

SUROWCE I RECYKLING

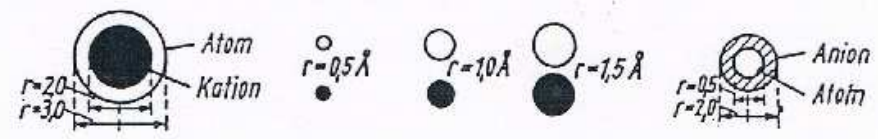
Wykład 3

ELEMENTY KRYSTALOCHEMII MINERAŁÓW

Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

Wielkość atomów i jonów na tle układu okresowego pierwiastków (Rösler, Lange 1975)


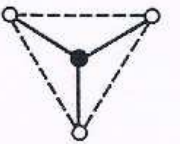
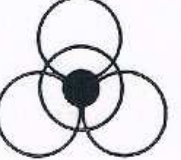
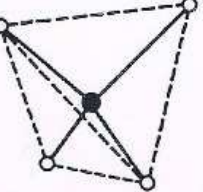
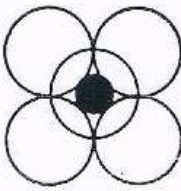
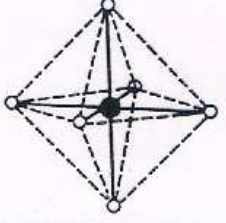
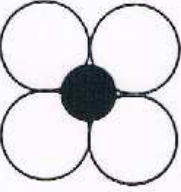
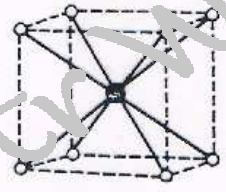
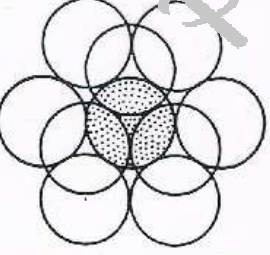
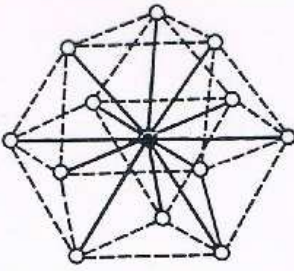
Grupa Period	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	1 H									2 He
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F			10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl			18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni
	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br			36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	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 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd
	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At			
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	
	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho
	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu						



- **Promienie kationów są mniejsze od promieni atomowych tego samego pierwiastka.**
- **W poszczególnych podgrupach układu okresowego pierwiastków widoczny jest systematyczny wzrost promienia jonowego ku dołowi tablicy.**
- **Aniony proste mają większe promienie w porównaniu z atomami tego samego pierwiastka.**

Liczba koordynacyjna jest to ilość poszczególnych jonów czy też atomów tego samego rodzaju, stanowiących najbliższe otoczenie rozpatrywanego jonu lub atomu.

Wielościan koordynacyjny (inaczej: schemat koordynacyjny) jest to geometryczna konfiguracja składników składających się na liczbę koordynacyjną.

LK		$r_k : r_a$	
	3		0,155
	4		0,225
	6		0,414
	8		0,732
	12		1,000

Zależność typu koordynacji od stosunku promieni jonowych.

W wyniku wzajemnego oddziaływania kationów i anionów w strukturze kryształu jonowego następuje deformacja ich powłok elektronowych i odstępstwo od idealnego, kulistego kształtu jonów. Zjawisko to nazywamy polaryzacją jonową.

Wyróżniamy polaryzację:

- czynną,
- bierną.

Potencjał jonowy Cartledge'a:

$$I = \frac{Z}{r}$$

gdzie:

- I** – potencjał jonowy,
- Z** – ładunek jonu,
- r** – jego promień

Roztwory stałe (inaczej *kryształy mieszane* lub *fazy stałe o zmiennym składzie chemicznym*) są to fizycznie jednorodne mieszaniny dwóch lub większej ilości substancji, które znajdują się w stałym stanie skupienia.

