

## ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΧΗΜΕΙΑΣ

### Κατάσταση της ύλης.

Η Γεωχημεία κατά ένα μεγάλο μέρος ασχολείται με τη μετατροπή της ύλης από τη μια μορφή στην άλλη όπως γίνεται φανερό στην κρυστάλλωση των μαγμάτων, στη διάβρωση των πετρωμάτων, στην απόθεση αλάτων από διαλύματα και γενικά στο σχηματισμό των ορυκτών κάτω από διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και χημικού περιβάλλοντος.

Αυτές οι λειτουργίες απαιτούν αλλαγές μερικές ή ολικές της κατάστασης της ύλης. Όπως είναι γνωστό τρεις είναι οι μορφές της ύλης: η στερεή, η υγρή και η αέρια. Παρατηρώντας σε γενικές γραμμές αυτές τις τρεις υποδιαίρεσεις νομίζουμε ότι κάθε μια τους διαφέρει σαφέστατα από τις άλλες δύο με τελείως ξεχωριστές ιδιότητες. Όμως κάτω από ορισμένες συνθήκες τα όρια μεταξύ των τριών δεν είναι και τόσο σαφή, και οι μετατροπές στερεή  $\rightleftharpoons$  υγρή  $\rightleftharpoons$  αέρια κάθε άλλο παρά ασυνεχείς είναι.

Σύμφωνα με τις αρχές της ατομικής θεωρίας η κατάσταση της ύλης ποικίλλει από μορφή τέλειας ατομικής «αταξίας» στα αέρια μέχρι τέλειας «τάξης» στους κρυστάλλους. Παρόλα αυτά η τέλεια «τάξη» (ταξινομημένη διάταξη) είναι αφηρημένη έννοια και υπάρχει μόνο στους τέλειους κρυστάλλους στην περιοχή του απόλυτου μηδενός. Σε οποιαδήποτε άλλη θερμοκρασία πάνω από το απόλυτο μηδέν η κινητή ενέργεια των ατόμων τα κάνει να δονούνται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Όταν αυτή η κινητική ενέργεια των ατόμων μεγαλώσει πάνω από μια στάθμη, ο κρύσταλλος χάνει τη σταθερότητά τους και αρχίζει να τήκεται και να καταστρέφεται το κρυσταλλικό του πλέγμα. Το σημείο τήξης των στερεών ουσιών δεν είναι απλά μια συγκεκριμένη θερμοκρασία αλλά ένα εύρος θερμοκρασιών οπωσδήποτε όμως πάρα πολύ μικρό ώστε να μπορεί εύκολα να καθοριστεί.

Τα υγρά θεωρούνται πιο συγγενή με τα αέρια παρά με τα στερεά, και πράγματι κάτω από το κρίσιμο σημείο η διάκριση μεταξύ υγρού και αερίου παύει να υπάρχει. Σε θερμοκρασίες και πιέσεις πολύ κάτω από το κρίσιμο σημείο, όμως, τα υγρά μπορεί να μοιάζουν με στερεά. Αυτό αποδεικνύεται από μελέτη με τις ακτίνες X που δείχνουν μια μορφή ύλης με μεγάλο βαθμό ταξινομημένης διάταξης των ατόμων. Ένα γυαλί αντιπροσωπεύει στην πραγματικότητα ένα πάρα πολύ ψυχρό υγρό στο οποίο παρουσιάζονται κάποιοι δεσμοί συγκράτησης στη δομή του όπως περίπου συμβαίνει στην κρυσταλλική κατάσταση της ύλης. Ουσιαστικά η διαφορά είναι ότι

στην κρυσταλλική μορφή τα άτομα ταξινομούνται σε ένα συμμετρικό επαναλαμβανόμενο πλέγμα, ενώ στο γυαλί ο βαθμός προσανατολισμού και περιοδικότητας είναι πολύ χαμηλός.

