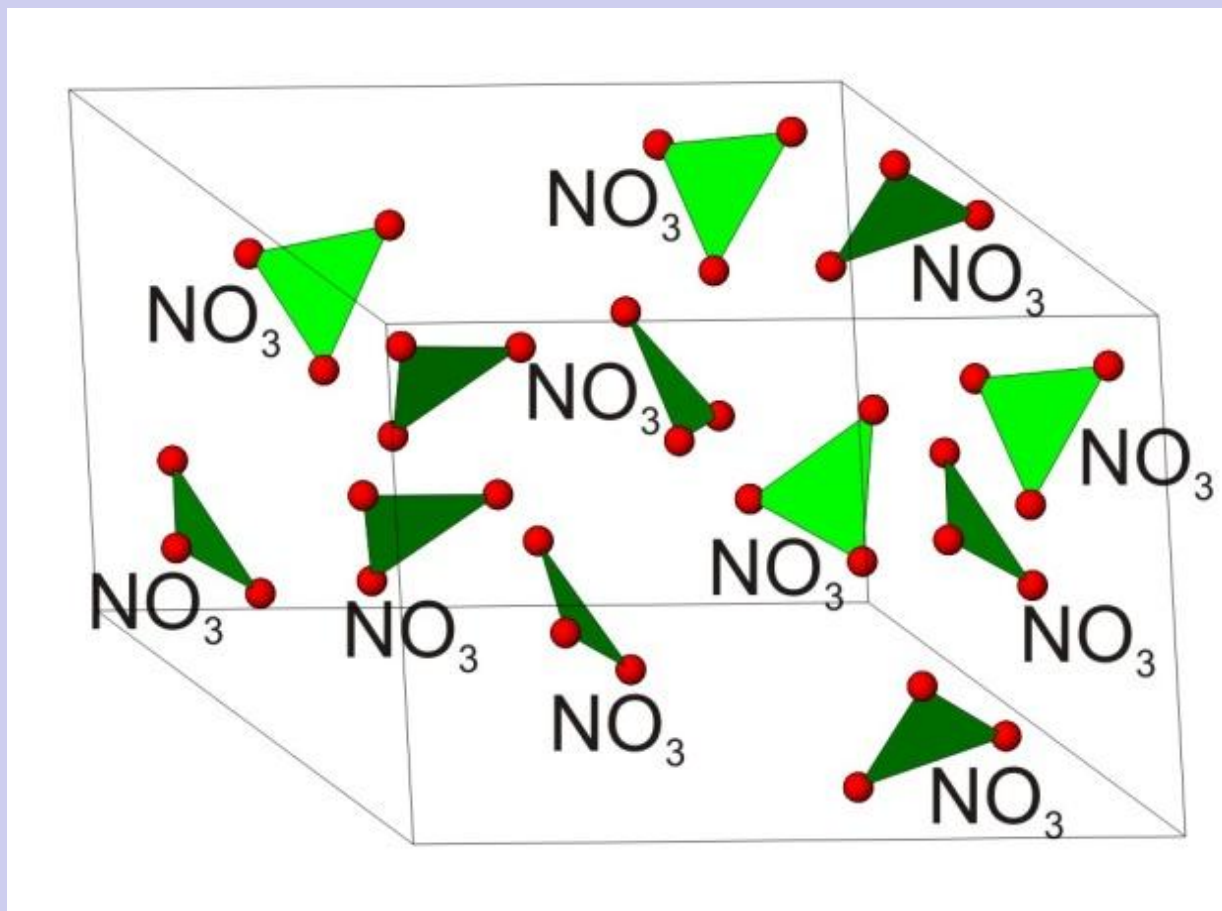


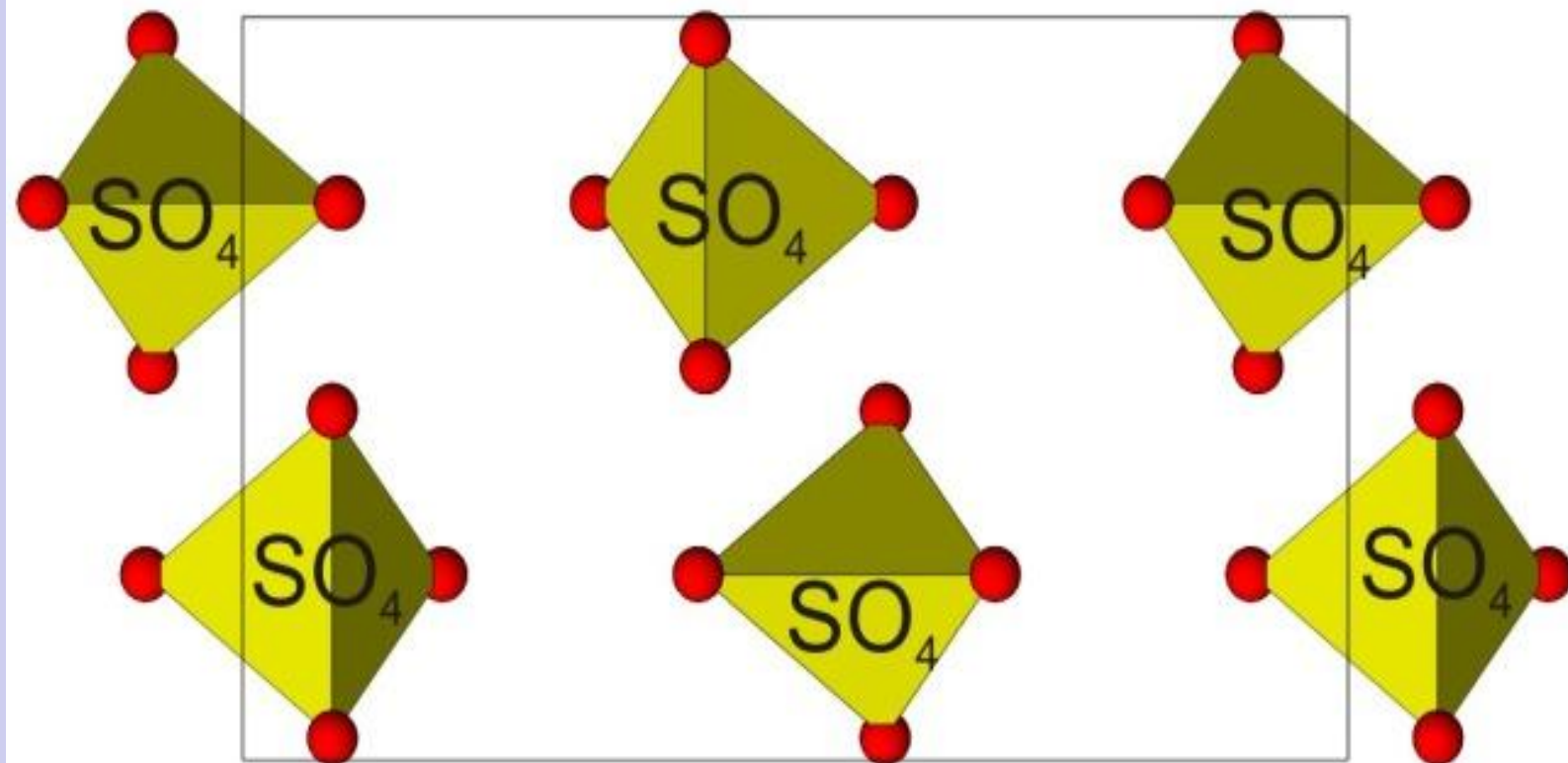
В) Силы отталкивания по закону Кулона между соседними катионами Si
вырастают в $(3,24/1,08)^2$ раза



Распространенные варианты полимеризации кислородных полиэдров.

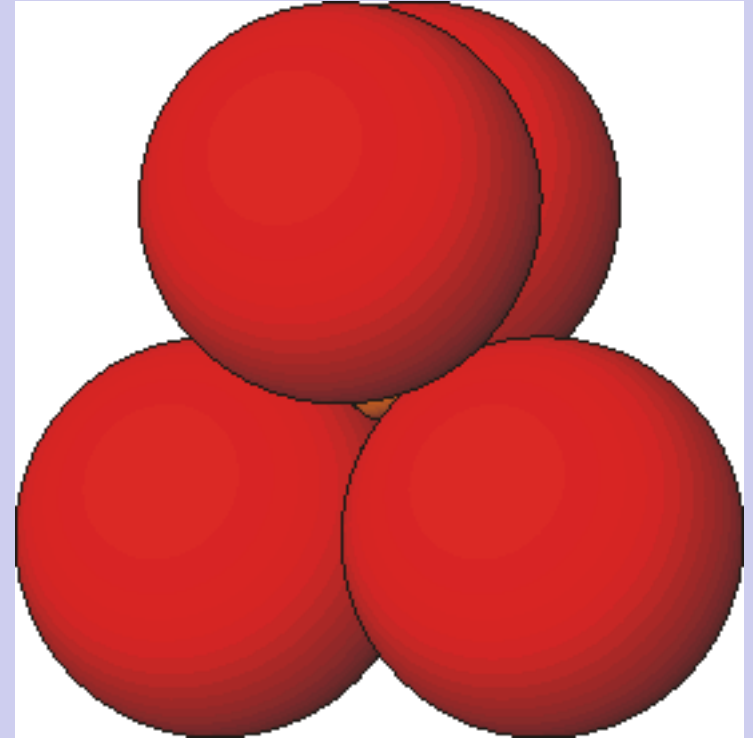
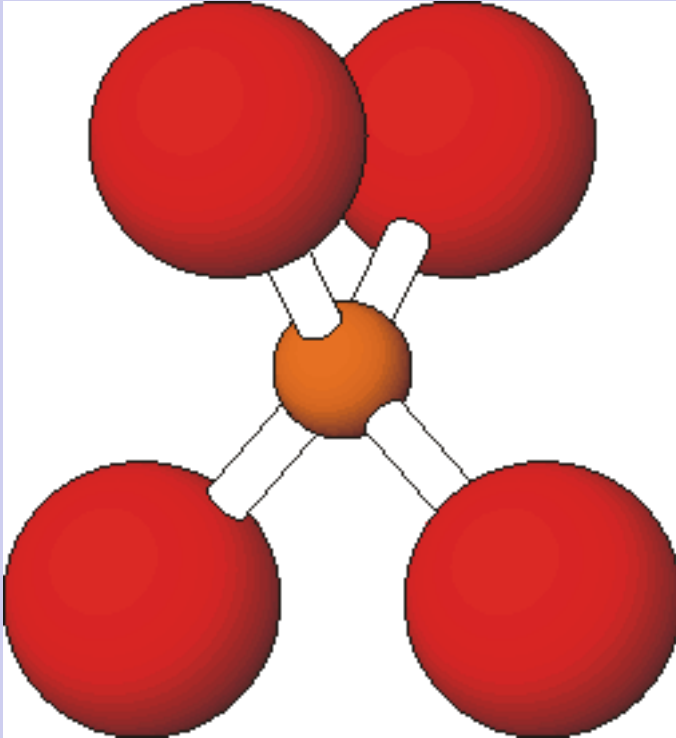
Полиэдр	Нет	Полимеризация вершинами	Полимеризация ребрами	Полимеризация гранями
Треугольник $[\text{BO}_3]$	+	+	-	-
Треугольник $[\text{CO}_3]$	+	-	-	-
Треугольник $[\text{NO}_3]$	+	*	-	-
Тетраэдр $[\text{BeO}_4]$	+	+	*	-
Тетраэдр $[\text{ZnO}_4]$	+	+	-	-
Тетраэдр $[\text{BO}_4]$	+	+	*	-
Тетраэдр $[\text{AlO}_4]$	+	+	-	-
Тетраэдр $[\text{SiO}_4]$	+	+	-	-
Тетраэдр $[\text{GeO}_4]$	+	+	-	-
Тетраэдр $[\text{PO}_4]$	+	*	-	-
Тетраэдр $[\text{SO}_4]$	+	*	-	-





