Затверджено науково-методичною

радою ЖДТУ

протокол від «\_\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_20\_\_р. №\_\_

**МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ**

для теоретичного, практичного та самостійного вивчення з навчальної дисципліни

**«СУЧАСНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОБРОБКИ ПРИРОДНОГО КАМЕНЮ»**

для студентів денної та заочної форм навчання освітнього рівня «Магістр»

**спеціальністі:** 184 «Гірництво»

**спеціалізації:** «Розробка родовищ та видобування корисних копалин»

факультет гірничо-екологічний

кафедра розробки родовищ корисних копалин ім. проф. Бакка М.Т.

Розглянуто і рекомендовано

на засіданні кафедри

розробки родовищ корисних копалин ім. проф. Бакки М.Т.

протокол від «\_29» серпня 2016\_ р. № 1\_

Розробники: доцент, Кальчук С.В.; доцент, Скиба Г.В.

Житомир

2016

УДК 622.271.3 Р24

Кальчук С.В., Скиба Г.В. Методичні вказівки до теоретичного, практичного та самостійного вивчення дисципліни «Сучасні фізико- хімічні методи обробки природного каменю» для студентів денної та заочної форм навчання, що навчаються за для студентів денної та заочної форм навчання,що навчаються за спеціальністю: 184

«Гірництво», спеціалізації: «Розробка родовищ та видобування корисних копалин» – Житомир: ЖДТУ, 2016. – 15 с.

У п ор я д ник и :

*Кальчук Сергій Володимирович*, кандидат технічних наук, доцент кафедри розробки родовищ корисних копалин ім. проф. Бакка М.Т. Житомирського державного технологічного університету

*Скиба Галина Віталіївна*, кандидат технічних наук, доцент кафедри екології Житомирського державного технологічного університету

В і дп о ві д а ль н ий з а ви п ус к:

*Підвисоцький Віктор Тодосійович*, доктор геологічних наук, завідувач кафедри розробки родовищ корисних копалин ім. проф. Бакка М.Т.

Р е ц е нз е н т :

*Толкач Олександр Миколайович*, кандидат технічних наук, доцент кафедри розробки родовищ корисних копалин ім. проф. Бакка М.Т. Житомирського державного технологічного університету

© Кальчук С.В.,2016

© Скиба Г.В.,2016

### ЗМІСТ

|  |  |
| --- | --- |
| Вступ | 4 |
| Програма навчальної дисципліни | 6 |
| Структура навчальної дисципліни | 10 |
| Зміст практичних занять та самостійної роботи студентів з навчальної дисципліни «Сучасні фізико-хімічні методи  обробки природного каменю»  Практичні роботи (1 – 8) | 11  12 |
| Контрольні запитання з курсу «Сучасні фізико-хімічні  методи обробки природного каменю» | 28 |
| Рекомендована література | 30 |

**ВСТУП**

**Мета та завдання навчальної дисципліни**

Удосконалення техніки та технології обробки природного каменю, методів хімічного захисту каменю обумовлює розвиток знань з фізичної суті процесів обробки, впливу фізичного поля чи інструменту на камінь та його властивості. Сучасна каменеобробна галузь України потребує оновлення шляхом використання інноваційних конкурентоспроможних та ресурсозберігаючих технологій обробки каменю. Для майбутніх гірничих інженерів- магістрів потрібні знання сучасних фізико-хімічних способів обробки природного каменю. Тому **метою викладання дисципліни є** формування у студентів теоретичних знань та практичних навичок, необхідних для роботи на сучасних каменеобробних виробництвах. Основою дисципліни є науково-технічні досягнення в технології обробки природного каменю фізико-хімічними методами. Для майбутніх гірничих інженерів- магістрів потрібні знання сучасних методів та прийомів обробки каменю та захисту його від впливу агресивного навколишнього середовища.

**Завдання викладання дисципліни** передбачає надання студентам теоретичних знань та практичних вмінь із вивчення: сучасних засобів обробки природного каменю; методи фізико- хімічного впливу на камінь, властивостей облицювальних порід, що визначають ефективність застосування того чи іншого способу обробки, хімічних способів обробки та захисту поверхонь облицювального каменю від впливу зовнішнього агресивного середовища.

В результаті вивчення даного курсу студент повинен

**знати:** основні фізико технічні способи обробки каменю; принцип, технологію та устаткування термогазодинаміної обробки каменю; принцип, технологію та устаткування лазерної обробки каменю; принцип, технологію та устаткування гідроабразивної та гідроструминної обробки каменю; принцип, технологію та устаткування абразивнодинамічної обробки каменю; принцип, технологію та устаткування ультразвукової обробки каменю; основ та принципів захисту поверхні полірованого каменю від агресивного впливу навколишнього середовища.

**вміти:** класифікувати сучасні фізико-хімічні методи обробки каменю за способом впливу на оброблюваний об’єкт; визначати оптимальні способи обробки природного каменю в залежності від його фізико-механічних та технологічних властивостей; здійснювати розрахунок технологічних параметрів та вибір устаткування для термогазоструминної, лазерної, гідроабразивної, гідроструминної, абразивнодинамічної обробки; здійснювати планування заходів з захисту поверхні декоративного каменю хімічним способом від зовнішнього впливу агресивного середовища.

На вивчення навчальної дисципліни відводиться 90 години, 3 кредити ECTS.

### ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

**Змістовий модуль 1. Властивості каменю та способи його**

**обробки**

**Тема 1. *Мінерали та гірські породи.***

Генетична, петрографічна, хімічна і фізична класифікація мінералів і гірських порід. Мінеральний склад і будова природного каменю.

Кристалічні і аморфні тіла. Елементи геометричної кристалографії. Дефекти в кристалах. Елементи кристалохімії. Енергія зв'язку між частинками у природному камені. Поділ гірських порід за типом зв'язку між частинками. Технологічні класифікації гірських порід. Анізотропія будови природного каменю.

#### Тема 2. Фізико-технічні властивості гірських порід.

Основні групи фізико-технічних властивостей природного каменю: фізичні, фізико-хімічні, механічні, хімічні, технологічні, будівельні, естетичні. Фізичні властивості природного каменю: густина, середня густина (об'ємна маса), пористість, тріщинуватість, водопоглинення. Фізико-хімічні властивості - вплив ступеня дисперсності подрібненої гірської породи на швидкість хімічних реакцій. Механічні властивості природного каменю: твердість,

міцність, крихкість, здатність стиратися. Класифікація гірських порід (каменю) за цими властивостями. Хімічні властивості, здатність до хімічних перетворень або стійкість до впливу хімічних речовин (стійкість до агресивних середовищ). Довговічність гірської породи (природного каменю). Технологічні властивості, здатність природного каменя піддаватись обробці різними методами: оброблювальність, абразивність, анізотропність. Коефіцієнт оброблювальності. Будівельні властивості - ступінь придатності матеріалу до умов експлуатації, морозостійкість, довговічність, вогнестійкість і інші. Поділ каменю за цими властивостями на групи. Естетичні властивості

- комплекс архітектурно-художніх якостей: декоративність (колір, малюнок, фактура). Поділ природного каменю за декоративністю на класи (високопродуктивний, декоративний, малодекоративний і недекоративний).

#### Тема 3. Класифікація фізико-технічних способів обробки каменю.

Технологія обробки каменю. Технологічна схема обробки каменю. Механічні способи обробки каменю. Фізико-технічні способи обробки каменю. Комбіновані способи обробки каменю. Класифікація фізико-технічних способів обробки каменю за фізичною суттю процесу руйнування.

### Змістовий модуль 2. Фізико-хімічні методи обробка природного каменю.

#### Тема 1. Термодинамічна та лазерна обробка каменю.

Характеристика робочої енергії термогазодинамічної обробки. Фізична суть процесу термогазодинамічної обробки. Технологія термодинамічної обробки. Конструкція обладнання. Термогазогенератор. Система подачі горючих компонентів. Гасово- кисневі пальники. Бензино-повітряні пальники. Інжекторні пальники. Напрями використання термогазодинамічного способу. Переваги та недоліки термогазодинамічної обробки. Формування лазерного променя. Типи лазерів. Фізична суть лазерної обробки. Обладнання для лазерної обробки. Лазерне маркування та гравірування. Лазерне зварювання. Лазерне свердління. Обробка алмазів. Переваги та недоліки лазерної обробки.

#### Тема 2. Гідроабразивна та гідроструминна обробка каменю.

Класифікація струменів води. Структура струменя води. Гідродинамічні параметри струменя води. Фізична суть гідро струминної обробки. Способи гідро абразивного різання. Технологічні параметри гідро абразивного різання. Технологічні матеріали гідроабразивного різання. Конструкція обладнання. Насоси високого тиску. Різальна головка. Система подачі абразиву і води. Система програмного керування та додаткове обладнання. Напрями використання технології гідро абразивного різання. Переваги та недоліки гідроабразивної обробки. Верстати для гідро струминної обробки.