Diadochią nazywamy zdolność zastępowania się jonów, atomów lub cząsteczek w strukturze krystalicznej. Według Goldschmida, diadochia zachodzi w kryształach jonowych w przypadku, gdy promienie zastępujących się jonów nie różnią się więcej niż o 15% w stosunku do wielkości promienia mniejszego jonu i gdy właściwości polaryzacyjne jonów są zbliżone.

Wyróżniamy diadochię:

- izowalentną
(zastępujące się jony
mają tę samą
wartościowość),

- heterowalentną
(zastępujące się jony
różnią się
wartościowością).

Promienie jonowe wybranych pierwiastków (Ahrens 1952)

Mg²⁺ - 0,66 Å

Fe²⁺ - 0,74 Å

Zr⁴⁺ - 0,79 Å

Hf⁴⁺ - 0,78 Å

Na⁺ - 0,97 Å

Ca²⁺ - 0,99 Å

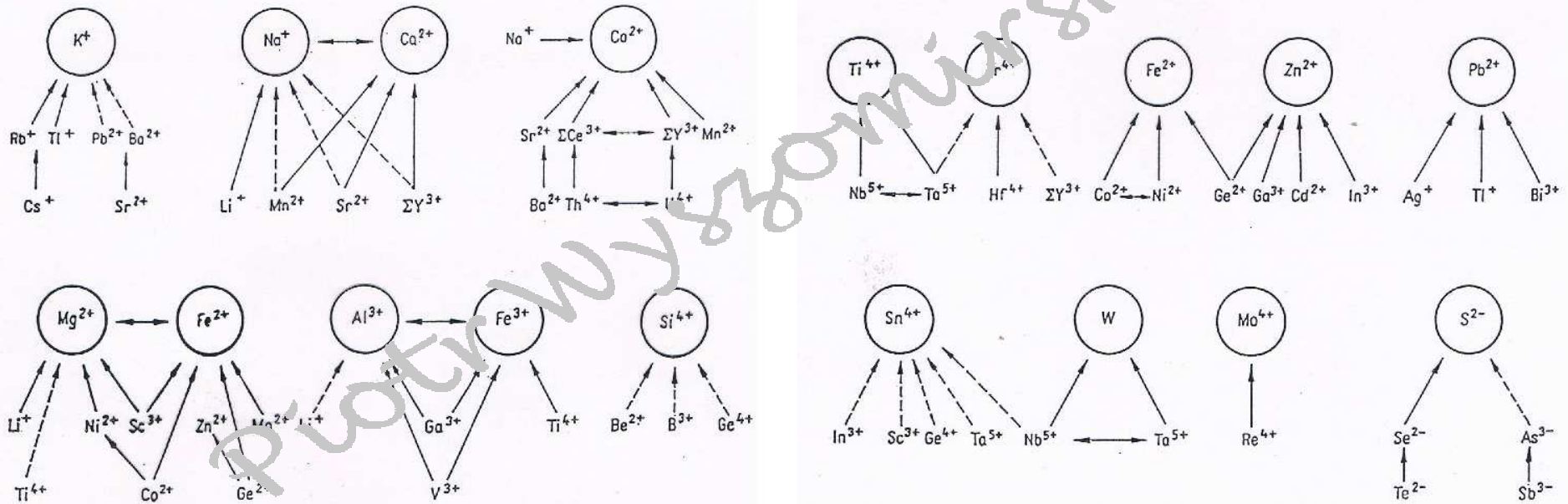
Si⁴⁺ - 0,42 Å

Al³⁺ - 0,51 Å

Ważniejsze przypadki diadochii spotykane w minerałach

Diadochia izowalentna	Diadochia heterowalentna	
	z wyższym ładunkiem jonów podstawiających	z niższym ładunkiem jonów podstawiających