Σε κάθε δομή υπάρχει τάση να επιτευχθεί ισορροπία κάτω από τις συνθήκες περιβάλλοντος στις οποίες βρίσκεται το εν λόγω σύστημα. Για να το καταφέρουν αυτό τα άτομα προσπαθούν να ταξινομηθούν κατά τέτοιο τρόπο ώστε η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος να είναι η ελάχιστη. Στη στερεή κατάσταση αυτή η ταξινόμηση καταλήγει συνήθως σε μια ταξινομημένη κρυσταλλική δομή. Τα γυαλιά είναι μετασταθερές φάσεις, και παρόλο που καταφέρνουν να διατηρούνται για πολύ μακρές χρονικές περιόδους στην κατάσταση αυτή, τείνουν τελικά να μεταπέσουν σε κρυσταλλικές μορφές. Έτσι η υαλώδης κατάσταση σε πετρώματα δεν είναι συνηθισμένη και όταν αυτή συναντάται αυτό σημαίνει ασυνήθιστες συνθήκες σχηματισμού και σύστασης.

### Στοιχεία κρυσταλλοδομής

Από το 1912 έχουν καθοριστεί οι κρυσταλλικές δομές πολλών ουσιών. Η Γεωχημεία παρουσίασε σημαντική πρόοδο χάρη στη μελέτη της δομής πολλών ορυκτών. Πάνω σ' αυτό εργάστηκαν πολλοί ερευνητές που κατάλαβαν τη σημασία της κρυσταλλικής δομής στην κατανομή των στοιχείων στο φλοιό της γης.

Η βασική μονάδα σ' όλες τις κρυσταλλικές δομές είναι το άτομο, το οποίο μπορεί να συνδέεται με άλλα άτομα σε μια ομάδα που συμπεριφέρεται σαν απλή μονάδα στη δομή.

Τα άτομα μπορούμε να τα θεωρήσουμε ότι αποτελούνται από ηλεκτρικά φορτία που κατανέμονται μέσα σε μικρή σφαίρα με ακτίνα της τάξης των  $1\text{\AA}(10^{-8}\text{cm})$  και η οποία μπορεί να μετρηθεί με σχετική ακρίβεια. Το μέγεθος της ακτίνας εξαρτάται όχι μόνο από τη φύση του στοιχείου, αλλά επίσης από την κατάσταση ιονισμού του και τον τρόπο με τον οποίο συνδέεται με γειτονικά άτομα π.χ. η ακτίνα του ατόμου του Na στο μεταλλικό Na είναι  $1,86\text{\AA}$ , ενώ η ακτίνα του ιόντος του Na σε άλατα Na είναι  $1,02\text{\AA}$ .

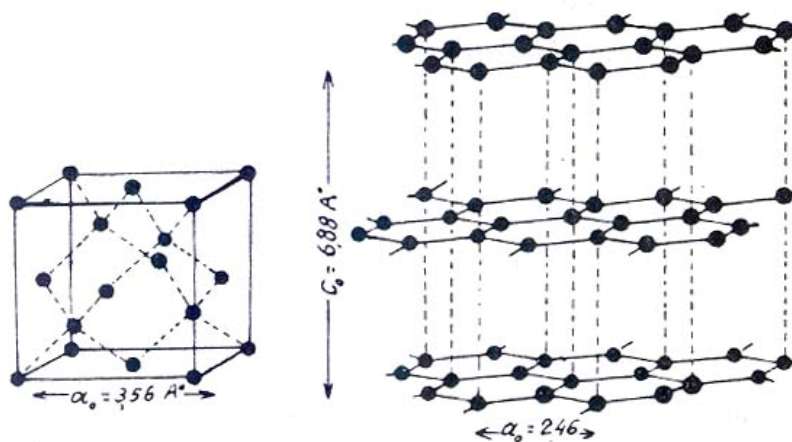
Τα διάφορα είδη δεσμών μεταξύ των στοιχείων ταξινομούνται σε τέσσερις τύπους:

1. Σύνδεση μεταλλική: Είναι η σύνδεση των πλεγμάτων των μετάλλων, δηλαδή, ατομικοί πυρήνες θετικά φορτισμένοι βρίσκονται μέσα σε νέφος ηλεκτρονίων. Η ευκινησία των ελεύθερων αυτών ηλεκτρονίων εξηγεί τη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων.