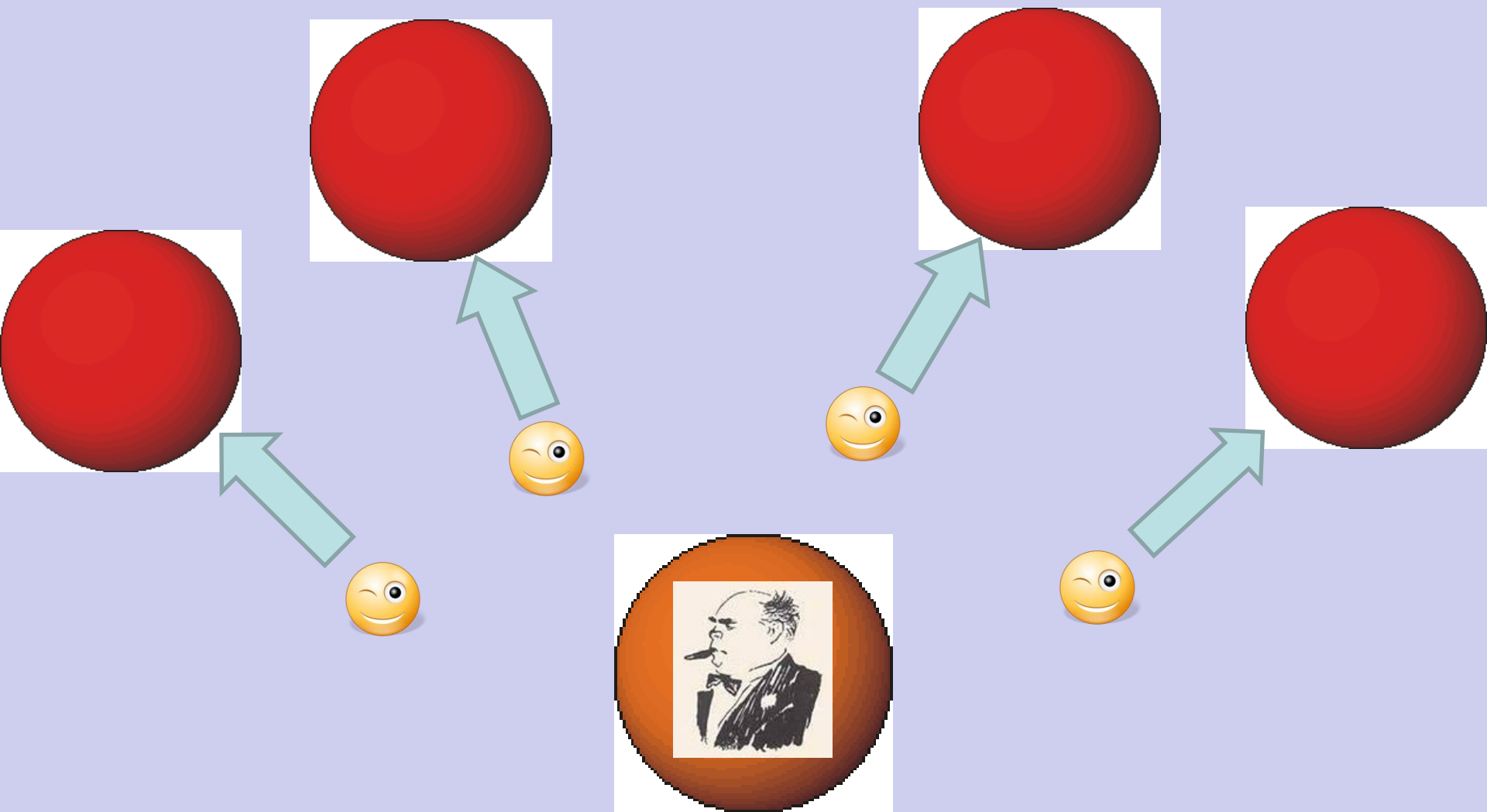
BaSO_4 барит

Геометрически хорошо вместе



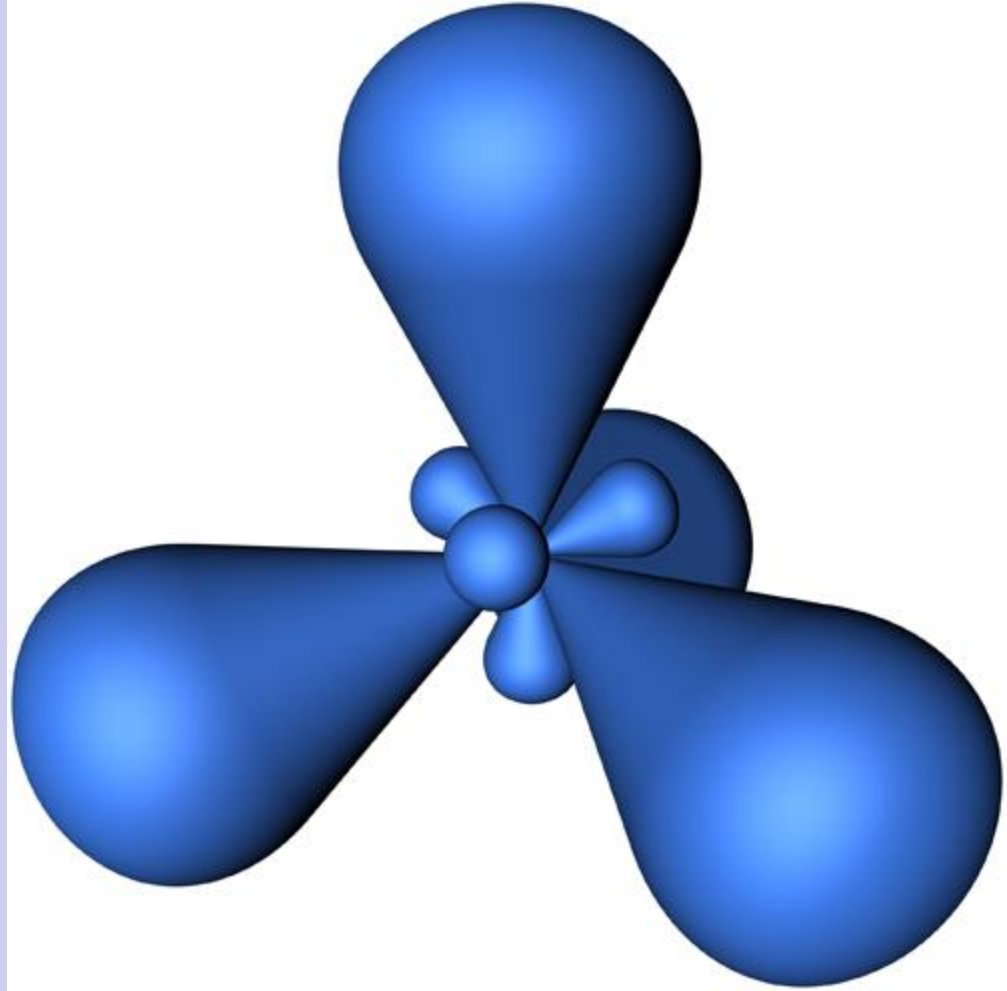
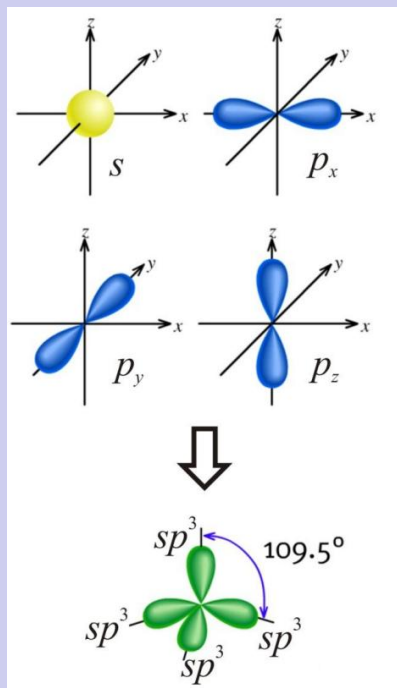
Геометрически кремний идеально подходит
под размер тетраэдрической пустоты
кислородной упаковки!

По валентности хорошо вместе



У меня 4 валентных электрона, я могу
образовывать 4 связи!

По гибридизации даже
не хорошо вместе, а
просто замечательно!



У меня sp^3 гибридизация ! Я хочу чтобы
орбитали были разнесены друг от друга
максимально далеко! Это получится....

ОЙ! **Тетраэдр!**



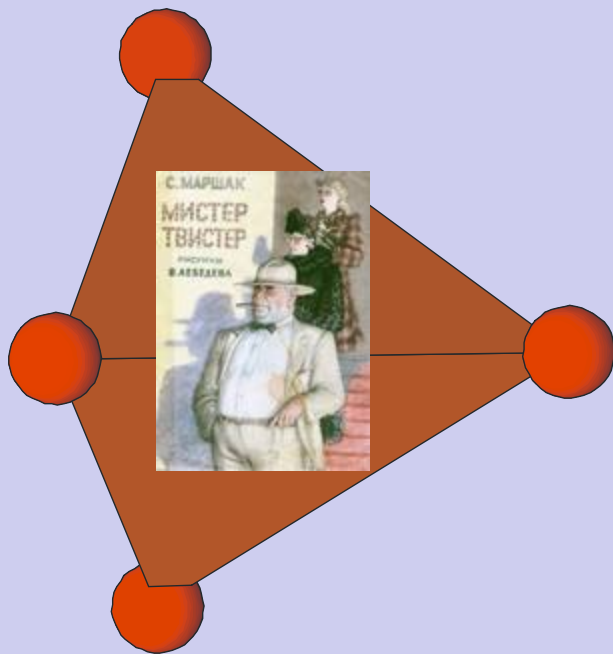
Ну и не забудем, что я самый распространенный и главный катион. Живу там, где мне удобнее, а все остальные – после меня устраивайтесь!



Si – достаточно снобистское поведение, не так ли? Мистер-Твистер и главный катион Земной коры

Только тетраэдр!

Только кислород!



- Мистер Твистер, бывший министр,
- Мистер Твистер, делец и банкир,
- Владелец заводов, газет, пароходов,
- Решил на досуге *Объехать мир.*

(Поселиться в Земной коре и мантии)

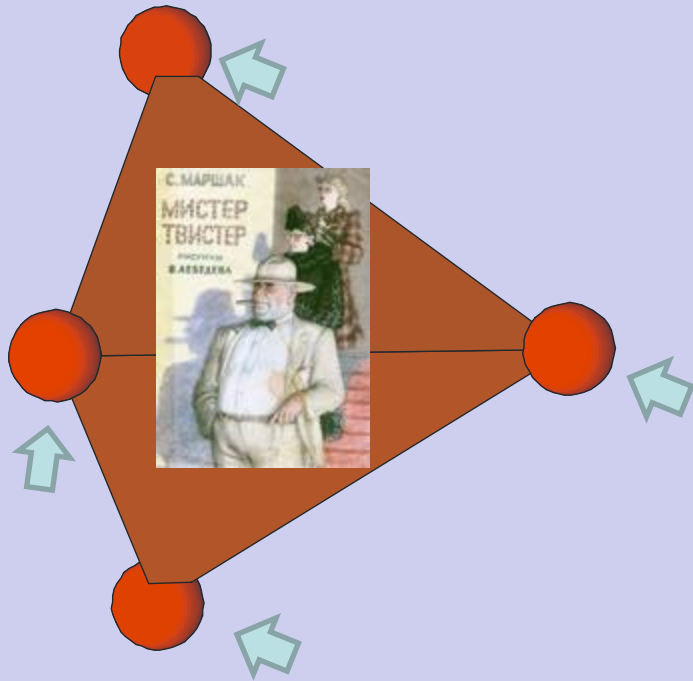
- Отлично! - Воскликнула дочь его Сюзи. -
Давай побываем В Советском Союзе!
- Я буду *питаться зернистой икрой,*
- Живую ловить осетрину,*
- Кататься на тройке над Волгой-рекой*
- И бегать в колхоз по малину!*

(Образовать кристаллические
структуры силикатов, играя роль
катиона)

Si – Мистер-Твистер и главный катион Земной коры

Только тетраэдр!

Только кислород!



- Мой друг, у тебя удивительный вкус!
- Сказал ей отец за обедом.
- Зачем тебе ехать в Советский Союз?
- *Поедем к датчанам и шведам.*
- *Поедем в Неаполь, поедem в Багдад!*

-(Может силицид? С анионной функцией)

Но дочка сказала: - *Хочу в Ленинград!*

-(В СИЛИКАТ!)

А то, чего требует дочка,

- Должно быть исполнено. Точка.