#### Тема 3. Абразивнодинамічна обробка каменю

Поняття піскоструминної обробки каменю. Технологія виготовлення надписів та візерунків на камені з використанням піскоструминної технології обробки.

**Тема 4. *Ультразвукова обробка каменю.***

Ультразвукові хвилі. Основні властивості ультразвуку. Джерела формування ультразвуку. Фізична суть процесу ультразвукової обробки. Основні поняття обробки ультразвуком. Технологічні параметри ультразвукової обробки. Технологічні матеріали ультразвукової обробки. Конструкційні елементи ультразвукового верстату. Генератор ультразвукових частот. Ультразвукова коливальна система. Електромеханічний перетворювач. Концентратори. Напрями використання ультразвуку. Переваги та недоліки ультразвукової обробки. Напрями розвитку ультразвукової обробки.

#### Тема 5. Хімічна обробка поверхні каменю.

Види хімічної обробки каменю. Вплив властивостей каменю на хімічну обробку. Очищення каменю. Захист каменю. Зміцнення каменю.

### СТРУКТУРА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Назви змістових модулів і тем | Кількість годин | | | | | | | |
| денна форма | | | | заочна форма | | | |
| усього | у тому числі | | | усього | у тому числі | | |
| л | п | с.р. | л | п | с.р. |
| *1* | *2* | *3* | *4* | *5* | *6* | *7* | *8* | *9* |
| **Змістовий модуль 1. . Властивості каменю та способи його обробки.** | | | | | | | | |
| Тема №1. Мінерали та гірські породи. | 14 | 4 | 2 | 8 |  |  |  |  |
| Тема №2. Фізико-технічні  властивості гірських порід. | 12 | 4 | 4 | 4 |  |  |  |  |
| Тема №3. Класифікація фізико-  технічних способів обробки каменю. | 20 | 2 | 2 | 16 |  |  |  |  |
| **Разом за змістовим модулем 1** | **46** | **10** | **8** | **28** |  |  |  |  |
| **Змістовий модуль ІІ. Фізико-хімічні методи обробка природного каменю.** | | | | | | | | |
| Тема №1. Термодинамічна та  лазерна обробка каменю. | 10 | 1 | 2 | 7 |  |  |  |  |
| Тема №2. Гідроабразивна та  гідроструминна обробка каменю. | 10 | 1 | 2 | 7 |  |  |  |  |
| Тема №3. Абразивнодинамічна  обробка каменю. | 8 | 2 | 2 | 4 |  |  |  |  |
| Тема №4. Ультразвукова обробка  каменю. | 8 | 1 | 1 | 6 |  |  |  |  |
| Тема №5. Хімічна обробка  поверхні каменю. | 8 | 1 | 1 | 6 |  |  |  |  |
| **Разом за змістовим модулем 2** | **44** | **6** | **8** | **30** |  |  |  |  |
| ***ВСЬОГО*** | **90** | **16** | **16** | **58** |  |  |  |  |

**ЗМІСТ ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ ТА САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ З НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ**

**Теми практичних занять**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| №  з/п |  | Кількість  годин |
| 1 | Кристалічний стан речовини. Кристалохімічні властивості мінералів. Силікати їх будова і класифікація | 2 |
| 2. | Термічна обробка як метод обробки природних мінералів з метою надання напівдорогоцінних властивостей. Інші  методи обробки. | 2 |
| 3 | Дослідження гірських порід методами статичного та динамічного зондування. Пористість гірських порід | 2 |
| 4 | Визначення впливу ПАР на величину поверхневого натягу  на поверхні розділу вода-повітря. | 2 |
| 5 | Абразивна обробка природного каменю. Вплив ПАР на швидкість різання каменю | 2 |
| 6 | Визначення характеру макроструктури пористих  природних будівельних матеріалів | 2 |
| 7 | Обробка природного каменю струменем води високого  тиску. | 2 |
| 8 | Ультразвукова обробка природного каменю, її види. | 2 |
|  | **Усього годин:** | **16** |

**Теми самостійних занять**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| №  з/п | Назва теми | Кількість  годин |
| *1* | *2* | *3* |
| 1 | Фізична суть процесу електроімпульсної обробки  Література: [5,8] | 8 |
| 2 | Електроімпульсне розколювання каменю  Література: [5,8] | 6 |
| 3 | Електроімпульсне різання каменю  Література: [5,8] | 6 |
| 4 | Обладнання для електроімпульсного різання  каменю. Література: [3,5] | 6 |
| 5 | Напрями використання електроімпульсного способу  Література: [ 5,8] | 6 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *1* | *2* | *3* |
| 6 | Переваги та недоліки використання  електроімпульсного способу обробки каменю Література: [5,8] | 8 |
| 7 | Перспективи розвитку ультразвукової обробки  каменю Література: [5,9] | 8 |
| 8 | Перспективи розвитку гідроабразивної обробки каменю  Література: [5, 9] | 10 |
|  | **Разом** | **58** |

## *Практична робота № 1* *КРИСТАЛІЧНИЙ СТАН РЕЧОВИНИ* *КРИСТАЛОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МІНЕРАЛІВ*

**Короткі теоретичні відомості**

В земній корі та на її поверхні в результаті різноманітних геологічних процесів сформувалося і продовжує формуватися велика кількість мінералів певного хімічного складу. Цей склад неоднаковий не тільки для окремих груп мінералів і їх різновидностей, він різноманітний і для різних регіонів планети, глибин, а також для способів їх формування. Отже, в залежності від фазового стану мінералоутворюючого середовища, його хімічного складу, температури і тиску в земній корі чи на її поверхні, утворюється велика кількість мінеральних видів, різновидностей та індивідів з певним хімічним складом, кристалоструктурними, кристалохімічними, фізичними, морфологічними та іншими особливостями.

До складу мінералів в тій чи іншій кількості входять практично всі хімічні елементи таблиці Д. І. Менделєєва. Залежно від вмісту і ролі в побудові мінералу всі хімічні елементи діляться на дві основні групи: головні структуроутворюючі елементи і другорядні елементи-домішки.

Головні структуроутворюючі елементи визначають самостійність того чи іншого мінерального виду і заповнюють в кристалічній структурі структурні вузли. Вміст основних хімічних елементів складає від декількох до десятків відсотків. До таких елементів відносяться *О, Si, Al, Fe, Mg, Cа, Mn, К, Na* та інші. Серед перерахованих елементів найбільше значення, як структуроутворюючі, мають *О, Si, Al, Mg, Fe*. Вони, як структуроутворюючі, входять до складу більшості відомих мінералів.

Елементи-домішки містяться в мінералах в незначних кількостях і складають долі відсотка або декілька відсотків.

Якщо головні структуроутворюючі елементи розміщуються у вузлах просторових ґраток, то роль елементів-домішок подвійна. По-перше, вони можуть розміщуватись у вузлах просторової ґратки, заміщуючи головні структуроутворюючі елементи, і, по-друге – в пустотах між окремими структуроутворюючими елементами або ж їх групами (рис. 2). Як видно з рисунка, головні структуроутворюючі елементи *О2–, Si4+, Аl3+* і *Be2+* вберилі розміщуються в просторових вузлах, а другорядні *Na+, Н2О –* в пустотах. При цьому *Cr3+* розміщується в просторових вузлах структури, заміщаючи *Аl3+*.

Залежно від хімічного складу всі мінерали поділяють на:

– *гомоатомні мінерали –* прості мінеральні речовини, складені одним хімічним елементом (*Аи, Ag, Си, Pt, Os, Іr, C, S*),і ті, які утворюють тверді розчини: електрум *(Аи, Ag),* поліксен *(Pt, Fe)* та інші;

– *гетероатомні мінерали –* складні сполуки, які мають різноманітний хімічний склад. Серед них виділяють:

*Бінарні сполуки –* часто це середні солі, до складу яких входять – катіон і аніон (галеніт – *PbS,* флюорит – *CaF*2), хоча в подвійних солях на один аніон припадає декілька катіонів (халькопірит – *CuFeS*2,перовскіт – *СаТiO3*)*.*

*Комплексні солі –* це похідні різних кислот, в яких гідроген заміщується металом. Для цього типу мінералів характерна наявність так званих комплексних аніонів ([*SiO4*]*4*–, [*РО4*]*3-*,[*СО3*]*2*–, [*SO4*]*3–* та ін.), з'єднання яких в кристалічній структурі відбувається через найближчі атоми оксигену сусідніх аналогічних груп, або ж через різні катіони і, частково, через додаткові аніони.