$K^+ - Rb^+, Cs^+, Tl^+$ $Ca^{2+} - Sr^{2+}$ $Mg^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ $Mg^{2+} - Ni^{2+}$ $Fe^{2+} - Mn^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ $Al^{3+} - Ga^{3+}, Cr^{3+}$ $Fe^{3+} - Cr^{3+}, V^{3+}$ $Sc^{3+} - Y^{3+}$ $Si^{4+} - Ge^{4+}$ $U^{4+} \leftrightarrow Th^{4+}$ $Zr^{4+} - Hf^{4+}, Th^{4+}$ $Nb^{5+} \leftrightarrow Ta^{5+}$ $W^{6+} \leftrightarrow Mo^{6+}$ $S^{2-} - Se^{2-}, (Te^{2-})$	$K^+ - Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}$ $Na^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$ $Ca^{2+} - Y^{3+}$ $Mg^{2+} - Sc^{3+}$ $Mg^{2+} \leftrightarrow Al^{3+}, (Fe^{3+})$ $Zn^{2+} - Ga^{3+}, In^{3+}$ $Sc^{3+} - Zr^{4+}, Hf^{4+}$ $Ce^{3+} - Th^{4+}$ $Y^{3+} - U^{4+}$ $Si^{4+} - P^{5+}$ $Nb^{5+}, Ta^{5+} - W^{6+}$	$Ca^{2+} \leftrightarrow Na^+$ $Mg^{2+} - Li^+$ $O^{2-} - OH^-, F^-$

Diadochia ważniejszych pierwiastków przez inne, najczęściej śladowe, pierwiastki (Rösler 1984)



MOŻLIWE PODSTAWIENIA W STRUKTURZE APATYTU FLUOROWEGO $\text{Ca}_5\text{F}[\text{PO}_4]_3$