2. Σύνδεση ετεροπολική ή ιοντική, όπως είναι η σύνδεση των αλάτων π.χ. στο χλωριούχο νάτριο. Ο τρόπος αυτός σύνδεσης αντιπροσωπεύει τις μεταξύ των φορτίων των ιόντων ηλεκτροστατικές έλξεις, οι οποίες καθορίζουν τη διάταξη των μονάδων αυτών μέσα στην κυψελίδα και ερμηνεύουν πολλές φυσικές και χημικές ιδιότητες των πλεγμάτων. Σύγχρονα με την έλξη μεταξύ κατιόντος και ανιόντος ασκείται και άπωση, που είναι ίση με την έλξη στην απόσταση ισορροπίας αυτών.

Κύριο κριτήριο της ετεροπολικής σύνδεσης είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι ετεροπολικές ενώσεις όταν τακούν (υγρή κατάσταση) είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος, ενώ σε στερεή κατάσταση είναι μονωτές.

3. Σύνδεση ομοιοπολική. Είναι αυτή που συνδέει δύο όμοια άτομα όπως Cl, O κ.λ.π. για να σχηματιστεί διατομικό μόριο. Τα δύο άτομα έχουν ζεύγος ηλεκτρονίων κοινό, έτσι ώστε κάθε άτομο να συμπληρώνει την εξωτερική στοιβάδα του με 8 ηλεκτρόνια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα έχουμε στο διαμάντι, όπου στο πλέγμα του, κάθε άτομο C περιβάλλεται από τέσσερα άτομα στις κορυφές κανονικού τετραέδρου και σε απόσταση  $1,53 \text{ \AA}$  από το κεντρικό. Αυτό γίνεται διότι στο άτομο του άνθρακα υπάρχουν 4 περιφερειακά ηλεκτρόνια τα οποία πρέπει να είναι κοινά σε δύο γειτονικά άτομα. Η διάταξη αυτή έχει σαν αποτέλεσμα σύνδεση απεριόριστου αριθμού ατόμων που σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο οικοδόμημα.



Διαμάντι

Γραφίτης

Ο άνθρακας εμφανίζεται και με άλλη μορφή πλέγματος όπως ο γραφίτης, συμμετρίας εξαγωνικής. Σ' αυτόν επί των επιπέδων (0001) κάθε άτομο C και σε απόσταση 1,45 Å, περιβάλλεται από τρία άτομα που βρίσκονται στις κορυφές ισόπλευρου τριγώνου καθώς και από τέταρτο σε κάθετη και υπερδιπλάσια (3,41 Å) απόσταση από το επίπεδο αυτό. Πάνω στα επίπεδα (0001) τα άτομα του C σχηματίζουν εξαγωνικούς δακτυλίους. Τα επίπεδα αυτά σε μεγάλη απόσταση συνδέονται με σύνθεση ασθενώς μεταλλική, γι' αυτό και αποχωρίζονται εύκολα. Σ' αυτά τα δομικά του χαρακτηριστικά οφείλει ο γραφίτης τις ιδιότητές του να είναι μαλακός, αδιαφανής και αγωγός του ηλεκτρισμού. Δηλαδή στο γραφίτη έχουμε μικτή σύνδεση, ομοιοπολική πάνω στα επίπεδα (0001) και μεταλλική μεταξύ των επιπέδων.