*Подвійні солі –* мінерали, в яких є два або більше типів катіонів, які розміщуються у відповідних місцях кристалічної гратки. При цьому кислотний залишок в обох солях однаковий (доломіт – *Ca*[*CO3*]*⋅ Mg*[*CO3*]),хоча бувають і подвійні солі з різними кислотними залишками (*каїніт – K*[*Cl*]*Mg*[*SO4*] · *3H2O*)*.*

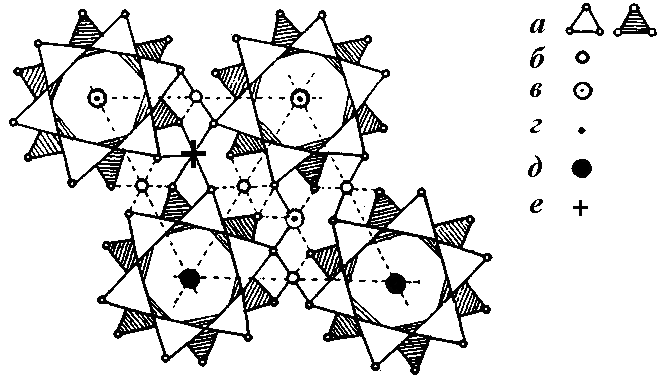


Рис. 2. Характер розміщення хімічних елементів в кристалічній гратці берилу: а – силіційоксигені тетраедри [*SiO4*]*4*–; б – катіони *Be2*+; в – катіони *Аl3*+; г – додаткові катіони *Na*+; д – вода *Н2О*; е – *Сr3*+, який ізоморфно заміщає *Аl3*+

Особлива роль відводиться вивченню хімічного складу мінералів, які належать до карбоновмісних молекулярних сполук (бурштин, парафін). Незважаючи на те, що вони також є похідними різних кислот (в основному органічних), їх склад, кристалічна гратка, типи зв'язку між структуроутворюючими вузлами мають свою специфіку.

При визначенні і вивченні хімічного складу мінералів необхідно звернути увагу на так званий закон П. Грота. Статистично зіставляючи хімічний склад мінералів з їх зовнішньою формою, особливо з симетрією кристалів мінералів, П. Грот сформулював наступний закон: «Чимпростіший хімічний склад кристалічної речовини, тим вища симетрія його кристалів, і, навпаки, чим складніший хімічний склад кристалічної речовини, тим нижча симетрія його кристалів». Однак, враховуючи, що закон статистичний, в ньому є і ряд своїх винятків (наприклад, кристали сірки, графіту та ряд ін.).

**1. Ізоморфізм та ізоморфні заміщення в мінералах**

При вивченні хімічного складу мінералів та їх кристалохімічних особливостей належна роль відводиться явищам ізоморфізму. *Ізоморфізм –* це властивість хімічних елементів заміщати один одного в кристалічних гратках, не порушуючи їх будови (рис. 3). Явища ізоморфізму властиві як головним структуроутворюючим елементам, так і елементам-домішкам.

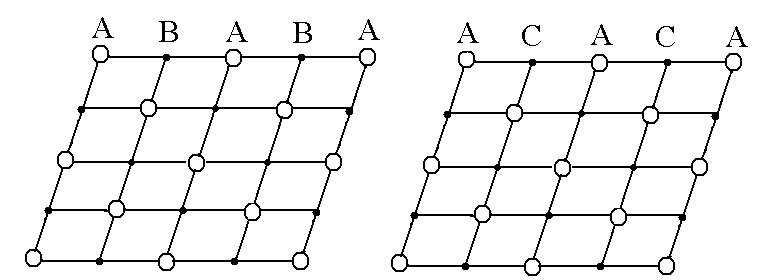


Рис. 3. Схема ізоморфного заміщення хімічних елементів в площинній сітці кристалічної гратки

В мінералах виділяють два основні типи ізоморфізму: а – ізовалентний і б – гетеровалентний.

При *ізовалентному* ізоморфізмі в кристалічній гратці заміщують один одного елементи однакової валентності*: K+ ↔ Rb+, Fe2+ ↔ Mg2+, Sr2+ ↔ Ba2+, Y3+ ↔ La3+, Zr4+ ↔ Hf4+, Nb5+ ↔ Ta5+* та інші.

Наочно це показано на рис. 3, на якому відтворена схема плоских сіток ізоморфних сполук типу *АВ* і *АС.* При рівності іонних радіусів *В* і *С* відбувається їх повна заміна без геометричної зміни чи деформації площинної сітки і структури в цілому.

Типовим прикладом ізовалентного ізоморфізму є мінерали групи олівіну: форстерит – *Mg2*[*SiO4*]*,* олівін – (*Mg*,*Fe*)*2*[*SiO4*],гортоноліт – (*Fe,Mg*)*2*[*SiO4*]*,* фаяліт – *Fe2*[*SiO4*],в яких ізоморфно заміщуються *Fe2+* і *Mg2+*,утворюючи безперервний ізоморфний ряд. В цьому випадку ферум заміщує магній від 0 до 100 %.

Другий приклад ізовалентного ізоморфізму – циркон – *Zr*[*SiO4*],в якому чотирьохвалентний циркон *Zr 4+* ізоморфно заміщається чотирьохвалентним гафнієм *Нf 4+.* При цьому вміст в цирконі гафнію складає долі відсотка, тобто, по суті, він є розсіяним елементом. Як встановив В. І. Вернадський, при ізовалентному ізоморфізмі такі ізоморфні заміщення одних елементів іншими тісно пов'язані з термодинамічними умовами утворення мінералів. Згідно з цим висновком ним виведені відповідні ізоморфні ряди (рис. 4).

1. Al ∙Fe ∙ Cr ∙Mn ∙Ti∙B∙[V]∙[Ce]∙V 10. Au·Ag·Hg·Cu·Pb·Tl

I I

II II III

III 11. Pt·Fe·Pd·Ir·Rh·Cu

III

2. Ba·Ca·Sr·Pb

I 12. Os·Ru·Ph·Ir

II III III

3. Br·J·Cl·F·OH 13. Ca·Mg·Mn

I I

II III II III

4. V·P·As·Sb ? 14. O·F·OH

I III

5. Bi·Sb·As 15. Co∙Fe∙Ni

I I

II

6. NH4·K·Na·Cs·Pb·Tl·Li·H

I 16. Si∙Ti∙Zr∙Sn∙Mn∙Th

II III

II III

17. Nb∙Ta

7. W·Mo I II III

I

18. S∙Se∙Te

8. Ge·Sn II III

I

9. Mg·Mn·Fe·Zn·Be?Cd·Cu·Ni·Co

I

II III

Рис. 4. Ізоморфні ряди хімічних елементів за В. І. Вернадським:

І – низькі температури і тиски (кора вивітрювання);

II – високі тиски і середні температури (зона метаморфізму);

III – високі температури і тиски (зона магматизму)

Крім термодинамічних умов (температура, тиск), можливість ізоморфних заміщень визначається також властивостями самих елементів, які заміщуються (іонний радіус, тип іонів), а також типом з'єднання (гратка, координаційне число та ін.). Однак при ізовалентному ізоморфізмі головна роль належить величині іонних радіусів елементів, які заміщуються. Згідно закону Гріма-Гольдшмідта: «Ізоморфна заміщуваність найбільш досконало проявляється тоді, коли різниця іонних радіусів, які взаємозаміщуються, коливається в межах не більше 15 %».

Конкретизуючи закон Гріма-Гольдшмідта, В. С. Соболєв встановив, що «Здатність іонів до взаємозаміщення в кристалічних ґратках при однаковій валентності і типі іонів зменшується із збільшенням різниці іонних радіусів». Згідно з цим висновком, В. С. Соболєвим було виділено три типи ізовалентного ізоморфізму:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| – | досконалий: |  |  |
| – | безперервні змішані кристали в розплаві: | |  |
| – | заміщуваність недосконала і при високій температурі: | | |
|  |  | | |

де R1, R2 – це іонні радіуси взаємозаміщуваних іонів.

При *гетеровалентному* ізоморфізмі в кристалічній гратці мінералів заміщують один одного іони різної валентності, при цьому кількість ізоморфних елементів може бути однаковою (*Na+Si4+ ↔ Ca2+Al3+*), а може бути різною (*Si4+ ↔ Na+Al3+, 2Al3+ ↔3Mg2+, 2Na+ ↔ Ca2+* та інші).