-В ту же минуту трещит аппарат:

- **Четыре** каюты Нью Йорк - Ленинград,

-С ванной, гостиной, фонтаном и садом.

Только смотрите, чтоб не было рядом

Фтор, ОН-группы и прочего сброда.

Кремний Не любит Цветного народа!



Si – Мистер-Твистер,
расист и главный катион
Земной коры

O²⁻

Только кислород!

F⁻

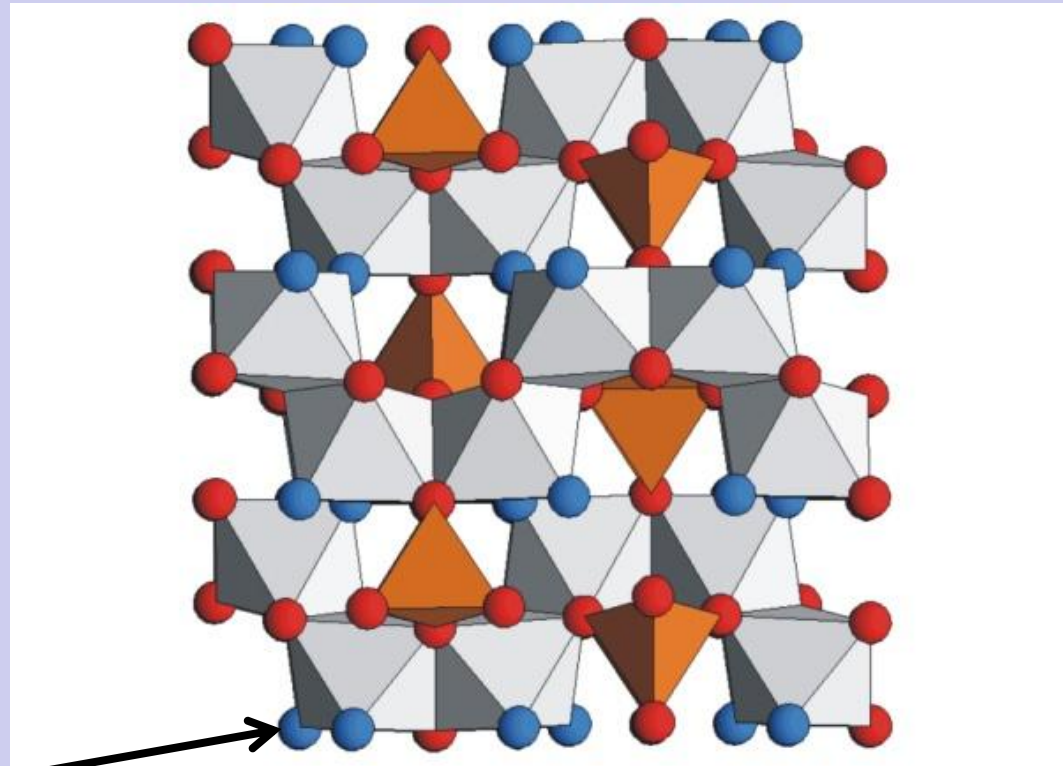
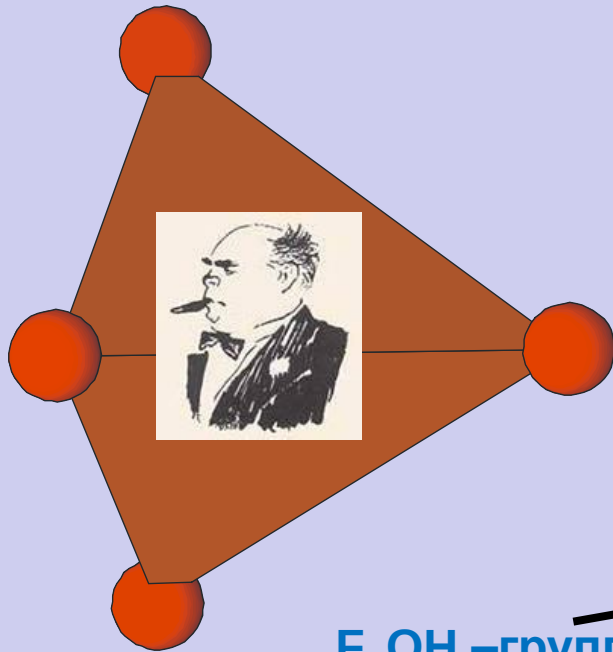
OH⁻



Si – Мистер-Твистер и главный катион Земной коры

Только тетраэдр!

Только кислород!



Н, ОН –группы и прочий народ *в море* (земной коре) качает
другой пароход (октаэдр)

Н, ОН-группам *и мокро и жарко* – брызжет волна и чадит
кочегарка.... (в октаэдре хуже, связи слабее)

Al – кристаллохимически несчастен = амфотерен
(для него характерны КЧ и 6 и 4).

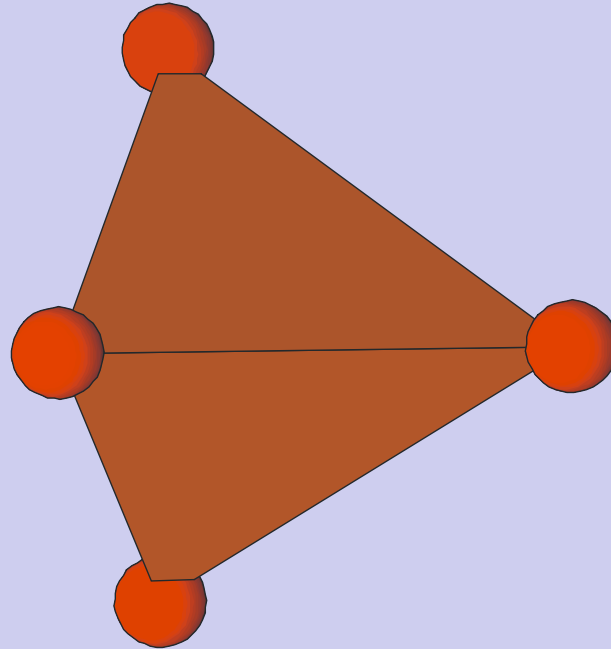
- 1) **Силикаты алюминия** – Si и Al занимают в структуре различные позиции
- 2) **Алюмосиликаты** – Al изоморфно замещает Si в тетраэдрической позиции
- 3) **Алюмосиликаты алюминия** – Al изоморфно замещает Si в тетраэдрической позиции, а также занимает иную кристаллохимическую позицию



Кристаллохимическая классификация силикатов

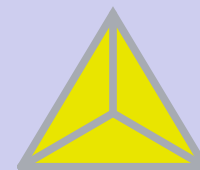


Силикаты с конечными кремнекислородными мотивами



1. ***ортосиликаты*** с отношением

Si : O = 1 : 4



Кремне-
кислородный
радикал



Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

Ортосиликаты

1. Минералы группы оливина $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$

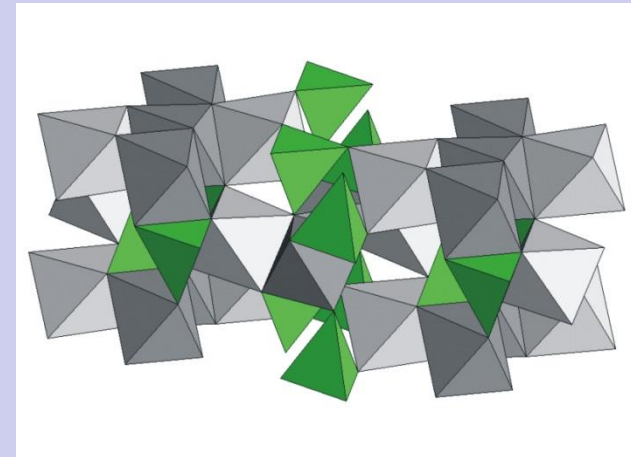
В основе структуры оливина – 2 сл ПУ

Из атомов О а атомы Mg и Fe заполняют половину

Октаэдрических пустот так, что образуется оливиновая лента

- Устойчивая структурная единица для многих минералов
- Оливиновые ленты скрепляются одиночными тетраэдрами

SiO_4 . Si заполняет 1/8 тетраэдрических пустот.



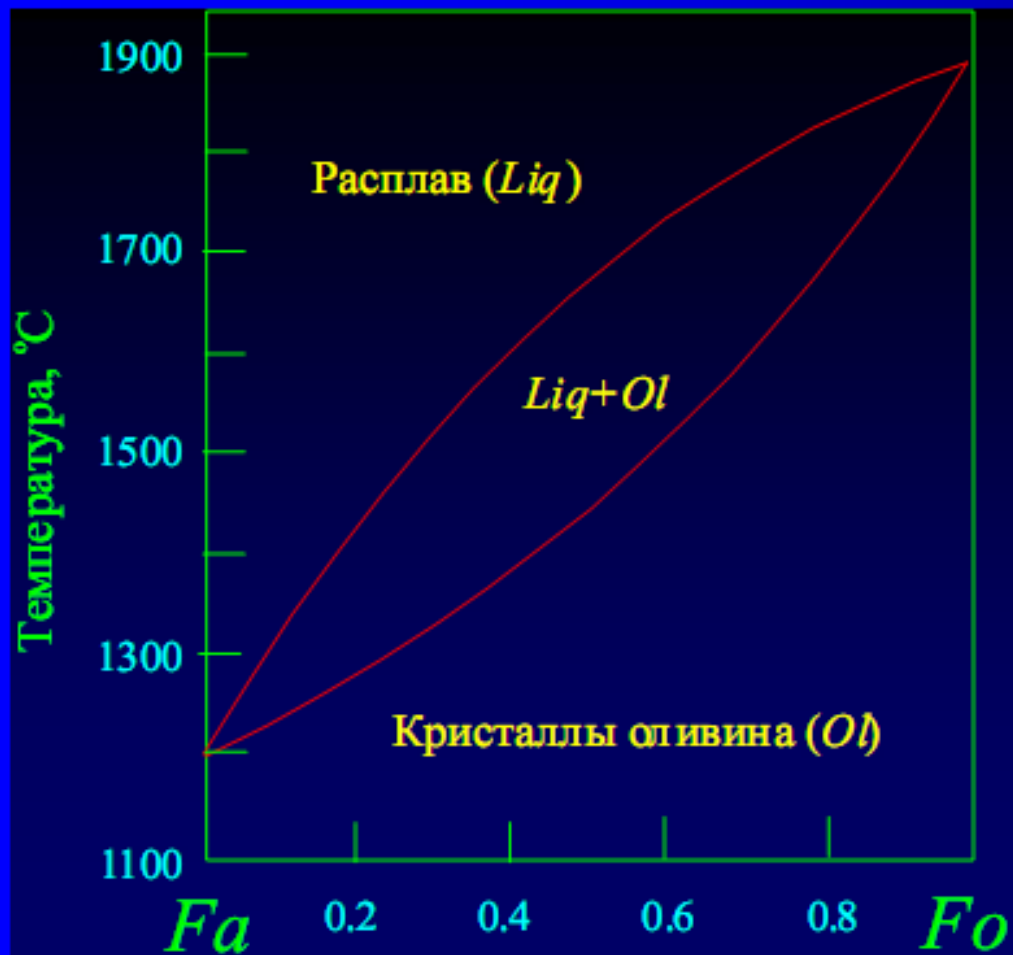
Минералы группы оливина относятся к *непрерывному ряду твердых растворов*
форстерит $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ – *оливин* $\text{MgFe}[\text{SiO}_4]$ - *фаялит* $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$

Прозрачные красиво окрашенные разновидности форстерита (*перидот*) с давних пор используются в ювелирных изделиях

ОЛИВИНЫ: X_2YO_4

Ромбические

Fe_2SiO_4 :	фаялит (<i>Fa</i>)
Mg_2SiO_4 :	форстерит (<i>Fo</i>)
Mn_2SiO_4 :	тефроит
$CaMgSiO_4$:	монтичеллит
$CaFeSiO_4$:	кириштейнит
$CaMnSiO_4$:	глаукохроит



Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

2. Топаз $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{OH}, \text{F})_2$