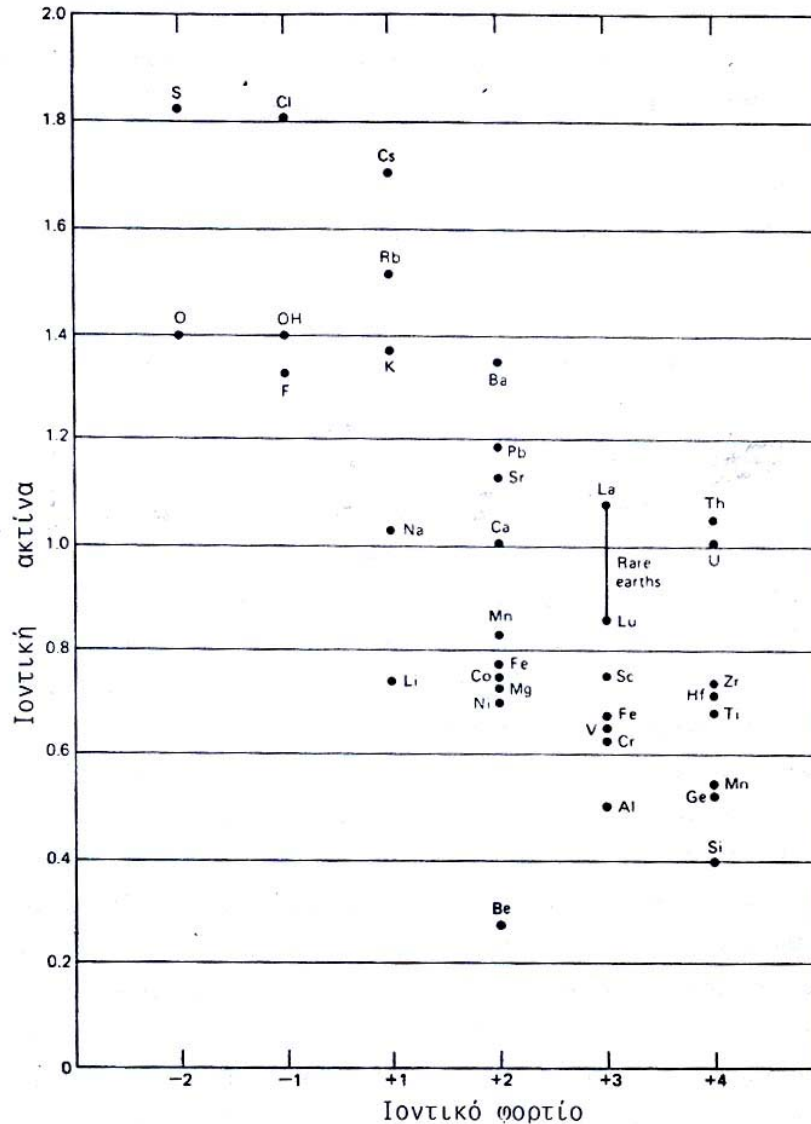
4. Σύνδεση με δυνάμεις Van der Waals. Οι δυνάμεις αυτές εκδηλώνονται σαν πολύ ασθενείς έλξεις μεταξύ των μορίων των αερίων και εξηγούν την απόκλιση των φυσικών αερίων από τους νόμους των τελείων αερίων. Το πλέγμα των ευγενών αερίων σε πάρα πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τήξης τους χαρακτηρίζεται από σύνδεση με τέτοιας φύσης δυνάμεις. Κρύσταλλοι με πλέγματα που συγκρατούνται με δυνάμεις Van der Waals είναι πολύ μαλακοί, έχουν χαμηλό σημείο τήξης και υψηλή τάση ατμών.

Οι τέσσερις αυτοί τύποι σύνδεσης προσδίνουν χαρακτηριστικές ιδιότητες στις ουσίες όπου απαντούν και μας παρέχουν μια κατάλληλη βάση για την ταξινόμηση των κρυσταλλικών δομών. Σε μια ένωση είναι πολλές φορές δυνατό να εμφανίζονται περισσότεροι από ένας τύποι σύνδεσης.

Σχεδόν όλα τα συνηθισμένα ορυκτά μπορούν να εξεταστούν σαν ιοντικές δομές και μπορούμε να τα θεωρήσουμε ως ενώσεις ανιόντων οξυγόνου με πρακτικά όλα τα άλλα στοιχεία (εκτός από τα αλογόνα) τα οποία συμπεριφέρονται ως κατιόντα. Το ιόν του οξυγόνου είναι τόσο μεγάλο σε σχέση με τα περισσότερα κατιόντα ώστε η δομή ενός ορυκτού είναι κυρίως ένα σύνολο από ιόντα οξυγόνου με τα κατιόντα στα ενδιάμεσα διαστήματα. Στο σχήμα 9 δίνονται οι ακτίνες των συνηθισμένων ιόντων. Το υδρογόνο δε συμπεριλαμβάνεται διότι έχει ιδιαίτερες ιδιότητες. Το ιόν του υδρογόνου είναι τόσο μικρό ώστε δύσκολα μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει διαστάσεις. Ενεργεί μάλλον σαν αδιάστατο κέντρο (πυρήνας) θετικού φορτίου. Η ακτίνα του υδροξυλίου είναι πρακτικά ίδια μ' αυτήν του οξυγόνου. Το υδρογόνο μπαίνει στο άτομο του οξυγόνου και η ομάδα OH αποτελεί μια σφαίρα.