Як типовий приклад гетеровалентного ізоморфізму, нижче наведено ізоморфний ряд плагіоклазів, в яких одновалентний іон *Na+* заміщується двохвалентним іоном *Са2+.* При цьому надлишковий один заряд *Са2+* компенсується входженням в комплексний аніонний радикал трьохвалентного *Al3+* замість чотирьохвалентного *Si4+*, тобто два *Si4+* заміщаються двома *Al3+* з відповідною компенсацією через *Са2+*:

альбіт – (100–90 %) *Na*[*AlSi3O8*] *⋅* (0–10 %) *Ca*[*Al2Si2O8*];

олігоклаз – (90–70 %) *Na*[*AlSi3O8*] *⋅* (10–30 %) *Ca*[*Al2Si2O8*];

андезин – (70–50 %) *Na*[*AlSi3O8*] *⋅* (30–50 %) *Ca*[*Al2Si2O8*];

лабрадор – (50–30 %) *Na*[*AlSi3O8*] *⋅* (50–70 %) *Ca*[*Al2Si2O8*];

бітовніт – (30–10 %) *Na*[*AlSi3O8*] *⋅* (70–90 %) *Ca*[*Al2Si2O8*];

анортит – (10–0 %) *Na*[*AlSi3O8*] *⋅* (90–100 %) *Ca*[*Al2Si2O8*].

Деякі закономірності гетеровалентного ізоморфізму були визначені О. Є. Ферсманом. Як видно з рис. 5, взаємозаміщення одних елементів іншими відбувається за відповідними діагоналями таблиці Д. І. Менделєєва.

При формуванні мінералів зустрічаються випадки, коли в мінералотворному середовищі не вистачає головного структуротворчого хімічного елемента для утворення мінералу. В таких випадках пустуючі структурні вузли заповнюються іншими хімічними елементами. Таке заміщення одержало назву *компенсаційного ізоморфізму.* Як приклад, можна навести часткове заміщення *Са2+* в апатиті (*Ca,Tr*)[*PO4*]*3* (*OH,F,Cl*)рідкісними землями – *Tr3+.*

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **I** | **II** | **III** | **IV** | **V** | **VI** | **VII** |
| **Li**  **0,78** | **Be**  **0,34** | **В**  **0,15** |  |  |  |  |
| **Na**  **0,98** | **Mg**  **0,78** | **Al**  **0,57** | **Si**  **0,39** |  |  |  |
| **K**  **1,33** | **Ca**  **1,06** | **Sc**  **0,83** | **Ті**  **0,64** |  |  |  |
| **Rb**  **1,49** | **Sr**  **1,27** | **Y**  **1,06** | **Zr**  **0,87** | **Nb**  **0,69** | **Mo**  **0,68** |  |
| **Cs**  **1,65** | **Ba**  **1,43** | **Tr**  **1,22-0,99** | **Hf**  **0,86** | **Ta**  **0,69** | **W**  **0,68** | **Re**  **0,68** |

Рис. 5. Схема рядів спрямованого гетеровалентного ізоморфізму за О. Є. Ферсманом

В мінералах досить часто буває, що один іон заміщує інший. В зворотньому порядку вони не заміщуються. Такий ізоморфізм має назву *спрямованого* (*полярного*)*.* Можливість ізоморфної заміни одного хімічного елемента на інший наведена на нижче поданій схемі, де показано, що елементи, розміщені в нижньому ряді, можуть заміщати елементи, які розміщені у верхньому, але не в зворотньому порядку.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *K* | *Fe* | *Ca* | *Ca* | *Ti* | *Tr* | *Sc* | *Mg* | ↑ |
| *Ba* | *Y* | *Ge* | *Th* | *(Ta, Nb)* | *Th* | *Zr* | *Sc* |

Як приклад, можна навести заміну в польових шпатах *Ba 2*+ на *К+.* Однак в барієвих мінералах *К+* ніколи не заміщує *Ва2*+.

**2. Додаткові іони і вода в мінералах**

При вивченні хімічного складу мінералів, поряд з основними структуроутворюючими і другорядними елементами, в них можуть бути присутні так звані додаткові іони і вода.

Роль додаткових іонів полягає в тому, що вони компенсують відсутність валентностей як катіонної, так і аніонної груп. До додаткових іонів належать *Cl–, F–, S2-, OH–,* *Na*+, *K+* тадеякі інші, які розміщуються в пустотах або інших місцях кристалічної гратки мінералу. При цьому додаткові іони часто змінюють як хімічні, так і фізичні властивості мінералу, до складу якого вони входять. Як приклад, можна навести входження в структуру апатиту таких додаткових аніонів як *ОН–, Сl–* і *F-*. Входження цих аніонів в структуру апатиту призводить до того, що утворюються три його різновидності: гідроксилапатит, фторапатит і хлорапатит із специфічними властивостями.

Вода, що входить в структуру мінералів, відіграє значну роль в їх будові і часто змінює фізичні та інші властивості. За характером зв'язування води в кристалічних гратках виділяють три основні типи води: конституційну, кристалізаційну і адсорбційну.

*Конституційна* вода входить в кристалічні гратки мінералів як структуроутворююча у вигляді іонів *ОН–*, *Н+* і *Н3О+.* Вона виділяється з мінералу при високих температурах з наступним розпадом кристалічної структури. Як приклад, можна навести мусковіт *K*(*Аl*)*2*(*ОН*)2[*AlSi2O10*].

*Кристалізаційна* вода входить в кристалічну гратку не як структуроутворююча, а розміщується у вільному просторі – пустотах, між окремими іонами або ж їх групами у вигляді молекул *Н2О.* Її виділення з мінералу відбувається при порівняно невисоких температурах (до 600 °С) і без порушення кристалічної структури. Типовими прикладами мінералів з кристалізаційною водою є гіпс – *Ca*[*SO4*] *· 2H2O*,гідроборацит – *Ca, Mg*[*B6O11*] *·6H2O* та ряд інших мінералів.

*Адсорбційна* вода присутня в мінералах у тріщинах, порах та інших пустотах у вигляді плівки і утримується механічними силами поверхневого натягу. Отже, в кристалічну структуру мінералу вона не входить і виділяється при температурі до 105 °С.

**3. Формули мінералів i методика їх виведення**

Хімічний склад кожного мінералу визначається його хімічною формулою, яка показує які елементи входять до його складу і які між ними кількісні співвідношення. Існують два типи хімічних формул мінералів: емпіричні (молекулярні) і кристалохімічні (структурні).

*Емпірична* формула показує хімічний склад мінералу, виражений в оксидах, наприклад, як у форстериті *2MgО* · *SiO2.* Як видно, емпірична формула не відображає взаємозв'язків між окремими хімічними елементами цих груп, наявності чи відсутності додаткових аніонів, типів води тощо.

*Кристало-хімічна* формула мінералу показує не тільки якісний склад мінералу, але й дає уяву про тип хімічної сполуки, наявність відповідних додаткових іонів, ізоморфних домішок тощо. Числові коефіцієнти в кристалохімічній формулі відповідають атомним або молекулярним кількостям хімічних елементів в розрахунку на одну структурну комірку. Наприклад, кристалохімічна формула вказаного ранійше форстериту має вигляд *Mg2*[*SiO4*]*.* Отже, з цієї формули видно, що Силіцій і Оксиген утворюють комплексні аніони [*SiO4*]*4–,* які з'єднуються між собою в кристалічній структурі через катіони *Mg2+.*

Як емпіричні, так і кристалохімічні формули мінералів виводяться за даними їх валового хімічного складу з додатковими даними кількісного рентгеноспектрального аналізу, які подаються в атомних або молекулярних вагових відсотках. При виведенні кристалохімічних формул мінералів використовують два способи визначення кількісних коефіцієнтів.

Перший спосіб – ґрунтується на відношенні між кількостями моль атомів головних структуроутворюючих елементів. Цей спосіб застосовується в основному для виведення хімічних формул бінарних сполук типу сульфідів, оксидів, деяких галоїдів та ін.

***Задача 1.*** За одержаними результатами валового хімічного складу (табл. 1.1) вивести кристалохімічну формулу мінералу.