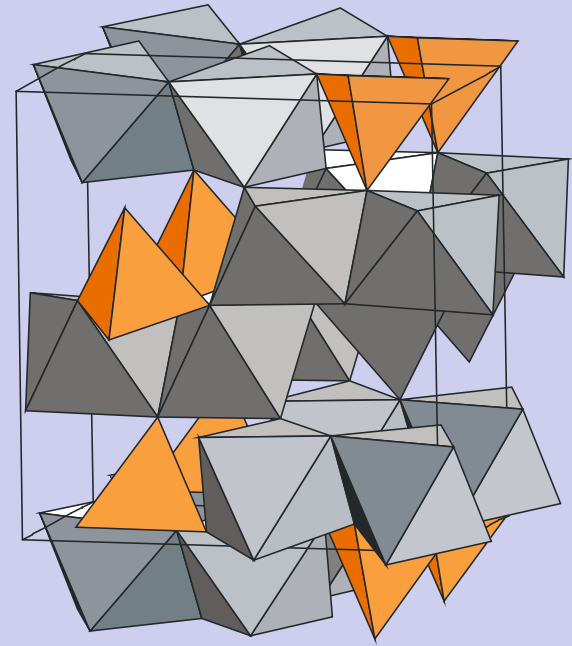
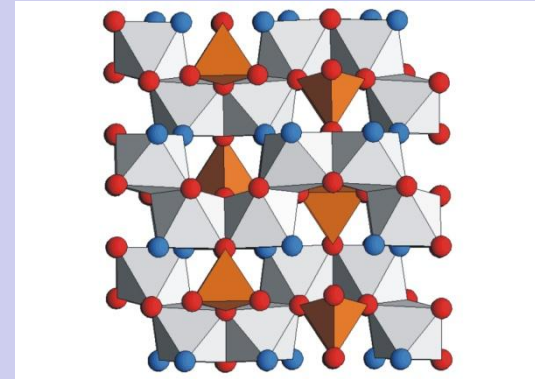
Для структуры топаза характерна 4-слойная (ABAC) ПУ, часто называемая **топазовой**, т.к впервые определена для этого минерала. Каждый четный слой составлен атомами О, в нечетных слоях находятся и О и другие анионы. Al занимает 1/3 октаэдрических пустот, а Si – 1/12 тетраэдрических

Характерная особенность структуры – ПУ создается и кислородом, и (ОН, F)

Одновременно (изоморфизм в анионной части)

Для минералов. В структурах которых присутствуют ПУ, характерны повышенные значения плотности. Так для топаза существует историческая название – **«тяжеловес»**, данное ему уральскими старателями именно за это свойство.

Прозрачные красиво окрашенные разновидности топаза с давних пор используются в ювелирных изделиях



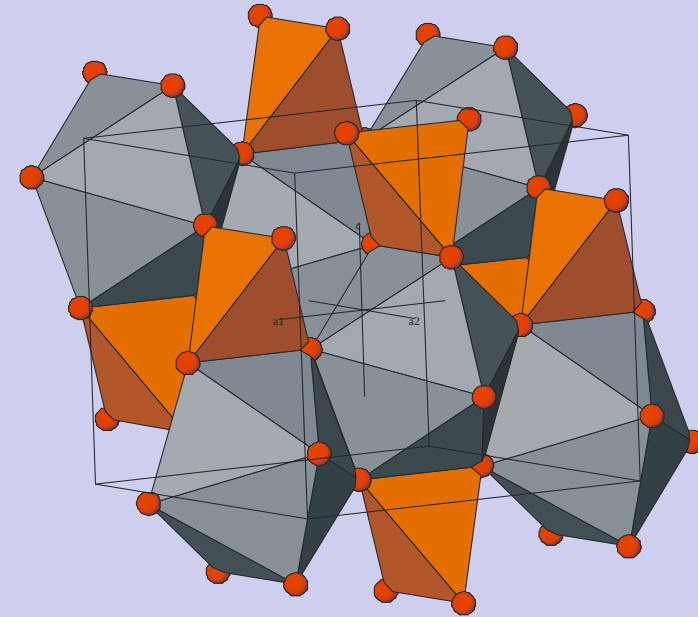
Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

Циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$

Для Zr характерно КЧ=8 и достаточно своеобразный многогранник, постоянно повторяющийся в большинстве структур Zr-соединений.

Основная структурная единица — колонка, в которой чередуются Zr-8-вершинники и тетраэдры, соединенные друг с другом по ребрам. Эти колонки сочленяясь, образуют массивную структуру.

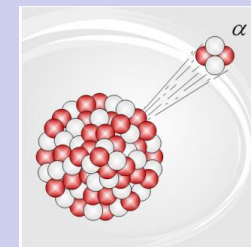
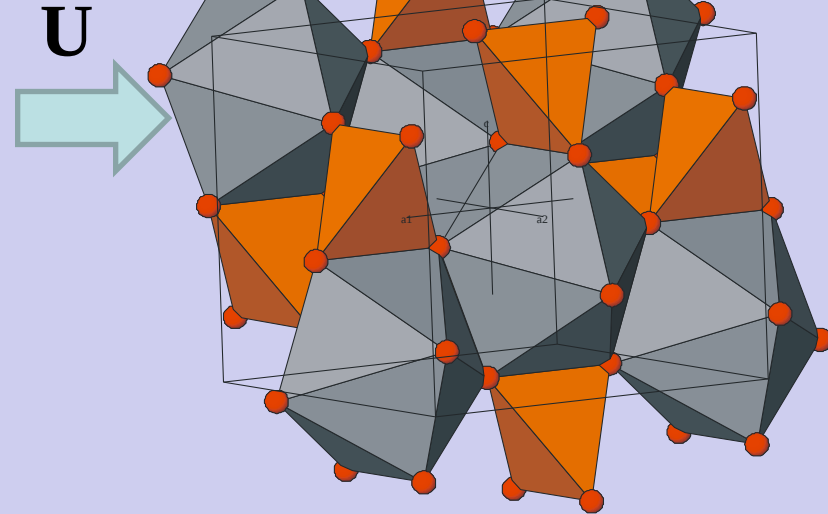
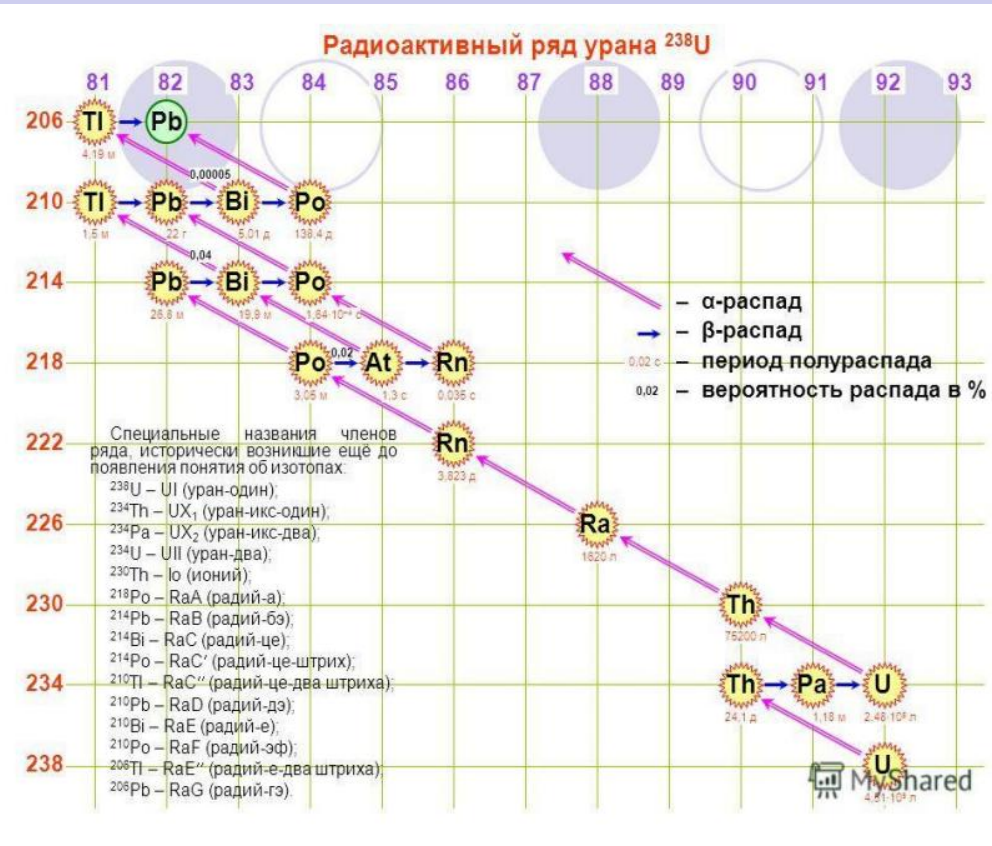
Прозрачные красиво окрашенные разновидности циркона с давних пор используются в ювелирных изделиях.



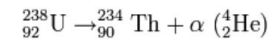
И еще!

Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

Циркон ВАЖЕН ДЛЯ Геохронологии!



Альфа частица (α -частица), положительно заряженная частица, образованная 2 протонами и 2 нейтронами. Идентична ядру атома гелия-4 ($^4\text{He}^{2+}$). Образуется при альфа-распаде ядер



Геохронология

1) Уран - свинцовый метод

Цепь распада ^{238}U (тип $4n+2$) Включает 8 альфа распадов и 6 бета-распадов, конечный продукт ^{206}Pb . Материнский изотоп ^{238}U имеет период полураспада 4,468 млрд. лет

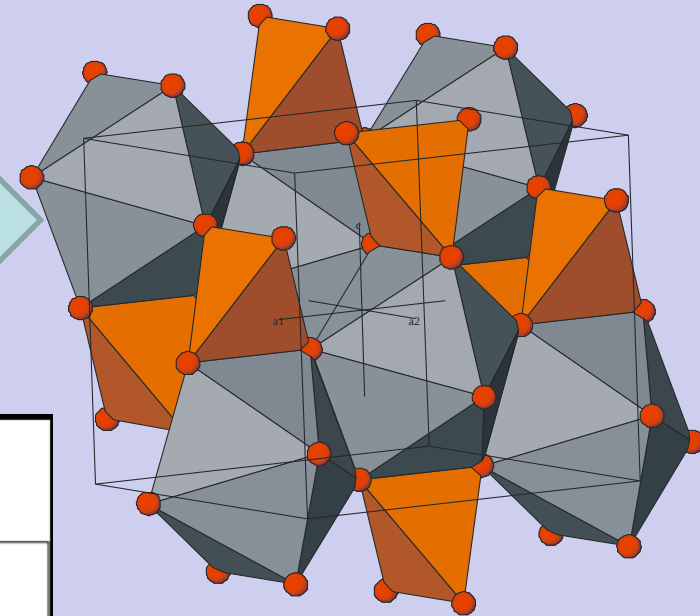
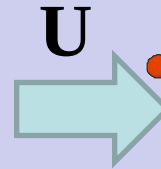
$^{207}\text{Pb} / ^{235}\text{U}$

$^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U}$

$^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$

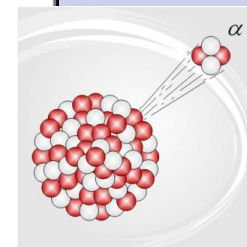
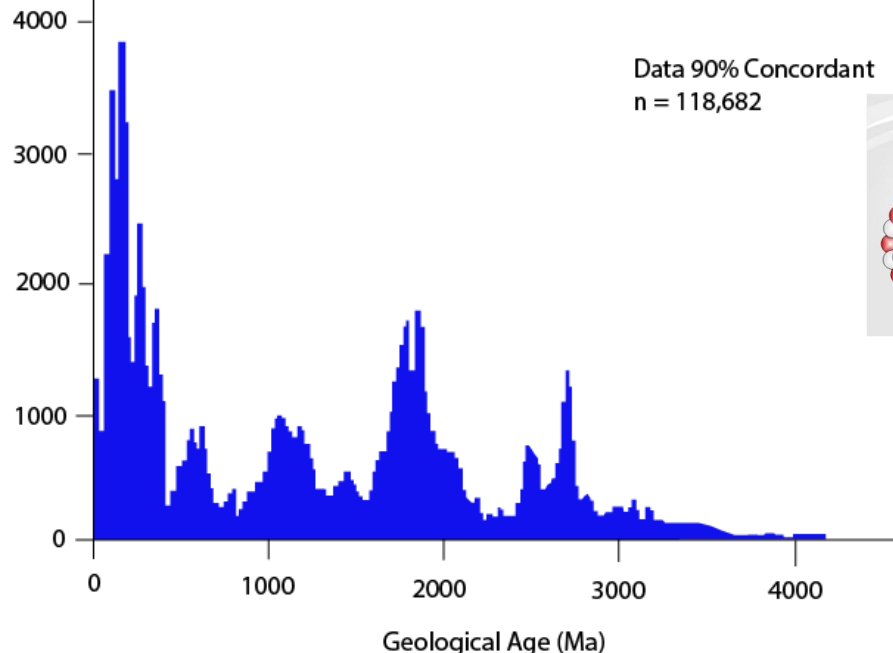
Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

ОЧЕНЬ ВАЖЕН ДЛЯ Геохронологии!