Εφόσον η ακτίνα ενός ιόντος εξαρτάται από την ατομική του δομή, έχει σχέση με τη θέση του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα.

Σχήμα 9. Σχέση μεταξύ ιοντικής ακτίνας και ιοντικού φορτίου των πιο συνηθισμένων στοιχείων. (Από Mason and Moore, 1982).



Γενικά ισχύουν οι εξής κανόνες:

1. Για στοιχεία της ίδιας ομάδας στον περιοδικό πίνακα, οι ακτίνες ιόντων αυξάνουν αυξανόμενων των ατομικών αριθμών των στοιχείων π.χ.  $\text{Be}^{2+}0,27$ ,  $\text{Mg}^{2+}0,66$ ,  $\text{Ca}^{2+}1,00$ ,  $\text{Sr}^{2+}1,18$ ,  $\text{Ba}^{2+}1,35$ . Αυτό φυσικά συμβαίνει εφόσον για στοιχεία της ίδιας ομάδας του περιοδικού πίνακα ο αριθμός των ηλεκτρονικών τροχιών γύρω από τον πυρήνα και συνεπώς και η ακτίνα αυξάνουν όσο κατεβαίνουμε στη στήλη.

2. Για θετικά ιόντα της ίδιας ηλεκτρονικής δομής οι ακτίνες ελαττώνονται όσο αυξάνεται το φορτίο π.χ. μπορούμε να θεωρήσουμε τα στοιχεία στη δεύτερη οριζόντια σειρά του περιοδικού πίνακα τα οποία έχουν δύο ηλεκτρόνια στην εσωτερική τροχιά και οκτώ στην εξωτερική.

Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	P <sup>5+</sup>	S <sup>6+</sup>
1,02	0,66	0,53	0,40	0,17	0,12

Έτσι από αριστερά προς τα δεξιά μιας οριζόντιας σειράς του περιοδικού πίνακα οι ακτίνες των ιόντων ελαττώνονται. Καθώς φεύγουν τα ηλεκτρόνια ο πυρήνας ασκεί μεγαλύτερη έλξη σ' εκείνα που απομένουν και έτσι μ' αυτόν τον τρόπο ελαττώνεται η ακτίνα του ιόντος.

3. Για ένα στοιχείο το οποίο μπορεί να υπάρχει σε αρκετές θέσεις λόγω σθένους, δηλαδή να σχηματίζει ιόντα διαφορετικού φορτίου, όσο υψηλότερο είναι το θετικό φορτίο στο ιόν τόσο μικρότερη είναι η ακτίνα του π.χ. Mn<sup>2+</sup> 0,83 Mn<sup>3+</sup> 0,65 Mn<sup>4+</sup> 0,54. Και εδώ η αιτία είναι η ίδια με αυτήν του παραπάνω κανόνα.

Μια αντίθεση στον πρώτο κανόνα είναι η περίπτωση των στοιχείων των σπανίων γαιών. Τα τρισθενή ιόντα αυτών των στοιχείων παρουσιάζουν ελάττωση της ακτίνας καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός από 1,03 για το La<sup>3+</sup> μέχρι 0,86 για το Lu<sup>3+</sup>. Αυτό το αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό, γνωστό ως συστολή των λανθανιδών, είναι συνέπεια της δημιουργίας μιας εσωτερικής ηλεκτρονικής στοιβάδας, αντί της προσθήκης μιας καινούριας. Έτσι σαν συνέπεια, το αυξανόμενο πυρηνικό φορτίο δημιουργεί μια αυξανόμενη έλξη πάνω στα εξωτερικά ηλεκτρόνια και μια ελάττωση της ιοντικής ακτίνας. Η συστολή των λανθανιδών επηρεάζει επίσης της γεωχημεία των στοιχείων που ακολουθούν το Lutetium (Λουτέτιο ή Κασσιόπιο).

Τα στοιχεία χάρνιο και ταντάλιο έχουν ιοντικές ακτίνες σχεδόν παρόμοιες μ' αυτές των στοιχείων ζιρκόνιο και νιόβιο, που βρίσκονται πάνω από αυτά στον περιοδικό πίνακα και γι' αυτό δείχνουν σχεδόν παρόμοιες κρυσταλλοχημικές ιδιότητες. Σε μια ιοντική δομή κάθε ιόν τείνει να περιβάλλει τον εαυτό του με ιόντα αντίθετου φορτίου. Ο αριθμός που μπορεί να συγκεντρωθεί γύρω από το κεντρικό ιόν εξαρτάται από τη σχέση ακτίνων μεταξύ των δύο (αριθμός σύνταξης).