*Таблиця 1.1*

**Приклад розрахунку кристалохімічної формули сульфідів (бурноніту)**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Елементи | Кількість в % | Атомні кількості | | Пропорційні числа | Формула і назва мінералу |
| розрахунок | результат |
| ***Рb*** | 42,75 |  | 0,204 | 1 | ***(Pb,fe)CuSbS3***бурноніт |
| ***Fe*** | 0,22 |  | 0,004 | – |
| ***Си*** | 12,77 |  | 0,201 | 1 |
| ***Sb*** | 24,76 |  | 0,206 | 1 |
| ***S*** | 19,4 |  | 0,606 | 3 |
|  | 99,90 |  |  |  |  |

Другий спосіб – ґрунтується на визначенні кількостей моль аніонів (*О2-, SO42-, Cl–, OH–, F–*) в типовій формулі мінерального виду. Цей метод одержав назву оксигенного. Він застосовується для мінералів типу солей оксигеновмісних кислот (силікати, борати, фосфати та ін.). Після визначення кількісних коефіцієнтів кристалохімічна формула мінералу записується в наступному порядку. Катіонна група ставиться перед аніонними або комплексними аніонами. Останні беруться в квадратні дужки. Додаткові іони (*ОН–*, *F–*, *Сl–*, *О2-*, *SО32-* та ін.) ставляться між катіонами і комплексними аніонами. Близькі атоми, які ізоморфно взаємозаміщуються, беруться в круглі дужки. При цьому елемент, який міститься в більшій кількості, ставиться на першому місці. Якщо таких елементів декілька, то їх вписують послідовно у міру зменшення їх вагової кількості в мінералі. При визначенні ізоморфних пар необхідно керуватися геохімічними рядами В. І. Вернадського і О. Є. Ферсмана (рис. 4 і 5). Враховуючи, що в результаті кількісного хімічного аналізу одержано валовий склад у відсотках окремих елементів, кристалохімічна формула виводиться через атомні кількості. При цьому, як видно з табл. 1.1, одержані дані хімічного аналізу кожного елемента діляться відповідно на його атомну масу (згідно з таблицею Д. І. Менделєєва). Пропорційні атомним кількостям числа і будуть числовими коефіцієнтами елементів в кристалохімічній формулі.

***Задача 2****.* За одержаними результатами валового хімічного аналізу необхідно вивести кристалохімічну формулу мінералу класу силікатів наступного складу (табл. 1.2).Валовий склад представлений у відсотках окремих оксидів елементів.

*Таблиця 1.2*

**Приклад розрахунку кристалохімічної формули силікатів (берилу)**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Компоненти | Вміст в % | Молекулярні кількості | Молекулярні кількості  ×1000 | Молекулярні кількості в перерахунку на аніони | Молекулярні кількості в перерахунку на катіони | Результат ділення 3370/18=187,2 | Кінцева операція | Кінцевий результат |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| ***SiO2*** | 65,20 | 1,086 | 1086 | 2172 |  | 11,55 | :2×1 | 5,77 |
| ***А12О3*** | 16,12 | 1,156 | 1156 | 468 |  | 2,50 | :3×2 | 1,66 |
| ***Fе2О3*** | 1,72 | 0,011 | 11 | 33 |  | 0,16 | :3×2 | 0,10 |
| ***ВеО*** | 13,08 | 0,523 | 523 | 523 |  | 0,79 | :1×1 | 0,79 |
| ***FeO*** | 0,28 | 0,004 | 4 | 4 |  | 0,01 |  | 0,01 |
| ***СаО*** | сл. |  |  |  |  |  |  |  |
| ***MgO*** | 1,04 | 0,026 | 26 | 26 |  | 0,13 |  | 0,13 |
| ***МпО*** | сл. |  |  |  |  |  |  |  |
| ***К2О*** | 0,16 | 0,002 | 2 |  | 1 | 0,01 | ×2:1 | 0,02 |
| ***Na2O*** | 0,90 | 0,015 | 15 |  | 7 | 0,03 | ×2:1 | 0,06 |
| ***Li2O*** | 0,18 | 0,006 | 6 |  | 3 | 0,02 | ×2:1 | 0,04 |
| ***Rb2O*** | сл. |  |  |  |  |  |  |  |
| ***Cs2O*** | сл. |  |  |  |  |  |  |  |
| ***H2O*** | 2,40 | 0,133 | 133 | 133 |  | 0,71 | ×2 | 1,42 |
|  | 99,08 |  |  | 3359 | 11 |  |  |  |
|  |  |  |  | 3370 | |  |  |  |

Виходячи з наявності *ВеО,* вміст якого відповідає теоретичному, а також згідно інших методів дослідження (кристалооптичних, морфологічних, фізичних) встановлено, що проаналізований силікат – це берил з теоретичною кристалохімічною формулою *Аl2Ве3*[*Sі6О18*].Аналізуючи вміст в хімічному складі цього берилу досить великого спектру різноманітних домішок, можна передбачити, що його кристалохімічна формула буде складною.

Для розрахунку кристалохімічної формули даного берилу найбільш раціональним є метод В. С. Соболєва або так званий оксигеновий метод (табл. 1.2). Згідно з цим методом необхідно виконати наступні розрахункові операції:

1. Для одержання молекулярних кількостей кожного з оксидів їх відсотковий склад необхідно розділити на молекулярну масу (сума атомних мас), кожного з них відповідно (стовпчик 3).
2. Одержані молекулярні кількості для зручності арифметичних операцій помножити на 1000 (стовпчик 4).

При умові, що на кожний катіон *(Si4+, Al3+, Fe3+, Be2+*) припадає *п* Оксигену, одержані молекулярні кількості помножити на *п* (стовпчик 5)*.* Наприклад: *SiO2* має 2 атоми Оксисену, тому значення стовпчика 4 помножити на 2: 1086 ∙ 2 = 2172 і т. д.

1. За умови, що на один Оксиген припадає декілька катіонів, молекулярні кількості оксиду діляться на кількість катіонів (стовпчик 6).
2. Обчислена молекулярна кількість всіх оксидів сумується (стовпчик 5 + стовпчик 6 = 3370) і ділиться на загальну кількість оксигену (3370 : 18 = 187,2) без врахування води (вода не є структуроутворюючою).
3. Молекулярні кількості кожного оксиду перераховуються на аніон або катіон (стовпчик 7) і діляться на 187,2.
4. Одержані результати множаться на первинне число катіонів і аніонів (стовпчик 8).
5. Кінцева цифра і є числовим індексом кожного з елементів, які входять до складу даного берилу (табл. 1.2).

Враховуючи правила ізоморфних замін головних структуроутворюючих елементів відповідними другорядними і взаємозв'язок між катіонною і аніонною групами, кінцева кристалохімічна формула берилу буде мати наступний вигляд:



Як видно з наведених розрахунків (табл. 1.2), хімічний склад кожного мінералу можна виразити кристалохімічною формулою, яка і дає уявлення не тільки про його хімічний склад, але й про хімічний тип мінералу, взаємозв’язок між структуроутворюючими елементами чи їх групами, а також додатковими іонами та ряд інших особливостей.

***Практична робота №2.* Вивчення хімічного складу мінералів.**

**Теоретична і експериментальна частина**

Вивчення хімічного складу мінералів базується на кількісному і якісному визначенні хімічних елементів, які входять до їх складу. Серед методик, за якими визначається хімічний склад мінералів, найбільш поширеними є класичні хімічні методи, які дозволяють одержати кількісні валові відсотки вмісту окремих хімічних елементів або їх оксидів. Існують також якісний і кількісний, спектральний і рентгеноспектральний методи та ряд інших.

Для визначення домішок в кристалічних структурах, характеру взаємодії окремих елементів та інших кристалохімічних особливостей в останні роки використовуються методи ядерно-резонансної спектроскопії, оптичної електроскопії, ядерного парамагнітного резонансу, електронного парамагнітного резонансу та ряд інших методів. Однак ці методи визначення хімічного складу мінералів проводяться в спеціальних лабораторіях на спеціальному лабораторному обладнанні.

Для визначення якісного хімічного складу мінералів або при необхідності швидкого експрес-аналізу для попередньої діагностики використовується ряд методик, характеристика яких наведена нижче.

***Дослід 1. Визначення окремих хімічних елементів в мінералах методом їх спалювання.***

Для визначення у зразку мінералу певних хімічних елементів або їх сполук, які здатні горіти, достатньо парафінової свічки. Для цього досліджуваний зразок пінцетом вноситься в полум’я свічки. Так, при наявності у зразку вуглеводнів, вони спочатку починають розплавлятись, а потім загораються жовтим полум’ям з виділенням чорної кіптяви. Сам процес визначення вуглеводневих мінералів продовжується 3 – 4 хв. При визначенні в мінералі сірки (самородної) зразок також пінцетом вноситься в полум’я свічки. При наявності сірки вона також спочатку розплавляється, пухириться, а потім загоряється синім полум'ям, виділяючи дигідроген сульфід з різким запахом. Весь процес визначення сірки також не перевищує 3 – 4 хв.