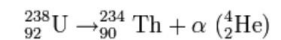


Global detrital zircon pooled age distribution

Frequency of dated detrital zircons

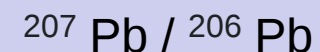
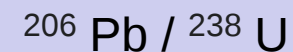
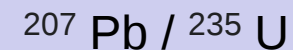


Альфа частица (α -частица), положительно заряженная частица, образованная 2 протонами и 2 нейтронами. Идентична ядру атома гелия-4 (${}^4\text{He}^{2+}$). Образуется при альфа-распаде ядер

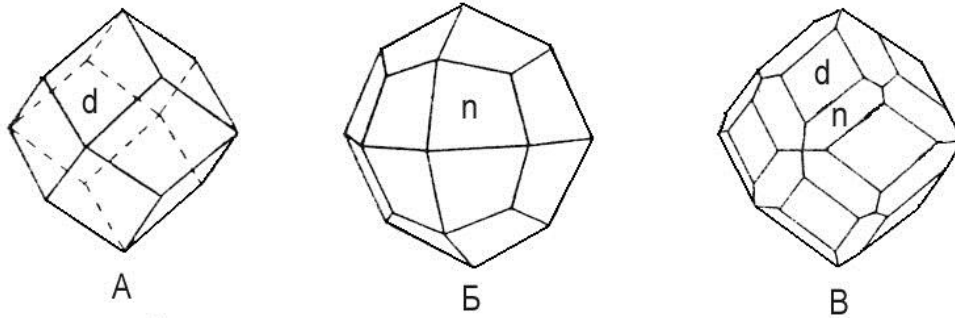


Геохронология

1) Уран - свинцовый метод



Гранаты $A^{2+}_3B^{3+}_2[SiO_4]_3$



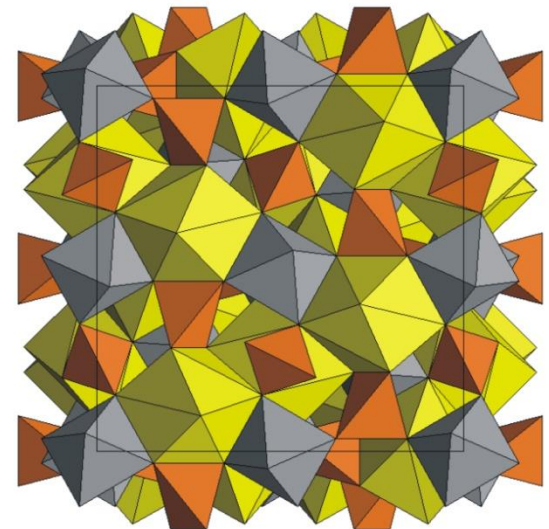
кристаллы граната: а - ромбододекаэдр (110),
б - тетрагонтриоктаэдр (211), в - комбинация
ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра.



В структуре граната выделяются следующие структурные единицы:

- 1) тетраэдры SiO_4
- 2) октаэдры $B^{3+}O_6$
- 3) 8-вершинники («ТОМСОНОВСКИЕ КУБЫ») $A^{2+}O_8$

Принято рассматривать сочленяющиеся по вершинам октаэдры Al и тетраэдры Si как **смешанный каркас**, в крупных пустотах которого располагаются 8-вершинники 2 валентных катионов.



Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

Окрашенные разновидности минералов группы граната с давних пор используются в ювелирных изделиях (чешские гранаты – пиропы, индийские бусы – альмандины)



Альмандин Fe_3Al_2



Гроссуляр Ca_3Al_2

Среди минералов группы граната выделяют 2 подгруппы:

пиральспиты
уграндиты



Уваровит Ca_3Cr_2

Пиральсп-иты

Позиции 3 валентных катионов — Al

Пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ — от греч. «пиропос» — подобный огню (из-за красного цвета). Цвет тёмно-красный.



Альмандин $\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ — по названию местности — Аламанда (Азия) Цвет красный, коричневый, фиолетовый. самый распространённый из гранатов.



Спессартин $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ — по названию Шпессарт (Бавария). Цвет розовый, красный, желтовато-бурый.



Угранд-иты

Позиции 2 валентных катионов — Ca

Уваровит $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$ — по фамилии президента РАН Уварова (1786—1855). Цвет изумрудно-зелёный.



Гроссулярь $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ — от лат *grossularia* крыжовник. Цвет светло-зелёный или зеленовато-бурый.



Андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2[\text{SiO}_4]_3$ — в честь португальского минералога д'Андрада Э. Сильва. Цвет желтый (*топазолит*), бурый, красный, зеленовато-бурый. Прозрачная зеленая ювелир. разновидность - *демантоид*



Ювелирные разновидности гранатов

Прозрачные и полупрозрачные, красиво окрашенные гранаты используются в ювелирном деле. К драгоценным камням обычно относятся следующие (в порядке возрастания их ценности:

Альмандин

Пироп

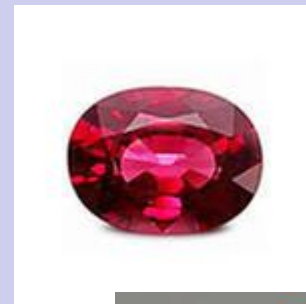
Родолит (разновидность пироба розового цвета)

Гессонит (коричневый гроссуляр)

Гроссуляр (крыжовникового цвета)

Топазолит (розовато-жёлтая разновидность альмандина)

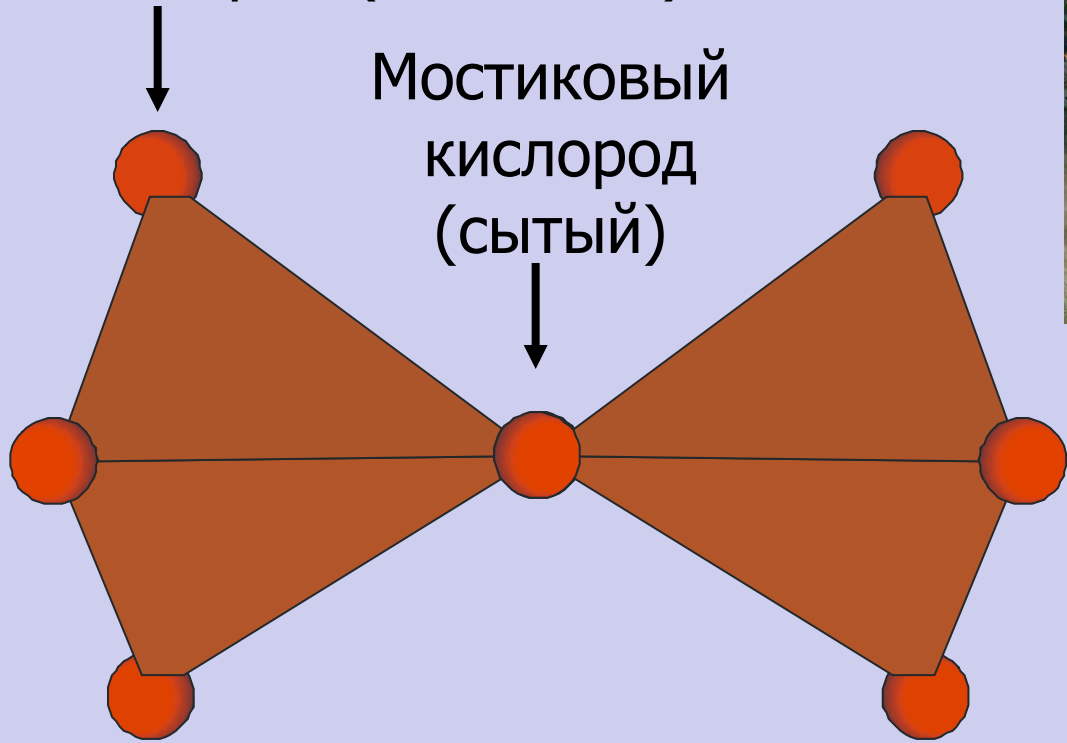
Демантоид (прозрачная, имеющая зелёные и желтовато-зеленые оттенки, ювелирная разновидность альмандина)



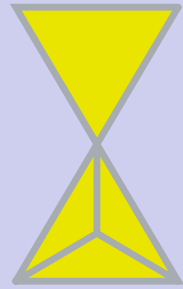
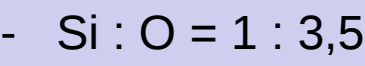
Силикаты с конечными кремнекислородными мотивами

Активный кислород (голодный)

Мостиковый кислород (сытый)



2. диортосиликаты



Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

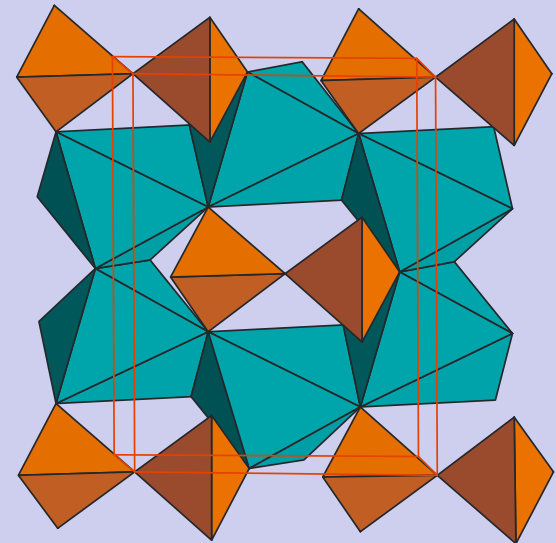
Диортосиликаты

Тортвейтит $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$

Параметры ячейки: $a=6.650$ $b=8.616$ $c=4.686$
 $\beta=102.20$, группа $C2/m$

Относительно крупные катионы Sc^{3+} оказались в искаженной октаэдрической координации. Ребра Sc-октаэдра **несоизмеримы** с ребрами Si-O-тетраэдров, что привело к конденсации $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров с образованием несколько деформированных диортогрупп, каждая из которых замыкается на ребро Sc-октаэдра.

Координаты			
Sc	0	.30503	.5
Si	.22108	0	-.08762
O1	0	0	0
O2	.38654	0	.22171
O3	.23655	.15499	-.28174



Кристаллическая структура тортвейтита в полиэдрах

Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

Диортосиликаты

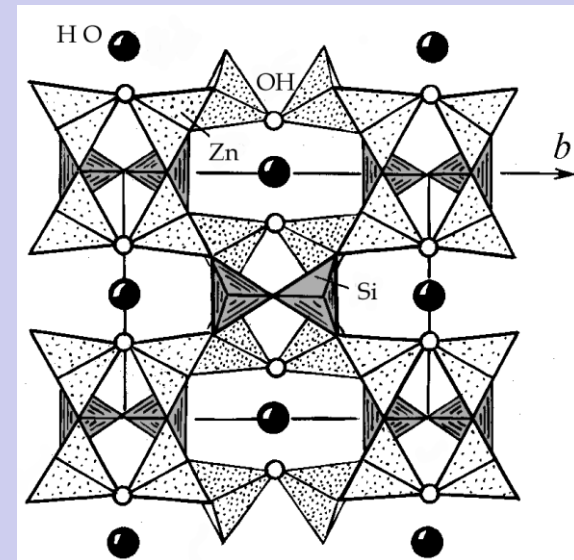
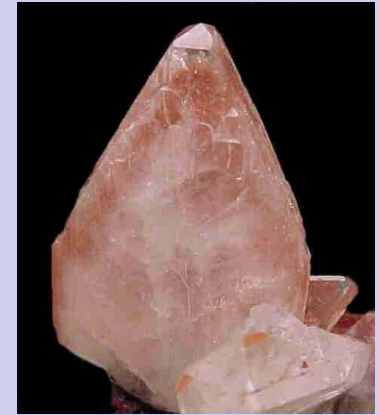
Каламин (гемиморфит) $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Название гемиморфит связано с типоморфной особенностью кристалломорфологии ромбического минерала: на его кристаллах присутствует только одна «головка» (его симметрия в 2 раза ниже чем максимальная ромбическая mmm)

По гречески – *hemi* – половина

Параметры ячейки: 8.181 10.841 5.081, группа $Im\bar{m}2$

Zn	.78969	.84232	0
Si	0	.85672	.4908
O1	.8362	.7964	.3649
O2	0	.8416	.8084
O3	.6826	0	.9453
O4	0	0	.3967
H3	.69	0	.759
H3'	.569	0	.98



Zn находится в тетраэдрах и связывается диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

Примеры структур силикатов с конечными кремнекислородными мотивами

Ди-ортосиликаты

Каламин (гемиморфит) $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Интересна роль воды в структуре этого минерала.