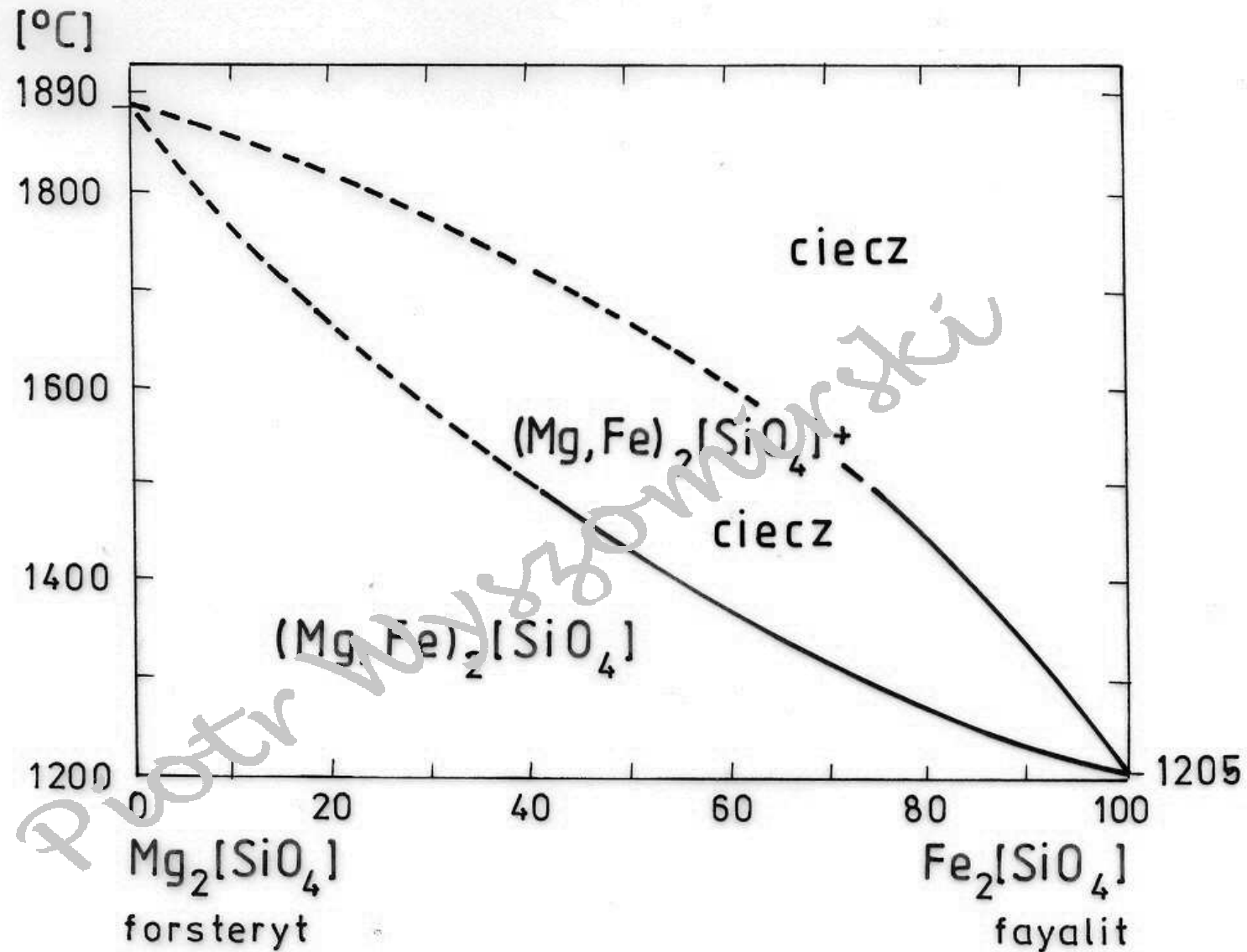
Pierwiastek główny	Pierwiastek podrzędny wzgl. słudowy
Ca^{2+}	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+$ $\text{Sr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ $\text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{R. E.}^{3+}$ (rare earths), Bi^{3+} U^{4+}
PO_4^{3-}	$\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}$ $\text{AsO}_4^{3-}, \text{VO}_4^{3-}, \text{CO}_3 \cdot \text{F}^{3-}, \text{CO}_3 \cdot \text{OH}^{3-}$ SiO_4^{4-}
F^{1-}	$\text{OH}^{1-}, \text{Cl}^{1-}, \text{Br}^{1-}$ O^{2-}

Minerały węglanowe grupy kalcytu i aragonitu

Grupa kalcytu	Promienie jonowe kationów w Å	Grupa aragonitu	Promienie jonowe kationów w Å
Kalcyt CaCO_3	0,99	Aragonit CaCO_3	0,99
Otawit CdCO_3	0,97	Stroncjanit SrCO_3	1,16
Rodochrozyt MnCO_3	0,90	Cerusyt PbCO_3	1,24
Syderyt FeCO_3	0,74	Witeryt BaCO_3	1,43
Smitsonit ZnCO_3	0,74		
Sferokobaltyn CoCO_3	0,72		
Magnezyt MgCO_3	0,66		