Αν υποθέσουμε ότι τα ιόντα δρουν σαν σταθερές σφαίρες ορισμένης ακτίνας τότε μπορούμε να υπολογίσουμε καθαρά γεωμετρικά, τις θέσεις ισορροπίας των κατιόντων και ανιόντων με βάση τις σχέσεις των ακτίνων τους (πίνακας 18).

Πολλά κατιόντα παρουσιάζονται μόνο με μια σύνταξη. Άλλα πάλι όπως π.χ. το αργίλιο, που έχει σχέση ακτίνας κοντά στο θεωρητικό όριο μεταξύ δύο τύπων σύνταξης, μπορούν να εμφανίζονται και στους δύο τύπους. Σε τέτοιες περιπτώσεις η σύνταξη ελέγχεται μέχρι ένα σημείο από τη θερμοκρασία και πίεση κρυστάλλωσης. Υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις ευνοούν σύνταξη χαμηλότερου αριθμού και χαμηλές θερμοκρασίες με υψηλές πιέσεις ευνοούν σύνταξη υψηλότερου αριθμού. Η υψηλή σύνταξη είναι σίγουρα περισσότερο οικονομική ως προς τον χώρο. Το αργίλιο αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα (πίνακας 19).

Η δομή των ιοντικών ενώσεων καθορίζεται από τις απαιτήσεις της γεωμετρικής και ηλεκτρικής σταθερότητας. Τα σχετικά μεγέθη των ιόντων καθώς και ο τρόπος που συνδυάζονται πρέπει να έχουν σαν αποτέλεσμα να είναι η δομή περισσότερο ή λιγότερο σταθερή.

Ο Pauling διατύπωσε το εξής κανόνα: «Σε μια σταθερή δομή η συνολική δύναμη των δεσμών σθένους, στην οποία μπορεί να φθάσει ένα ανιόν σε σχέση με όλα τα γειτονικά κατιόντα, είναι ίση με το φορτίο του ανιόντος».

Το φαινόμενο αυτό εκφράζει την τάση κάθε δομής να προσλάβει μια διαμόρφωση ελάχιστης δυναμικής ενέργειας, όπου τα φορτία των ιόντων εξουδετερώνονται, όσο είναι δυνατό περισσότερο, από τα άμεσα γειτονικά τους. Με βάση τα παραπάνω μόνο πολύ σταθερές ενώσεις μπορούν να εμφανίζονται σαν ορυκτά. Λιγότερο σταθερές ή δεν σχηματίζονται στη φύση ή γρήγορα αποσυντίθενται.

Πίνακας 18. Σχέση ιοντικής ακτίνας και αριθμού σύνταξης.  
(Από Mason and Moore, 1982).

Σχέση ακτίνων R κατιόν / R ανιόν	Διάταξη ανιόντων γύρω από τα κατιόντα	Αριθμός σύνταξης Κατιόντος
0,15 – 0,22	τριγωνική διάταξη	3
0,22 – 0,41	τετραεδρική "	4
0,41 – 0,73	οκταεδρική "	6
0,73 – 1	εξαεδρική "	8
1	συμπαγής "	12

Πίνακας 19. Σχέση μεταξύ μεγέθους ιόντος και αριθμού σύνταξης ως προς το οξυγόνο για τα κοινότερα στοιχεία.  
(Από Mason and Moore, 1982).