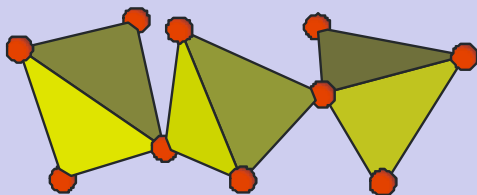
Вода в структурах минералов присутствует в следующем виде:

- Гидроксильная группа OH, входящая в окружение катионов (никогда в окружение Si)
- Нейтральные молекулы H_2O заполняющие крупные пустоты структур.

В первом случае связи между катионом и гидроксильной группой достаточно прочные. Во втором случае, связь практически отсутствует (остаточная Ван-дер-Ваальсова)

Убедится в этом можно проведя термический анализ минерала. Так, для каламина, при нагревании наблюдаются 2 температурных интервала потери веса, т.е. ухода воды: **400 С** и **>500 С**

Причем в первом случае не наблюдается рентгеновскими методами значительного изменения структуры. А во втором случае – после потери воды структура разрушается. Это говорит о том, что в структуре каламина присутствует вода 2 типов, как в каналах структуры, так и в окружении катионов.



Триортосиликаты

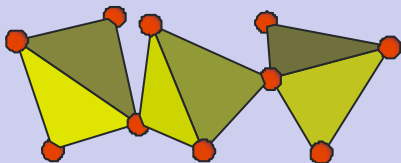
Таленит $\text{Y}_3[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})$

$a = 10.34$, $b = 11.09$, $c = 7.29$
 $\beta = 96.9^\circ$ группа $P 2_1/n$



№	x/a	y/b	z/c	Заселенность
1	0.3120	0.9050	0.2300	Y
2	-0.0170	0.2370	0.5340	Y
3	0.4970	0.3010	0.4020	Y
4	0.1110	0.2320	0.2450	Si
5	0.2090	0.4930	0.0390	Si
6	0.7410	0.0230	0.0850	Si
7	0.9810	0.2600	0.3180	O
8	0.1190	0.0230	0.2310	O
9	0.3650	0.4690	0.0180	O
10	0.1230	0.3350	0.1140	O
11	0.2300	0.3400	0.3250	O
12	0.3690	0.0230	0.4140	O
13	0.3620	0.0120	0.0260	O
14	0.6900	0.1810	0.3910	O
15	0.7000	0.2110	0.1430	O
16	0.8930	0.0420	0.0420	O
17	0.4400	0.1960	0.2180	OH

Структура расшифрована Н.В.Беловым в 1972 г.

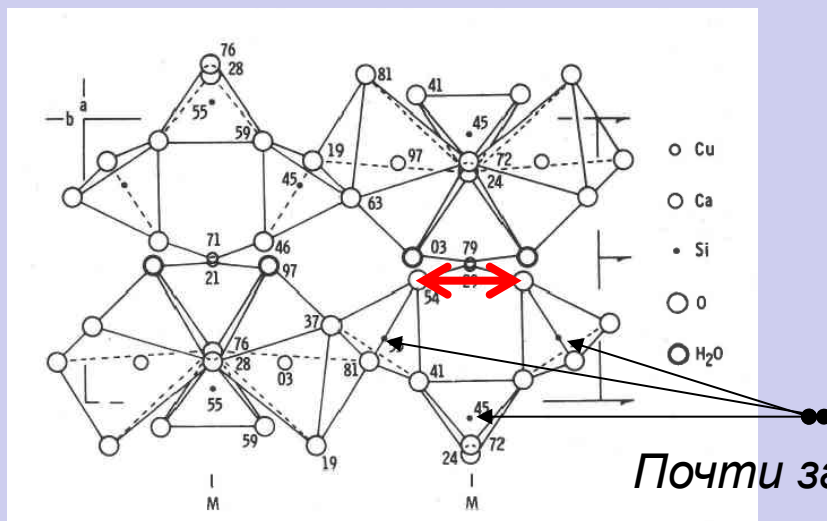
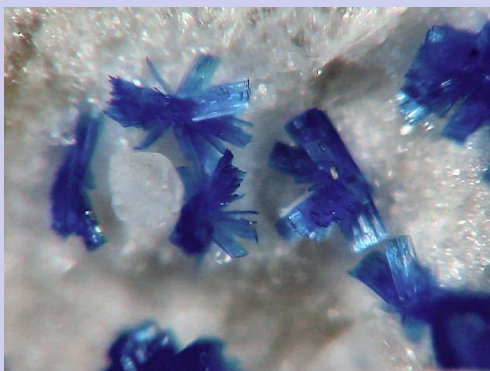


Триортосиликаты

Киноит $\text{Cu}_2\text{Ca}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Пространственная группа: $P 2_1/m$

$a = 6.991\text{\AA}$ $b = 12.884\text{\AA}$ $c = 5.655\text{\AA}$ $\beta = 96.18^\circ$



№	x/a	y/b	z/c	Позиция
1	0.4819	0.25	0.2179	Cu
2	0.4884	0.25	0.7139	Cu
3	0.8461	0.1061	0.0269	Ca
4	0.2337	0.0803	0.4518	Si
5	0.9432	0.25	0.5477	Si
6	0.8107	0.25	0.7624	O
7	0.0847	0.1485	0.5901	O
8	0.4348	0.1475	0.4573	O
9	0.8344	0.25	0.2847	O
10	0.1539	0.0498	0.1867	O
11	0.7201	0.0189	0.3676	O
12	0.5073	0.1475	0.9714	O
13	0.4000	0.0800	0.9800	H
14	0.6200	0.1400	0.8000	H

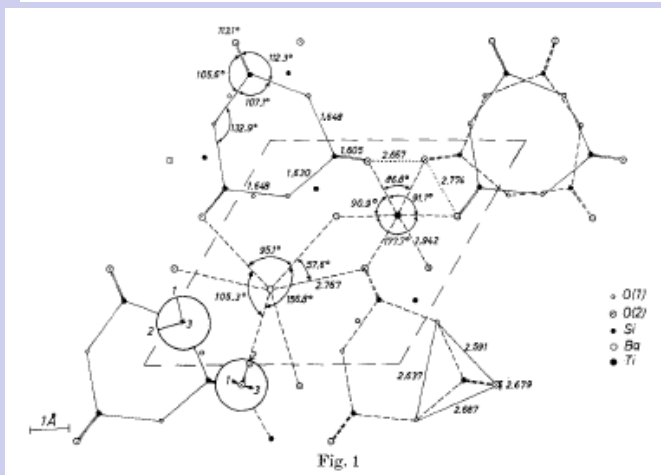
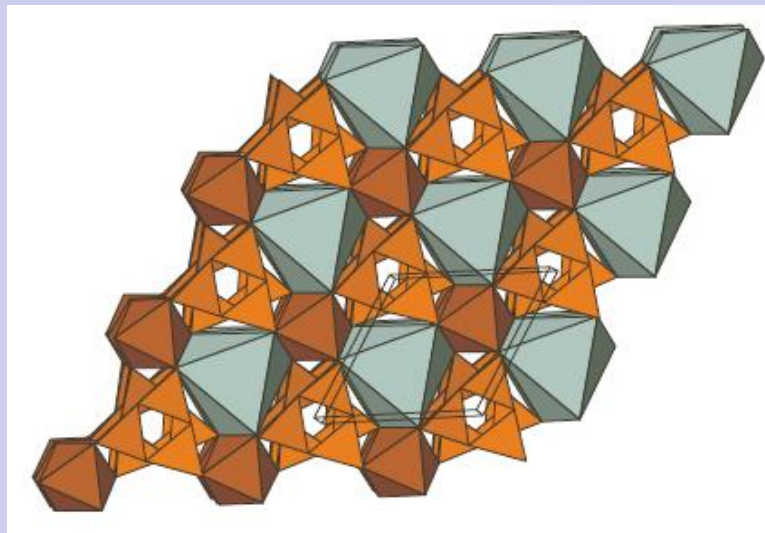
Замкнем!

Кольцевые силикаты. Кольцо из 3 тетраэдров

Бенитоит $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ группа $P-6c2$



Структура минерала бенитоита характеризуется присутствием **трехчленных изолированных колец $[\text{Si}_3\text{O}_9]$** , расположенных друг над (под) другом и связанных между собой Ti- и Ba-полиэдрами

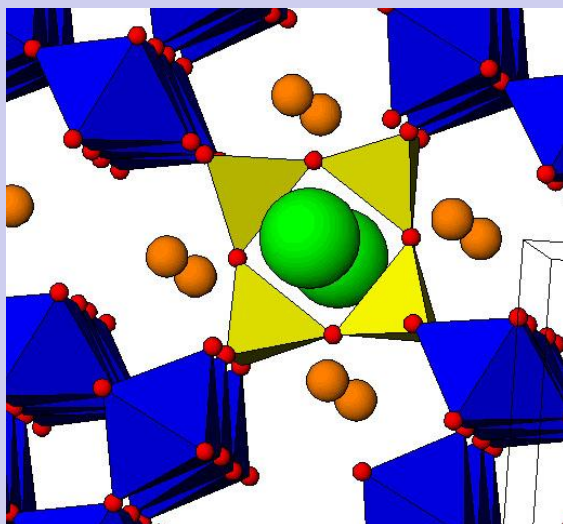
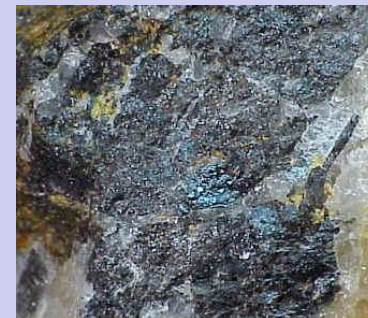


№	x/a	y/b	z/c	Позиция
1	0.6667	0.3333	0.0000	Ba
2	0.3333	0.6667	0.0000	Ti
3	0.0711	0.2894	0.2500	Si
4	0.2535	0.1927	0.2500	O
5	0.0880	0.4302	0.1128	O

Кольцевые силикаты Кольцо из 4 тетраэдров

Баотит $\text{Ba}_4\text{Ti}_4[\text{Ti}_{0.48}\text{Nb}_{0.36}\text{Fe}_{0.16}]_4\text{ClO}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$
группа $I 4_1/a$

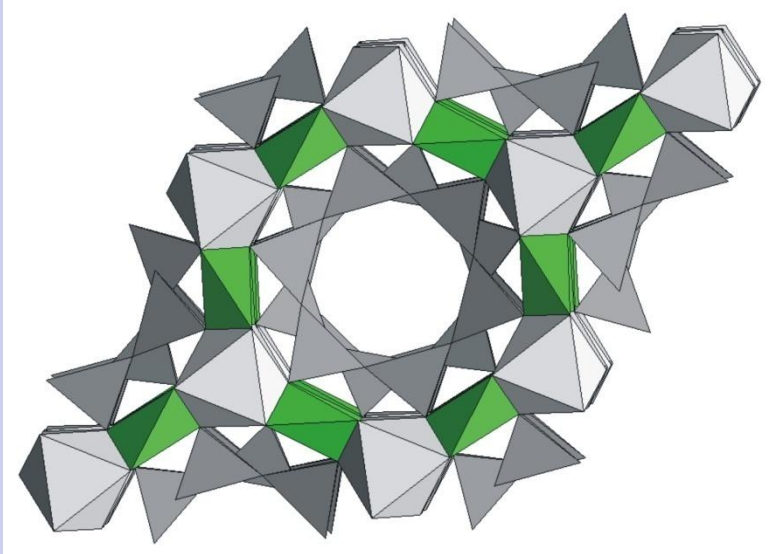
Минералы с **четырёхчленными кольцами** $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ встречаются редко. Такой радикал обнаружен в структуре минерала *баотита*, по названию которого названо “*баотитовым*” и кольцо $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$.