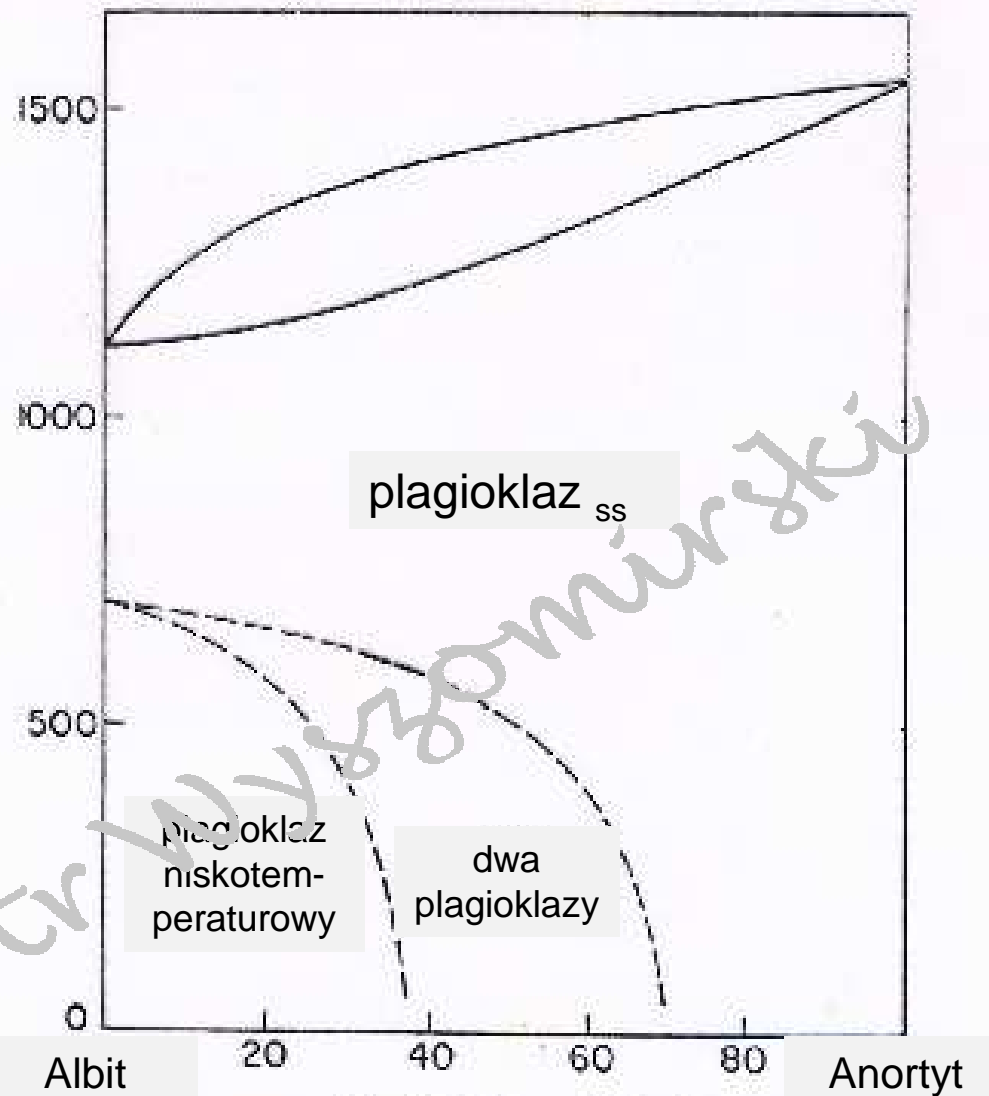
Minerały najczęściej reprezentują kryształy o wiązaniach jonowych

Zaliczamy do nich m.in. oliwiny (ciągły roztwór stały forsterytu $Mg_2[SiO_4]$ i fayalitu $Fe_2[SiO_4]$) oraz skalenie reprezentujące plagioklazy (ciągły roztwór stały między albitem $Na[AlSi_3O_8]$ i anortytem $Ca[Al_2Si_2O_8]$).



Reguła Vegarda

Zmiana parametrów sieciowych komórki elementarnej roztworu stałego jest w przybliżeniu funkcją liniową jego składu chemicznego.