Ιόν	Ακτίνα (R)	R/RO	Θεωρητικός αριθμός σύνταξης	Παρατηρούμενος αριθμός σύνταξης
Cs <sup>+</sup>	1,67	1,22	12	12
Rb <sup>+</sup>	1,52	1,06	12	8 - 12
K <sup>+</sup>	1,38	0,98	8	8 - 12
Ba <sup>2+</sup>	1,35	0,97	8	8 - 12
Sr <sup>2+</sup>	1,18	0,81	8	8
Na <sup>+</sup>	1,02	0,73	6	6,8
Ca <sup>2+</sup>	1,00	0,71	6	6,8
Mn <sup>2+</sup>	0,83	0,59	6	6
Fe <sup>2+</sup>	0,78	0,55	6	6
Li <sup>+</sup>	0,76	0,53	6	6
Mg <sup>2+</sup>	0,72	0,51	6	6
Ti <sup>4+</sup>	0,65	0,48	6	6
Fe <sup>3+</sup>	0,65	0,46	6	6
V <sup>3+</sup>	0,64	0,46	6	6
Cr <sup>3+</sup>	0,62	0,44	6	6
Al <sup>3+</sup>	0,53	0,38	4	4,6
Si <sup>4+</sup>	0,40	0,29	4	4



## Δομή των πυριτικών ενώσεων.

Σ'όλες τις πυριτικές δομές που μελετήθηκαν μέχρι σήμερα, κάθε άτομο πυριτίου συγκρατεί γύρω του τέσσερα άτομα οξυγόνου. Αυτή η διάταξη χαρακτηρίζεται από πολύ ισχυρούς δεσμούς συγκράτησης των οξυγόνων γύρω από το πυρίτιο. Τα σχηματιζόμενα τετράεδρα (με τα τέσσερα οξυγόνα στις κορυφές) έχουν σχεδόν πάντα σταθερές διαστάσεις και κανονικό σχήμα. Από τους τρόπους με τους οποίους συνδέονται τα τετράεδρα αυτά μεταξύ τους προκύπτουν οι διάφορες μορφές των πυριτικών ενώσεων. Η σχέση μεταξύ Si και O, δηλαδή ο λόγος Si:O ρυθμίζει τις ομάδες των πυριτικών ενώσεων στη φύση. Έτσι προκύπτει η παρακάτω ταξινόμηση:

1. Νησοπυριτικές δομές: Σ' αυτόν τον τύπο τα τετράεδρα πυριτίου-οξυγόνου υπάρχουν σαν αυθυτόστατες μονάδες. Η αναλογία που προκύπτει είναι Si:O = 1:4 και τα υπόλοιπα κατιόντα καταλαμβάνουν τους μεταξύ των ομάδων SiO<sub>4</sub> χώρους. Τυπικό ορυκτό της δομής αυτής είναι ο φορστερίτης, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

2. Σωροπυριτικές και κυκλοπυριτικές δομές: Στους τύπους αυτούς τα τετράεδρα πυριτίου-οξυγόνων συνδέονται μοιραζόμενα ένα κοινό οξυγόνο κάθε δύο τετράεδρα. Αν λοιπόν δύο τετράεδρα συνδέονται μ' αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται η ομάδα Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> που αντιστοιχεί στον πρώτο τύπο δομής, δηλαδή τις σωροπυριτικές ενώσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ορυκτού είναι ο ακερμανίτης, Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Αν όμως περισσότερα από δύο τετράεδρα συνδέονται με τον παραπάνω τρόπο σχηματίζονται ομάδες κλειστών δακτυλίων με σύσταση Si<sub>n</sub>O<sub>3n</sub> (κυκλοπυριτικές ενώσεις). Τυπικά παραδείγματα ορυκτών μ' αυτή τη δομή είναι ο μπενιτοΐτης BaTiSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, ο νεπτονίτης Na<sub>2</sub>FeTiSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> και η βήρυλος Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>.

3. Ινοπυριτικές δομές: Τετράεδρα ενωμένα σε ατέρμονες αλυσίδες. Στην περίπτωση αυτή διακρίνουμε δύο κατηγορίες α) απλές αλυσίδες, όπου Si : O = 1 : 3, χαρακτηριστικές των πυροξένων και β) διπλές αλυσίδες σε θέση κατοπτρικής συμμετρίας που συνδέονται μεταξύ τους στα σημεία των πλησιέστερων κορυφών των τετραέδρων, με αναλογία Si : O = 4 : 11, χαρακτηριστικές των αμφιβόλων.