Ba	.02947	.09737	.62138
Ti1	.21264	.10787	.8699
Ti2 (Nb)	.22174	.11789	.3728
Si	.09288	.18533	.1244
O1	.0168	.1568	.1350
O2	.1265	.1593	.8933
O3	.1284	.1617	.3587
O4	.1846	.0530	.1304
O5	.1812	.0547	.6214
O6	.2468	.1684	.1206
O7	.2415	.1703	.6305
Cl	0	.25	.625

Кольцевые силикаты Кольцо из 6 тетраэдров

Берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

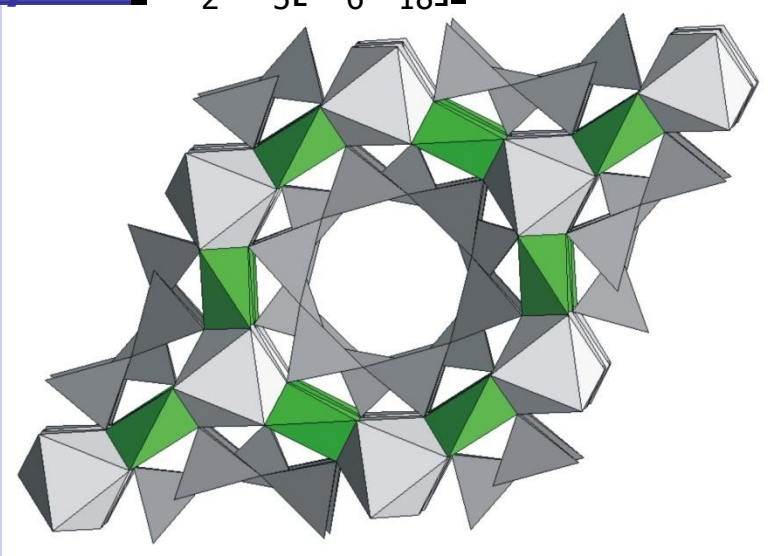


Симметрия кольца $6/mmm$, симметрия кристаллов - $6/mcc$, т.е. симметрия кольца выше симметрии структуры.

Для бериллия также характерна 4-ая координация (тетраэдр). Часто рассматривают совместные постройки из Si и Be-тетраэдров, в берилле они образуют каркас. Таким образом, структуру этого минерала можно рассматривать и как каркасный бериллосиликат.

Кольцевые силикаты Кольцо из 6 тетраэдров

Берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_n$



Изоморфные замещения части Al на Cr приводит к появлению уникальной цветной разновидности берилла – **Изумруда**, относящегося к 5 драгоценным камням, считающимися в нашей стране валютной собственностью государства. Крупные бездефектные изумруды густого тона весом от 5 карат ценятся дороже алмазов.

Аквамарин — голубой, голубовато-синий, зеленовато-голубой, голубовато-зелёный. Окраска обусловлена наличием железа

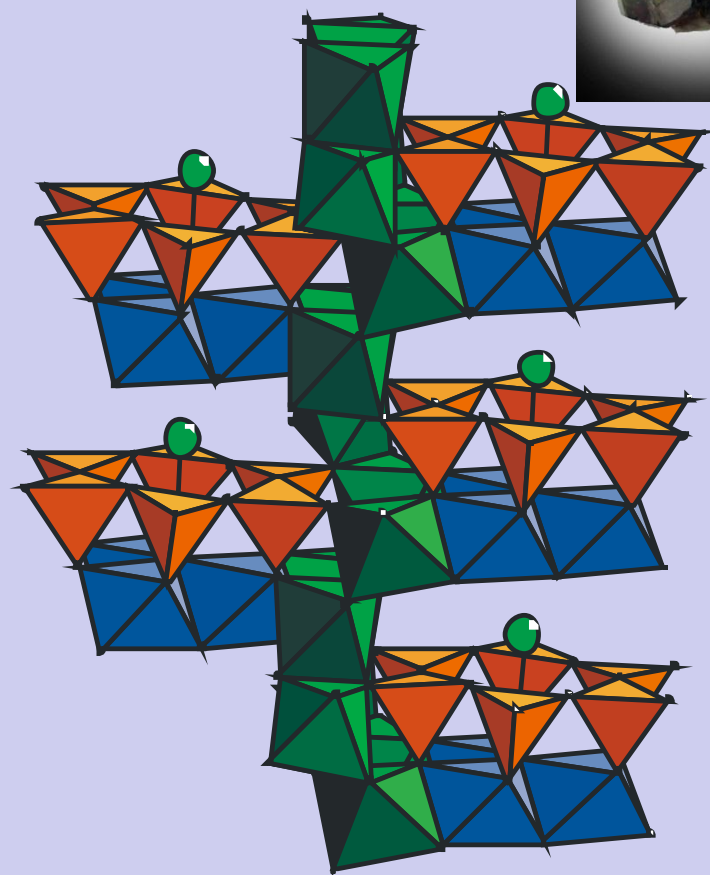


Кольцевые силикаты Кольцо из 6 тетраэдров

Турмалин – $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Li}, \text{Mg}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})_6 [\text{BO}_3]_3 [\text{Si}_6\text{O}_{18}] (\text{OH})_4$ –



В структуре турмалина полярные кольца Si_6O_{18} (симметрия кольца ***6mm***), ориентированы все в одну сторону, что приводит к появлению уникального свойства – ***пироэффекта*** (***проявление электрических свойств при нагревании***).



Кольцевые силикаты Кольцо из 6 тетраэдров

Турмалин — $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Li}, \text{Mg}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})_6 [\text{BO}_3]_3 [\text{Si}_6\text{O}_{18}] (\text{OH})_4$ —



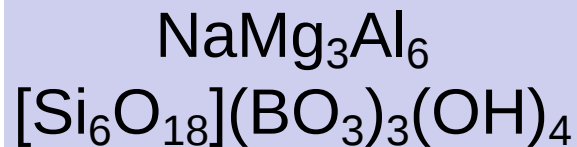
Плеохроизм турмалина - способность некоторых анизотропных кристаллов обнаруживать различную окраску в проходящем через них свете при рассматривании по различным направлениям. Явление связано с тем, что лучи, поляризованные в разных плоскостях, поглощаются веществом кристалла различно

Кольцевые силикаты Кольцо из 6 тетраэдров

Турмалин – $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Li}, \text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})_6 [\text{BO}_3]_3 [\text{Si}_6\text{O}_{18}] (\text{OH})_4$

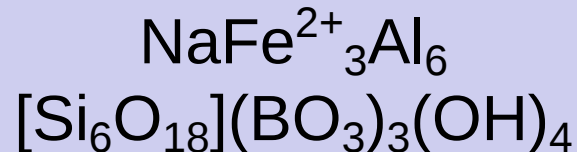
Для структуры турмалина характерны многочисленные изоморфные замещения катионов, приводящие к появлению разнообразных цветных разновидностей (**десятки!**). Прозрачные кристаллы последних постоянно используются в геммологии.

Дравит



коричнево-жёлтый

Шерл



чёрный

Турмалинщики



Есть люди, изучающие турмалины всю жизнь.. Это своеобразный закрытый минералогический мировой кружок по интересам, где все друг друга знают.

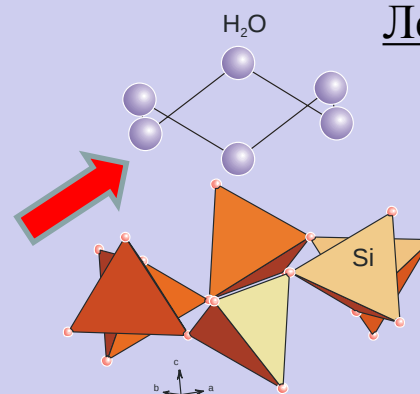
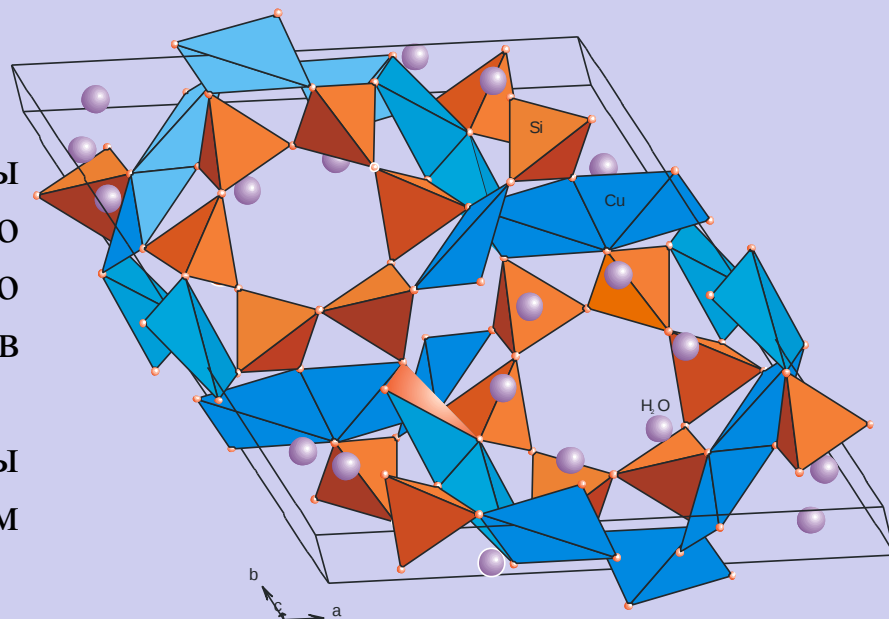
Кольцевые силикаты Кольцо из 6 тетраэдров

Диоптаз $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

До расшифровки кристаллической структуры диоптаза долгое время считали, что его формула $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и не могли четко определить место этого минерала в классификации силикатов.

Только после расшифровки его структуры стало ясно, что диопсид относится к кольцевым силикатам.

Симметрия кольца $-3m$; симметрия кристаллов -3 . Т.е. расположение колец в структуре такое, что происходит понижение симметрии. Кольца Si_6O_{18} наследуют симметрию жесткой структурной единицы – вырезки из структуры льда $6\text{H}_2\text{O}$. Этот пример подчеркивает гибкость и способность кремнекислородных радикалов подстраиваться под «**жесткие структурные единицы**».