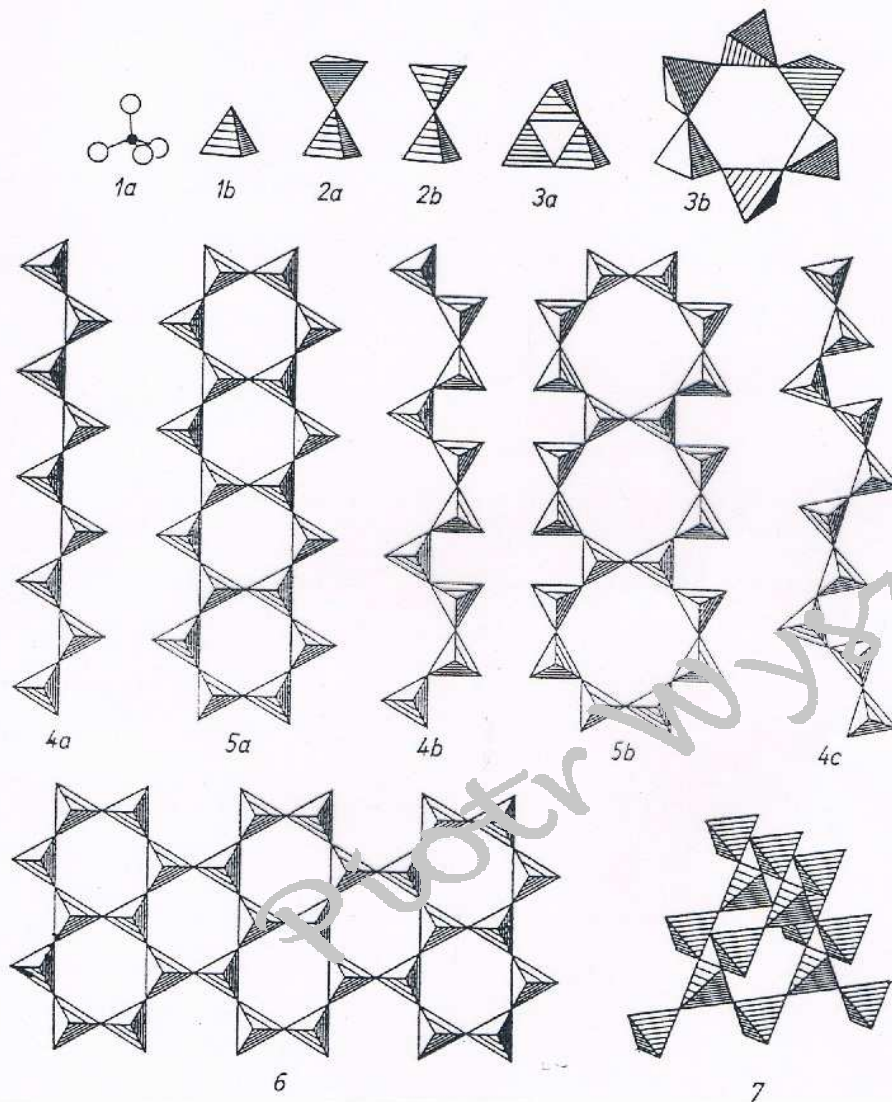


**Układ Na[AlSi₃O₈] (albit) – Ca[Al₂Si₂O₈] (anortyt).
według O. F. Tuttle i N. L. Bowen'a (1950).**

Przeciwieństwem izomorfizmu jest polimorfizm (wielopostaciowość).

Ważniejsze odmiany polimorficznie (wzgl. alotropowe) w świecie minerałów

Wzór chemiczny	Nazwa	Symetria krystalograficzna (układ)
C	diament	regularny
	grafit	heksagonalny
ZnS	sfaleryt	regularny
	wurcyt	heksagonalny
FeS ₂	piryt	regularny
	markasyt	rombowy
CaCO ₃	kalcyt	trygonalny
	aragonit	rombowy
	α – krystobalit	regularny
	β – krystobalit	tetragonalny
SiO ₂	α – trydymit	heksagonalny
	β – trydymit	rombowy
	γ – trydymit	rombowy
	α – kwarc	heksagonalny
	β – kwarc	trygonalny
KAlSi ₂ O ₆	α – leucyt	regularny
	β – leucyt	tetragonalny