***Дослід 2. Визначення окремих хімічних елементів в мінералах, методом одержання нальотів на деревному вугіллі.***

Багато хімічних реакцій застосовуються для якісного визначення в сульфідах окремих елементів за схемою:



Для цього подрібнений мінерал насипають в заглиблення, зроблене у шматку деревного вугілля, і спрямовують на нього потік полум'я за допомогою паяльної трубки або газового пальника. При нагріванні зерна мінералу розжарюються і розкладаються, виділяючи леткі оксиди, які у вигляді нальоту осідають навколо заглиблення. Цей метод дозволяє за декілька хвилин встановити в мінералі оксиди арсену *AsхOу* та деяких інших елементів і відповідно провести попередню діагностику мінералу.

***Дослід 3. Визначення окремих хімічних елементів в мінералах методом одержання перлів.***

Ряд мінералів – оксидів при їх сплавленні з бурою (*Na2B4O7∙10H2O*)або фосфорною сіллю (*NH4NaHPO4∙4H2O*)утворюють кольорові сплави – перли. Практично перли одержують наступним способом: на кінці платинового дроту діаметром 0,5 мм скручується петля діаметром 2 – 4 мм. Розпечена до червоного кольору петелька занурюється в порошок бури або фосфорну сіль, яка, розплавляючись, утворює в петельці прозору краплю, якою доторкаються до зерен досліджуваного мінералу і нагрівають їх у високотемпературному полум'ї. Зерна мінералу розплавляються (метали окиснюються або відновлюються) і забарвлюють, крапельку-перл у відповідний колір, характерний для того чи іншого елемента (табл. 1.3).

*Таблиця 1.3*

**Кольори перлів хімічних елементів залежно від середовища**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Елемент | Окиснювальне середовище | Відновлювальне середовище |
| ***Fе*** | Безбарвний | Блідо-зелений |
| ***Мп*** | Червонувато-фіолетовий | Безбарвний |
| ***Си*** | Блакитний | Червоний |
| ***Мо*** | Безбарвний | Бурий |
| ***Nі*** | Червоно-бурий | Сірий |
| ***Ті*** | Безбарвний | Буро-фіолетовий |
| ***Сr*** | Жовто-зелений | Світло-зелений |
| ***Co*** | Синій | Синій |

***Дослід 4. Визначення окремих хімічних елементів (металів) в мінералах шляхом одержання з них металічних кульок.***

Цей тип мікрореакцій проводиться методом відновлення металів в полум'ї паяльної трубки або газового пальника. Для одержання металевої кульки невелика (0,5 г) кількість подрібненого мінералу змішується з двома частинами соди і однією частиною вугільного порошку. Одержана суміш засипається в заглиблення деревного вугілля, змішується з декількома крапельками води і нагрівається в сильному полум'ї паяльної трубки або газового струменя. При інтенсивному нагріванні в суміші через 2 – 3 хв. утворюється кулька відповідного металу. Таким методом легко вдається одержати металічні кульки свинцю (*Рb*)*,* олова (*Sn*)*,* сурми (*Sb*)*,* цинку (*Zn*)*,* бісмуту (*Ві*)та деяких інших металів.

***Дослід 5. Визначення окремих хімічних елементів в мінералах за характером забарвлення полум'я.***

Цей тип мікрореакцій базується на тому, що деякі хімічні сполуки в полум’ї розкладаються, їх пари іонізуються і забарвлюють полум’я в характерний колір.

Так, переважна більшість натрійвміщуючих мінералів, внесених в полум’я паяльної трубки, газового пальника або іншого джерела, забарвлюють його в жовтий колір. Так, мідьвміщуючі мінерали забарвлюють полум’я в зеленуватий колір. Це відноситься і до самородної міді.

***Дослід №6. Визначення в мінералах присутності води.***

Для визначення в мінералах води береться невелика кількість подрібненого мінералу (до 10 г) насипається у чисту і суху пробірку, яка закривається корком. Утримуючи пробірку похило, нагрівають її в полум’ї свічки або газового пальника. При наявності в мінералі води вона виділяється (випаровується), після чого конденсується і осідає на стінках пробірки в верхній її частині у вигляді крапель.

***Дослід №7. Визначення мінералів-карбонатів.***

Для визначення мінералів-карбонатів необхідно на поверхню мінералів нанести 2 – 3 краплі 10 % хлоридної кислоти (НСl).Якщо в мінералі присутні карбонатні іони, то під дією *НСl* утворюється карбонатна кислота, яка розкладається з виділенням газоподібного *СО2,* тобто мінерал «закипає». Деякі мінерали виділяють карбонатну кислоту тільки в підігрітому стані.

**Запитання для контролю знань**

1. Від чого залежить різноманітність мінеральних видів, різновидностей та індивідів.
2. Структуроутворюючі елементи та елементи-домішки, їх характеристика та значення.
3. Класифікація мінералів залежно від хімічного складу.
4. Ізоморфізм, його типи: ізовалентний ізоморфізм, гетеровалентний ізоморфізм.
5. Умови, які визначають можливість ізоморфних заміщень (закон Гріма-Гольдшмідта).
6. Типи ізовалентного ізоморфізму.
7. Гетеровалентний ізоморфізм, його закономірності.
8. Компенсаційний та полярний ізоморфізм.
9. Роль додаткових іонів та води в складі мінералів.
10. Способи виведення кристалохімічних формул мінералів.

## *Практична робота №3 СИЛІКАТИ, БУДОВА ТА КЛАСИФІКАЦІЯ*

**Короткі теоретичні відомості**

***Кристалічний SiO2*** знаходиться у земній корі у вигляді мінералів кварцу, які є основною складовою частиною гранітів, гнейсів, піщаників і морського піску. Кристали кварцу, часто з домішками, які його забарвлюють, представляють собою наступні мінерали:

* гірський кришталь (білий, прозорий);
* димчатий кварц, або раухтопаз (від сірого до коричневого);
* рожевий кварц;
* моріон (чорний);
* аметист (фіолетовий);
* цитрин (жовтий).

Крім того, до різновидів кварцу відносять водовмісні мінерали: опал, халцедон і кремінь. Кристали *SiO2* містяться в деяких рослинних і тваринних організмах (злаки, бамбук, водорості).

***Властивості SiO2:***

* білий порошок або білі кристали;
* розплавлений *SiO2* затвердіває в аморфну склоподібну масу (кварцове скло);
* руйнується тільки гідроген фтородною кислотою;
* з розплавленими лугами і карбонатами лужних металів при нагріванні силіцій оксид утворює різні силікати.

**Інші сполуки Силіцію**

*Силани* – це гідрогенні сполуки Силіцію, наприклад моносилан (*SiH4*), дисилани (*Si2H6*). Майже всі силани малостійкі і самозаймаються на повітрі.

*Силіциди* – сполуки Силіцію з металами. Силіцид магнію (*Mg2Si*) утворюється при нагріванні SiO2 з порошкоподібним магнієм. При обробці хлоридною кислотою утворюються силани.

*Силікатна кислота* (*Н2SiO3*) не утворюється при безпосередній взаємодії *SiO2* і *Н2O*, а при підкисленні водних розчинів силікатів.

**Силікати та їх класифікація**

Силікати являють собою велику групу мінералів на поверхні земної кори і складають одну третину її у мінералогічному і близько у 85 % масовому відношенні. Дослідження кристалічної будови різних силікатів показали, що їх кристалічна гратка побудована, в основному, із простих і складних іонів.

*Силікати* – це особливий клас неорганічних сполук основною структурною одиницею яких є ізольовані чи зв’язані один з одним силіційоксигенні тетраедри [*SiO4*]4-.

Тетраедри з’єднуються один з одним, утворюючи складні комплекси, які називаються радикалами. Ковалентні зв’язки *Si−О* мають значну полярність і відіграють головну роль у силікатах. Як *SiО2*, так і в силікатах, іони *О2-* розташовуються у вершинах тетраедра навколо центрального іону *Sі4+*, використовуючи свою одну валентність на зв'язок з силіцієм, а другу або на зв'язок з іншим атомом силіцію, або на зв'язок з атомом металу.

Всі силікати за класифікацією Махачки-Брегга і В. С. Соболева можуть бути розподілені на ряд груп. До першої групи відносяться силікати кінцевих розмірів: ізольовані, диортосилікати, острівні.