Лед - твердый



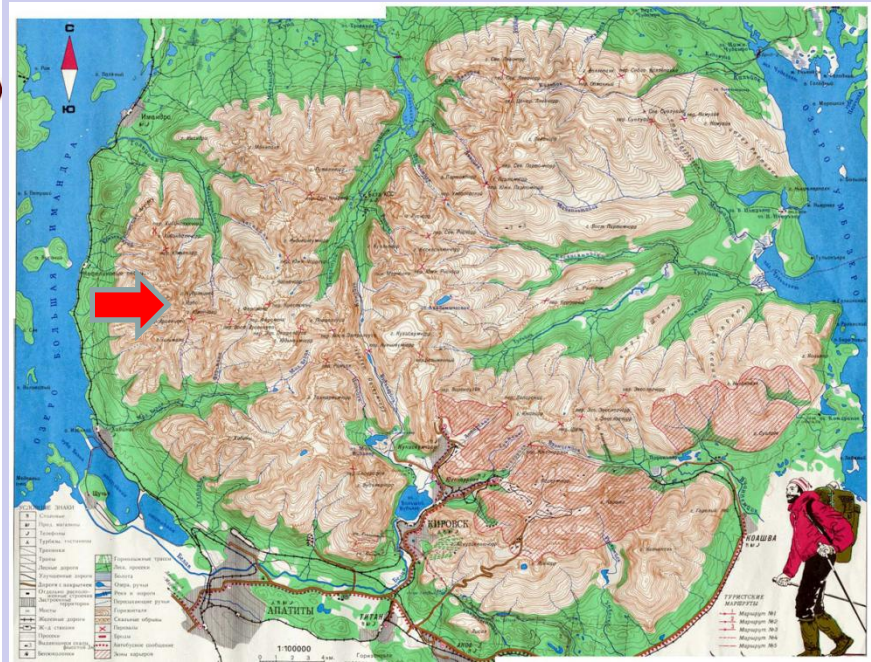
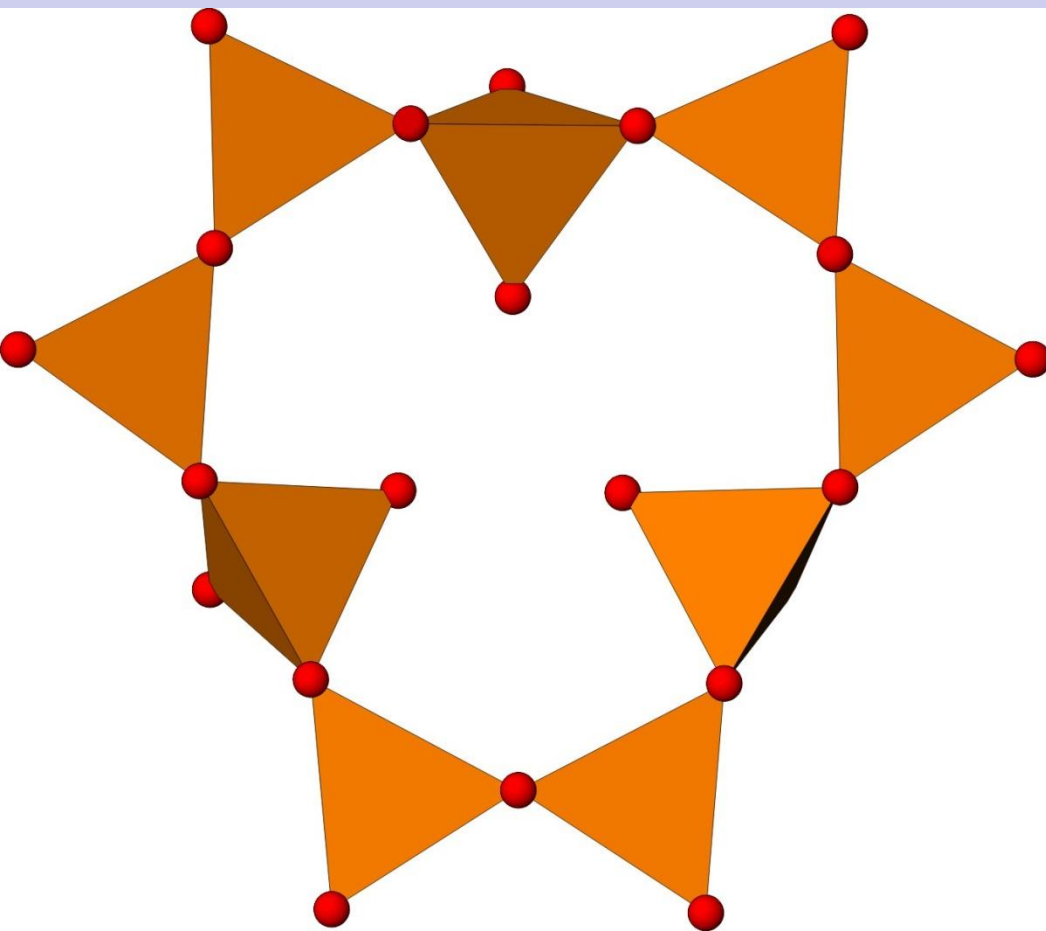
Лед бьет больно и вообще он твердый



Кольцевые силикаты

На закуску Эвдиалиты

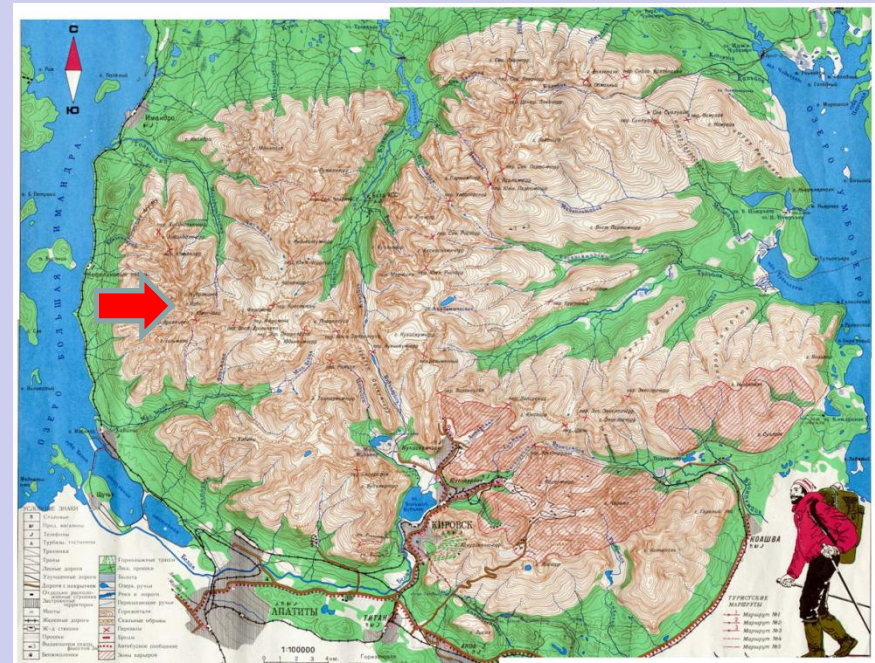
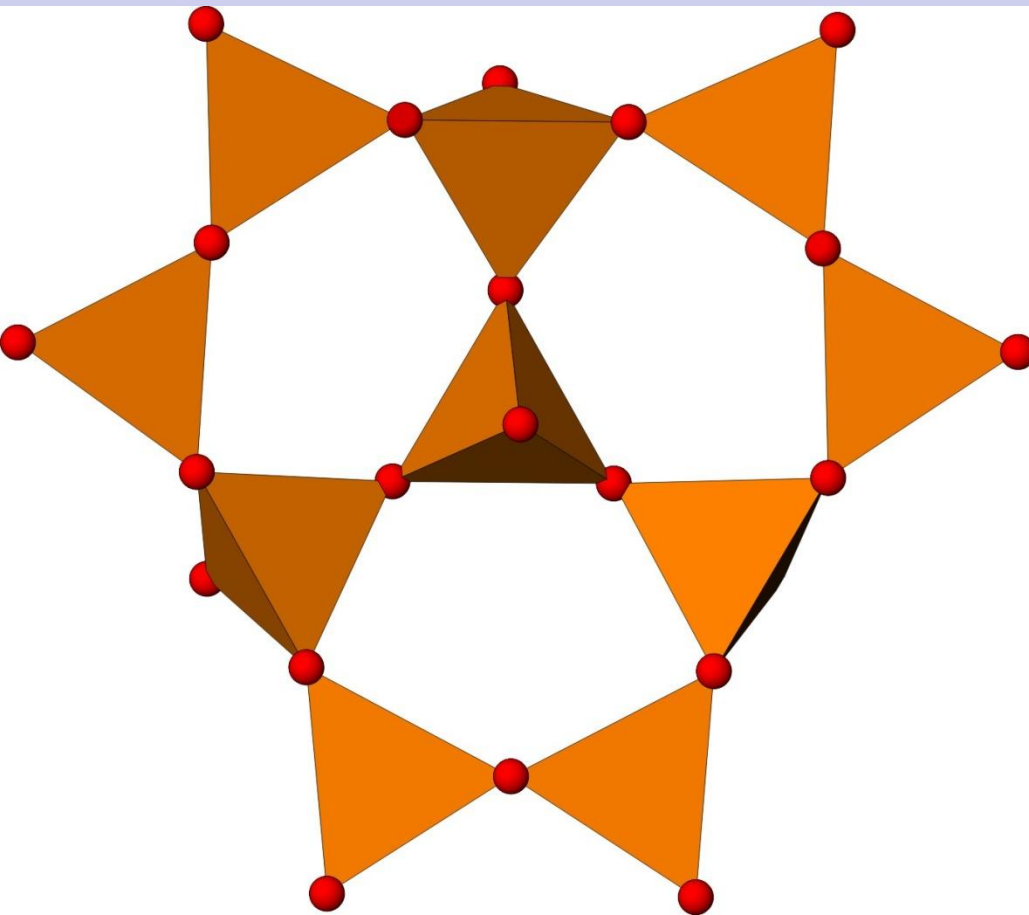
Считаем радикал:



Кольцевые силикаты

На закуску Эвдиалиты

Ой, там еще такие есть!



Эвдиалитчики



Расцветает Рамиза Кераровна

<https://istina.msu.ru/workers/492001/>

Выпускник кафедры 1964 года

Доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Автор более 650 публикаций, в том числе ряда монографий. Основные научные интересы связаны с рентгеноструктурным анализом, структурной минералогией и неорганической кристаллохимией.



Аксенов Сергей Михайлович

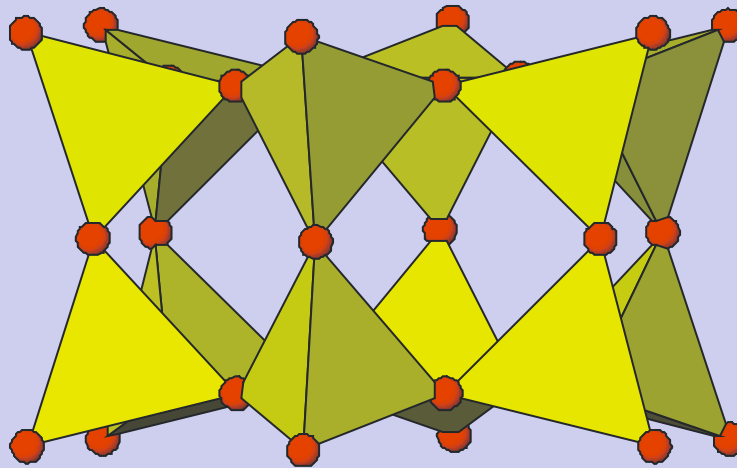
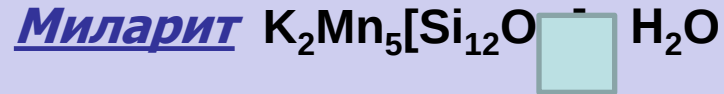
<https://istina.msu.ru/profile/sergeyaksenov/>

Кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. Автор более 250 публикаций, в том числе одной монографии. В 2012 году получил медаль РАН для студентов ВУЗов России Лауреат премии имени академика Н.В.Белова 2010 года. Сотрудник кафедры кристаллографии 2014-2015 годов, соискатель 2012 года.

Есть люди, изучающие эвдиалиты всю жизнь (а их уже больше чем 60 разновидностей). Это еще один закрытый минералогический мировой кружок по интересам, где все друг друга знают.

Кольцевые силикаты

Еще на закуску 2 этажное Кольцо из 12 тетраэдров

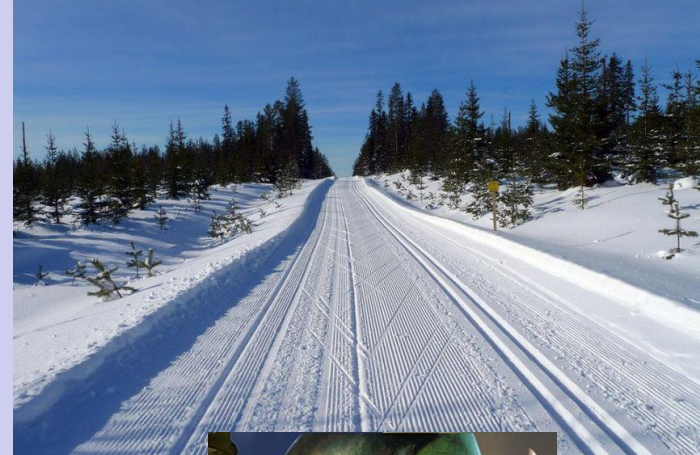


Считаем радикал:

$$[\text{Si}_6\text{O}_{18}] + [\text{Si}_6\text{O}_{18}] - 6\text{O}(\text{общие вершины}) = ?$$



В следующий раз



- Снежные бесконечные мотивы
- Кто такие пироксеноиды и фельдшпатоиды?
- Меню бургерной «Слоистые силикаты»
- Из-за чего поссорились натрий и калий?



и многое другое....