Schematy zasadniczych typów strukturalnych krzemianów

1a,b — krzemiany wyspowe: 1a — anion $[\text{SiO}_4]^{4-}$, 1b — czworościan jako figura koordynacyjna anionu $[\text{SiO}_4]^{4-}$; 2a,b — krzemiany grupowe $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$; 3a,b — krzemiany pierścieniowe; 3a — $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, 3b — $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]^{16-}$; 4a,b,c — krzemiany łańcuchowe: 4a — $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, 4b — $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, 4c — $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]^{10-}$; 5a,b — krzemiany wstęgowe: 5a — $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$, 5b — $[\text{Si}_8\text{O}_{17}]^{10-}$, przypadek 5b widoczny z ksenotylitu $\text{Ca}_6(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{17}]$ ilustruje połączenie się dwóch łańcuchów typu 4b; 6 — krzemiany warstwowe $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, 7 — krzemiany przestrzenne $[\text{SiO}_2]^0$

Procesy powstawania minerałów i ich zespołów dzielimy na:

1. procesy magmowe,
2. procesy hipergeniczne.
3. procesy metamorficzne.

Procesy 1 i 3 zaliczamy do endogenicznych zaś proces 2 – do egzogenicznych procesów geologicznych.

SKAŁY

interesujące z punktu widzenia
surowców ceramicznych

magmowe
(m.in. grupy granitu,
syenitu, gabra i perydotytu)
oraz etapu pomagmowego
(np. pegmatyty, utwory
pneumatolityczne
i hydrotermalne)

osadowe

okruchowe
(grubo-, średnio-
i drobnookruchowe)

**pochożenia
ceramicznego
i organicznego**
(m.in. skały
krzemionkowe,
węglanowe, alitowe
i gipsowo-solne)

metamorficzne
głównie utwory facji
zieleńcowej
(serpentynty, kwarcyty,
łupki kwarcytowe),
marmury kalcytowe
i dolomitowe,
skały metasomatyczne
(m.in. leukogranity
i grejzeny)

ilaste
zasobne
w

kaolinit

illit

smektyty

Magma to gorąca, ruchliwa materia złożona w różnej proporcji z fazy ciekłej, gazowej i stałej.

Stop ma charakter krzemianowy (głównie SiO_2 , także Al_2O_3 , MgO , FeO , Fe_2O_3 , CaO , K_2O , Na_2O).

Faza gazowa jest reprezentowana przez parę wodną, CO_2 , SO_x , H_2S , także HCl i HF .

Faza stała to wcześniej wykrystalizowane minerały o wysokiej temperaturze topienia lub trudno topliwe związki, które uległy upłynnieniu w procesie powstawania magmy.

Lawa to silnie odgazowana magma.