Структура силікатів з ізольованими одиничними тетраедрами [*SiO4*]4-. В даних структурах мотиви – тетраедри [*SiO4*]4- не зв’язані безпосередньо з іншими подібними тетраедрами через атоми оксигену, а сполучаються через катіони металів, які входять до структури силікатів. Чотири вільні валентності має іон [*SiO4*]4- і їх він використовує для приєднання 1, 2, 3, 4 валентних металів. Представниками острівних (ортосилікатів) силікатів є:

* фенакіт – *Ве2*[*SiO4*] – кристалічна структура складається із відособлених силіційоксигенних тетраедрів, зв’язаних між собою іонами берилію таким чином, що утворюються в свою чергу берилієвооксигенні тетраедри; безбарвні, інколи червоні чи коричневі кристали; рідкісні, зустрічаються в пегматитових жилах,
* вілеміт – *Zn2*[*SiO4*] – кристалічна структура подібна до фенакіту; колір білий, зеленувато-жовтий, червонуватий; зустрічається в родовищах цинкових руд, а також на поверхні; використовується для одержання цинку;
* форстерит – *Mg2*[*SiO4*] – мінерал групи олівінів;
* олівін – (*Mg, Fe*)*2*[*SiO4*];
* альмандин – *Fe3Al2*[*SiO4*] – група гранату.

До складу групи силікатів кінцевих розмірів входять силікати, в структурі яких містяться групи кінцевих розмірів із тетраедрів [*SiO4*]4-, які зв’язані між собою через загальні (місткові) атоми оксигену. Валентності не загальних атомів оксигену нейтралізується катіонами металів, які зв’язують силіційоксигенні радикали між собою.

Величина заряду кожного окремо радикалу визначається числом атомів оксигену, які містяться в ньому і зв’язані лише з одним атомом силіцію.

До мінералів групи олівіна з загальною формулою *Me2*[*SiO4*] належить форстерит *Mg2*[*SiO4*]. Його структура складається із відособлених тетраедрів [*SiO4*]4- і іонів *Mg2+*, розміщених між тетраедрами на однаковій відстані від найближчих шести аніонів оксигену, які належать наближчим тетраедрам.

До силікатів кінцевих розмірів також відносять диортосилікати, які відрізняються від ізольованих тим, що в їх структурі спостерігаються відособлені пари силіційоксигенних тетраедрів, що мають по одному спільному атому оксигену [*Si2O7*]6-. Представниками цього підкласу є:

група тортвейтита – каламіна:

* тортвейтит – (*Sc, Y*)*2*[*Si2O7*];
* каламін – *Zn4*[*Si2O7*](*ОН*)*2·Н2О*;

група епідота:

* епідот – *Са2*(*Al, Fe*)*3O*[*SiO4*][*Si2O7*](*ОН*);
* орит – (*CeCa*)*2*(*Al, Fe*)*3O*[*SiO4*][*Si2O7*](*ОН*).

До силікатів кінцевих розмірів відносять також силікати з кільцевими аніонами, які утворюються шляхом сполучення декількох силіційоксигенних мотивів в кільце. Можуть утворюватись одинарні трьох-, чотирьох-, п’яти-, шестичленні кільця із тетраедрів, кожний з яких має два спільні атоми оксигену з сусідніми тетраедрами. Їх радикали відповідно мають склад: [*Si3O9*]6-, [*Si4O9*]8-, [*Si5O10*]10-, [Si6O18]12-. Можливі здвоєні шестичленні кільця [*Si12O30*]12-, (тоді між тетраедрами три спільні оксигени). Представники:

* аршит – *Cu6*[*Si6O18*]*∙H2O*;
* берил – *Be3Al2*[*Si6O18*];
* кордієрит – (*Mg,Fe*)*2Al3*[*AlSi5O18*];
* турмалін – (*Na,Ca*)(*Li,Mg,Al*)*3*(*Al,Fe,Mn*)*6*[*BO3*]*3*[*Si6O18*](*OH*)*4*.

До другої групи силікатів відносять силікати нескінченних розмірів, які поділяють на підгрупи: ланцюжкові, стрічкові, шаруваті, каркасні.

***Ланцюжкові силікати.*** Тетраедри з’єднуючись між собою вершинами можуть утворювати одинарні ланцюжки нескінченні в одному напрямку. Кожний тетраедр в ланцюжку буде мати два спільних атоми оксигену з двома сусідніми тетраедрами і дві вільні валентності через які катіони металів будуть з’єднувати ланцюжки в гратку. Оскільки ланцюжкова структура належить до групи нескінченних структур, то для позначення радикала, визначають структуру, яка характеризується тим, що всі наступні угрупування, являють собою точне повторення даного. Склад силіційоксигенного тетраедру, що повторюється, записують в квадратних дужках – [*SiO3*]2-, тобто того структурного елементу, який нескінченно повторюючись утворює силіційоксигенний мотив.

До мінералів з ланцюжковими структурами належить велика група мінералів – *піроксени*:

* енстатит – *Mg2*[*Si2O6*];
* гіперстен – (*Fe,Mg*)*2*[*Si2O6*];
* діопсид – *Ca,Mg*[*Si2O6*];
* жадеїт – *Na,Al*[*Si2O6*];
* егирин – *NaFe*[*Si2O6*];
* родоніт – *CaMn*[*Si2O6*].

Якщо два нескінченні ланцюжки сполучаються через вершини тетраедрів разом, утворюються нескінченні в одному напрямку стрічки (*стрічкові структури*). При цьому можуть утворюватись різні за складом та конфігурацією мотивів стрічки, наприклад здвоєний ланцюжок у вигляді чотирьохчленних кілець.

***Стрічкові силікати***, являють собою з’єднання двох ланцюжків, що складаються із тетраедрів [*SiO4*]4-. Ці ланцюжки з’єднуються між собою за допомогою спільних для суміжних тетраедрів іонів оксигену. Стрічкова структура розділяється паралельно площині, утвореній шестичленними кільцями. Деякі з них утворюють тонковолокнисті маси амфіболового азбесту.

До стрічкових силіційоксигенних силікатів відносять мінерали групи *амфіболів*, сполуки складного складу, схожі з піроксенами, проте на відміну від них мають групу ОН-.

Представники:

* тремоліт – *Ca2Mg5*[*Si4O11*]*2*(*OH*)*2*;
* актиноліт – *Ca2*(*Mg,Fe*)*5*[*Si4O11*]*2*(*OH*)*2*.

**Структури з двомірними шарами із тетраедрів [*SiO4*]*4*- – *шаруваті силікати*.** Якщо тетраедри [*SiO4*]4- сполучаються трьома своїми вершинами з сусідніми тетраедрами, то можуть утворюватись нескінченні в двох вимірах шари (листки, сітки). Кожний тетраедр має одну вільну валентність, за допомогою якої шари сполучаються між собою, тому силікати легко розшаровуються по площині. Формула радикала такої структури має вигляд: [*Si4O10*]4-∞ ∞.

Силікати листової структури широко розповсюджені в природі у вигляді слюд (мусковіт, біотит), тальку, каолініту, тощо. Вони мають пластинчасту будову, легко розколюються, утворюючи тонкі пластинки або листи.

Окремі представники:

група тальку:

* тальк – Mg3[Si4O10](OH)2;
* пірофіліт – Al2[Si4O10](OH)2;

група слюд:

* мусковіт – KAl[AlSi3O10](OH)2;
* біотит – K(Fe,Mg)3[AlSi3O10](OH,F)2;

група хлоритів:

* пенін – (Mg, Fe)5Al[AlSi3O10](OH)8;

група серпантину – каолініту:

* серпантин – Mg6[Si4O10](OH)8;
* каолініт – Al4[Si4O10](OH)8;

група галуазиту:

* галауазит – Al4[Si4O10](OH)8 ∙ 4H2O;
* гарнієрит – Ni4[Si4O10](OH)4 ∙ 4H2O;

група монтморилоніту:

* монтморилоніт – Mg[Si4O8(OH)2](OH)4 ∙ n H2O.

Вони легко розколюються по паралельним площинам силіційоксигенних тетраедрів. Для шаруватих силікатів характерне ізоморфне заміщення силіцію на алюміній, інколи воно досягає 25-30 %. Склад шаруватих силікатів досить складний, завдяки різноманітним заміщенням.

**Структури з трьохмірним каркасом із тетраедрів [SiO44-] – *каркасні структури*.** В таких силікатах всі чотири атоми оксигену кожного тетраедру є загальними спільними для чотирьох сусідніх тетраедрів. В результаті такого усуспільнення всіх чотирьох вершин тетраедра утворюється нескінченний в трьох вимірах трьохмірний каркас. Так як атом оксигену зв’язаний з сусідніми двома атомами силіцію, то вільних валентностей не лишається, тобто такий каркас є валентно насиченим або електронейтральним. Оскільки на кожний атом силіцію припадає два атоми оксигену, то склад радикалу виражається формулою [*SiO2*]0. Каркасну структуру мають поліморфні модифікації кремнезему (кварц, тридиміт, кристоболіт), польові шпати, цеоліти, тощо.