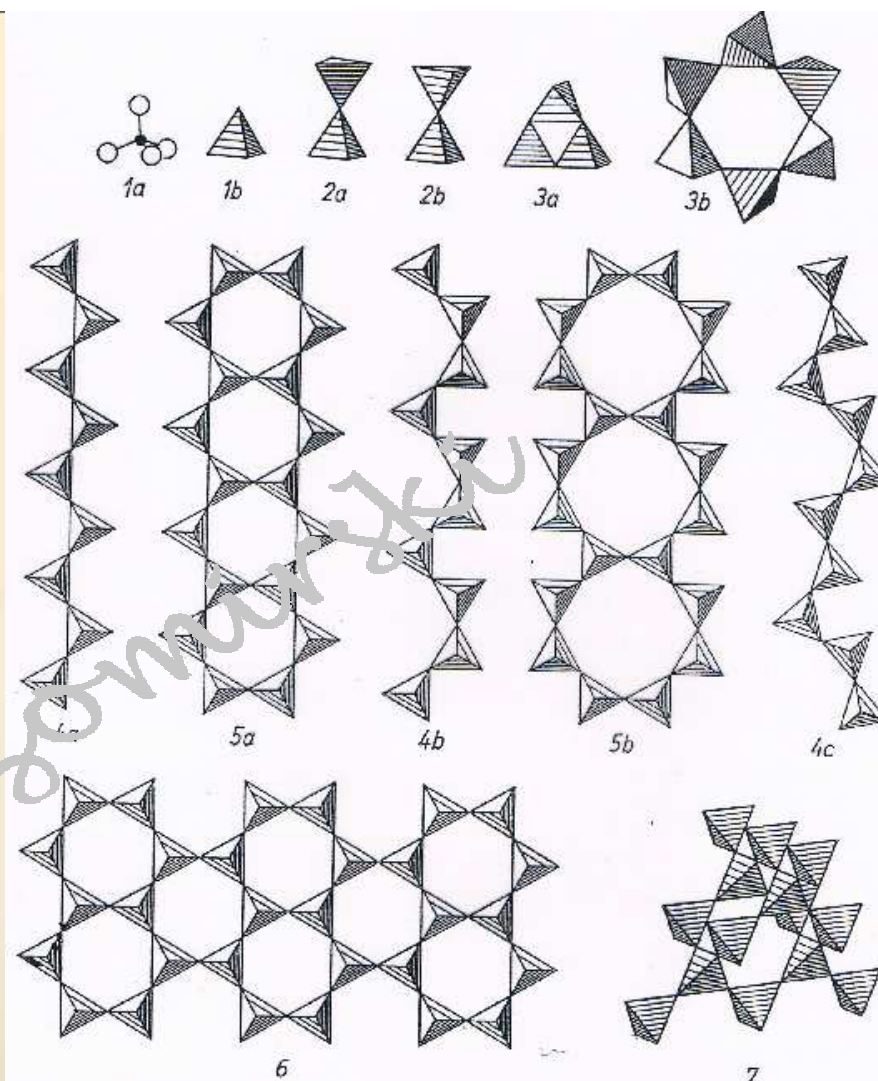
Wśród minerałów skałotwórczych skał magmowych wyróżnia się: minerały główne, minerały poboczne i minerały akcesoryczne.

! **Minerały główne** są najważniejszymi, podstawowymi składnikami wszystkich skał magmowych; wskutek znacznej przewagi ilościowej decydują one o systematycznej przynależności danej skały.

! **Minerały poboczne** są pospolite we wszystkich skałach, lecz występują w bardzo małych ilościach; wskutek tego nie mają one wpływu na klasyfikację skał.

! **Minerały akcesoryczne** pojawiają się sporadycznie w niektórych typach skał, a więc także nie mają zasadniczego znaczenia dla klasyfikacji; w przeciwieństwie do minerałów pobocznych mogą one jednak wystąpić w znacznych ilościach i wtedy stają się podstawą wydzielenia pewnych szczególnych odmian skał.

Schematy głównych typów struktur krzemianowych



1a,b — krzemiany wyspowe: 1a — anion $[\text{SiO}_4]^{4-}$, 1b — czworościan jako figura koordynacyjna anionu $[\text{SiO}_4]^{4-}$; 2a,b — krzemiany grupowe $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$; 3a,b — krzemiany pierścieniowe: 3a — $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, 3b — $[\text{Si}_8\text{O}_{18}]^{12-}$; 4a,b,c — krzemiany łańcuchowe: 4a — $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, 4b — $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, 4c — $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]^{10-}$; 5a,b — krzemiany wstęgowe: 5a — $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$, 5b — $[\text{Si}_8\text{O}_{17}]^{10-}$, przypadek 5b znany z ksonotlitu $\text{Ca}_4(\text{OH})_2 \cdot [\text{Si}_8\text{O}_{17}]$ ilustruje połączenie się dwóch łańcuchów typu 4b; 6 — krzemiany warstwowe $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, 7 — krzemiany przestrzenne $[\text{SiO}_2]^0$

$$r_{\text{Si}^{4+}} = 0,40 \text{ \AA},$$

$$r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Si}^{4+}} : r_{\text{O}^{2-}} \approx 0,286$$

Tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$ wykazują zdolność do łączenia się w większe ugrupowania, czyli zdolność do polimeryzacji.