Каркасні структури не підпорядковуються принципу щільних структур і мають вигляд «рихлої» структури, що містять великі структурні пустоти. Якщо чотирьохвалентний силіцій замістити ізоморфно в такому каркасі на трьохвалентний алюміній, то каркас приймає від’ємний заряд. Подібна структура буде складатись з тетраедрів такого складу: [*SiO4*]*4*- та [*AlO4*]*5*-, причому всі тетраедри будуть мати спільні вершини, такий склад виражається загальною формулою [(*SiAln*)*O2*]*n*-. Від’ємний заряд може компенсуватись за рахунок приєднання до системи, а саме в пустоти, рівноцінної кількості іонів *К+*, *Na+*, або меншої в два рази кількості двовалентних іонів лужноземельних металів *Са2+, Ва2+.*

Встановлено, що в нейтральних каркасних структурах можлива заміна до 50 % атомів силіцію атомами алюмінію, оскільки вони мають близькі радіуси.

Так утворюються каркасні структури багатьох поширених мінералів.

Основні представники:

польові шпати:

* альбіт – *Na*[*AlSi3O8*];
* анортит – *Ca*[*Al2Si2O8*];
* ортоклаз – *K*[*AlSi3O8*];

фельдшпати:

* анальцим – *Na*[*Al2Si3O10*]∙*2H2O*;
* нефелін – *KNa3*[*AlSiO4*]*4*;

цеоліти:

* натроліт – *Na2*[*Al2Si3O10*]*∙2H2O*;
* сколецит – *Ca*[*Al2Si3O10*]∙*3H2O*;
* десмін – (*Na2,Ca*)[*Al2Si6O16*]∙*6H2O*.

**Запитання для контролю знань**

1. Яка поширеність *Sі* у земній корі?
2. Дайте визначення силікатів, як неорганічних сполук.
3. Як класифікуються силікати?
4. Дайте характеристику структур силікатів з ізольованими одиничними тетраедрами [*SiO4*]4-. Наведіть приклади.
5. Порівняйте властивості ізольованих та острівних силікатів. Наведіть приклади відповідних силікатів.
6. Дайте характеристику силікатів кінцевих розмірів та наведіть приклади.
7. Порівняйте силікати ланцюжкової та стрічкової структур. Наведіть приклади силікатів відповідних структур.
8. Охарактеризуйте структури з двомірними шарами із тетраедрів (*шаруваті силікати)*.
9. Охарактеризуйте структури з трьохмірним непереривним каркасом із тетраедрів (каркасні силікати).

**КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ З КУРСУ**

**«СУЧАСНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОБРОБКИ ПРИРОДНОГО КАМЕНЮ»**

1. Мінеральний склад і будова гірських порід.
2. Класифікація гірських порід за походженням.
3. Фізичні властивості гірських порід.
4. Технологічні властивості породи.
5. Фізико-технічні параметри.
6. Вплив внутрішніх чинників на властивості гірських порід.
7. Вплив зовнішніх чинників на властивості гірських порід.
8. Технологія обробки каменю.
9. Механічні способи обробки гірських порід.
10. Фізико-технічні способи обробки природного каменю.
11. Характеристика робочої енергії термогазодинамічної обробки.
12. Фізична суть процесу термогазодинамічної обробки.
13. Технологія термогазодинамічної обробки каменю.
14. Обладнання для термогазодинамічної обробки каменю.
15. Переваги та недоліки термогазодинамічної обробки.
16. Формування лазерного променя.
17. Типи лазерів.
18. Фізична суть лазерної обробки каменю.
19. Обладнання для лазерної обробки.
20. Напрями використання лазерної обробки.
21. Переваги та недоліки лазерної обробки.
22. Класифікація струменів води.
23. Структура струменя води.
24. Гідродинамічні параметри струменів води.
25. Фізична суть гідро струминної обробки.
26. Способи гідроабразивного різання.
27. Технологічні параметри гідро абразивного різання.
28. Технологічні матеріали для гідро абразивного різання.
29. Обладнання для гідро абразивного різання.
30. Напрями використання технології гідроабразивного різання.
31. Переваги та недоліки гідроабразивної обробки каменю.
32. Гідроструминна обробка каменю.
33. Абразивнодинамічна обробка каменю.
34. Ультразвукові хвилі та їх основні власивості.
35. Джерела формування ультразвуку.
36. Фізична суть процесу ультразвукової обробки.
37. Технологія ультразвукової обробки каменю.
38. Технологічні матеріали ультразвукової обробки.
39. Обладнання для ультразвукової обробки.
40. Напрями використання ультразвукової обробки.
41. Переваги та недоліки ультразвукової обробки.
42. Напрями розвитку ультразвукової обробки.
43. Фізична суть електроімпульсної обробки.
44. Технологія електроімпульсної обробки.
45. Елекроімпульсне різання каменю.
46. Обладнання для електроімпульсної обробки.
47. Напрями використання елекроімпульсного способу обробки.
48. Переваги та недоліки елекроімпульсної обробки каменю.
49. Хімічна обробка каменю.
50. Вплив властивостей каменю на хімічну обробку.
51. Очищення каменю.
52. Захист каменю.
53. Зміцнення каменю.

### РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

# *Основна література*

1. 1.Александров В.А. Обработка природного камня алмазным дисковым инструментом. -Киев, 1979.-240 с.
2. Добыча и обработка природного камня. Справочник / Н.Т. Бакка , А.Х. Кузьменко,Л.С. Сачков и другие. - М. Недра, 1990.
3. Туманян Р.Г., Мерян Ф.А., Барсегян З.Е Оборудование для добычи и обработки природного камня (каталог-справочник). - М. 1980.230 с.
4. Сычев Ю.И., Берлин Ю.Я. Шлифовально - полировальнме и фрезерные работы по камню. - М.: Стройиздат, 1985. - 312 с.
5. Соболевський Р.В., Левицький В.Г., Коробійчук В.В. Сучасні фізико- хімічні методи обробки природного каменю. – Житомир, ЖДТУ, 2008. – 172 с.

***Допоміжна література***

1. Берлин Ю.Я., Сычев Ю.И., Шалаев И.Я. Обработка строительного декоративного камня.-Л.: 1979.
2. Горная знциклопедия. - М.:Советская энциклопедия, 1984-1991, т. 1 -5.
3. Подураев В.Н., В.С. Камалов. Физико-химические методи обработки. М. Машиностроение , 1973. - 344 с.
4. Подураев В.Н. Технология физико-химических методов обработки. М.: Машиностроение , 1985. - 262 с.
5. 10.Ржевский В.В., Новик Г.Я. Основи физики горных пород. М.: Недра , 1984. 11.Механическая обработка материалов. Дальский А.М., Гаврилюк В.С,
6. Бухаркин и др. / - М.: Машиностроение , 1981. - 264 с.
7. И. Алексеенко С.Ф., Мележик В.П. Физика горных пород. Горное давление.

-К.: Вища школа , 1987.-287 с.

1. 13.Трофимова Т.Н. Курс физики. - М.: Высшая школа, 1990.
2. 13. Картавый Н.Г., Сычев Ю.И ., Волуев И.В. Оборудование для производства облицовочных материалов из природного камня .- М .:Машиностроение , 1988

239 с.

***Інформаційні ресурси в Інтернеті***

1. Види обробки природного каменю. <http://www.budnet.com.ua/readarticle.php?1200/ARTICLE/>
2. Професійна обробка натурального каменю. <https://granit-sunrise.com.ua/ua/>
3. Електронна бібліотека. Оздоблювальні та облицювальні матеріали. <http://bibliograph.com.ua/spravochnik-97-otdelka/12.htm>
4. Основи технології видобутку та обробки природного каменю. Статті. <http://inmarbleland.com/osnovi-tehnologii-vidobutku-ta-obrobki-prirodnogo/>

Навчальне видання

### Кальчук Сергій Володимирович Скиба Галина Віталіївна

**СУЧАСНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОБРОБКИ КАМЕНЮ**

*Методичні вказівки до теоретичного, практичного та самостійного вивчення дисципліни для студентів денної та заочної форм навчання, що навчаються за для студентів денної та заочної форм навчання,що навчаються за спеціальністю: 184 «Гірництво», спеціалізації:*

*«Розробка родовищ та видобування корисних копалин»*

Редактор С.В. Кальчук

Технічний редактор Г.В. Скиба

Компьютерна верстка С.В. Кальчук

Підписано до друку 02.09.2016. Формат 3042/4. Папір офс.

Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 2,6. Тираж 20 пр.

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб’єктів видавничої справи

ЖТ №08 від 26.03.2004 р.

Редакційно-видавничий відділ Житомирського державного технологічного університету

вул. Чуднівська, 103, Житомир,10005