4. Φυλλοπυριτικές δομές: Σ' αυτόν τον τύπο τρία οξυγόνα κάθε τετραέδρου είναι κοινά με διπλανά τετράεδρα προς σχηματισμό συμπλέγματος με μορφή φύλλου. Δηλαδή έχουμε την περίπτωση των διπλών αλυσίδων της ινοπυριτικής δομής που συνδέονται μεταξύ τους ως προς δύο κατευθύνσεις αντί για μια, σε ατέρμονα συμπλέγματα. Η αναλογία Si : O που προκύπτει από τη σύνδεση αυτή

είναι 2 : 5 και είναι χαρακτηριστική σ' όλους τους μαρμαρυγίες, γλωρίτες και ορυκτά αργίλου.

5. Γεκτοπυριτικές δομές: Σ' αυτόν τον τύπο κάθε τετράεδρο  $\text{SiO}_4$  μοιράζεται όλα του τα οξυγόνα με άλλα τετράεδρα κι έτσι προκύπτει ένα τρισδιάστατο σύμπλεγμα με αναλογία  $\text{Si} : \text{O} = 1 : 2$ . Αυτή η διάταξη παρατηρείται σ' όλες τις μορφές του διοξειδίου του πυριτίου – χαλαζία, τριδυμίτη, χριστοβαλίτη. Στις πυριτικές ενώσεις αυτής της δομής το πυρίτιο είναι δυνατόν εν μέρει να αντικατασταθεί από αργίλιο  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ . Η αντικατάσταση αυτή του  $\text{Si}^{4+}$  από  $\text{Al}^{3+}$  απαιτεί την προσθήκη θετικών ιόντων για να αποκατασταθεί η ηλεκτρική ισορροπία. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της περίπτωσης είναι οι άστριοι και οι ζεόλιθοι.

#### Αντικαταστάσεις ατόμων.

Η εξέλιξη της μεθοδολογίας των χημικών αναλύσεων των ορυκτών απέδειξε ότι πολλά είδη αυτών παρουσιάζουν ποικιλία χημικής σύστασης. Έτσι οι αντικαταστάσεις ενός στοιχείου από άλλο φαίνεται ότι είναι πολύ συχνές. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύτηκε την πρώτη φορά που παρατηρήθηκε σαν περίπτωση «μικτού κρυστάλλου» ή στερεού διαλύματος (solid solution), δηλαδή σαν ομογενής κρύσταλλος αποτελούμενος από μόρια δύο ή περισσότερων ουσιών. Αργότερα η μελέτη του φαινομένου με τη μέθοδο των ακτίνων X αναθεώρησε αυτή την ερμηνεία. Σε μια ιοντική δομή δεν υπάρχουν αυθυπόστατα μόρια και η δομή συνιστά ένα απείρως επεκτεινόμενο τρισδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα. Οποιοδήποτε ιόν στη δομή μπορεί να αντικατασταθεί από άλλο ιόν παρόμοιας ακτίνας χωρίς αυτή η αντικατάσταση να προξενήσει διατάραξη στη δομή. Δηλαδή, όπως σ' ένα τοίχο, μπορούμε να αφαιρέσουμε μερικά κόκκινα τούβλα και να τα αντικαταστήσουμε με κίτρινα ή άλλου χρώματος, αρκεί να έχουν το ίδιο μέγεθος, χωρίς να διαταραχτεί η ισορροπία.

Εφόσον λοιπόν στο περιβάλλον στο οποίο γίνεται η κρυστάλλωση ενός ορυκτού υπάρχουν συνήθως και άλλα ιόντα, μη ουσιώδη για τη δομή του συγκεκριμένου ορυκτού, είναι δυνατόν αυτά τα ιόντα στην περίπτωση που το επιτρέπει η ακτίνα τους να ενσωματωθούν στη δομή του σχηματιζόμενου κρυστάλλου.

Ένα στερεό διάλυμα (ή μικτός κρύσταλλος) μπορεί να οριστεί απλά σαν ένα ομογενές κρυσταλλικό στερεό σώμα με ποικίλουσα σύσταση. Παλιότερα είχε βρεθεί ότι πολλές ισόμορφες ουσίες (δηλ. ουσίες με ανάλογους χημικούς τύπους που παρουσιάζουν παρόμοιες κρυσταλλικές δομές) χαρακτηρίζονται από την ιδιότητα να

σχηματίζουν στερεά διαλύματα. Επικρατούσε τότε η αντίληψη να ταυτίζονται την ισομορφία με το στερεό διάλυμα, παρά τις συχνά παρατηρούμενες ανωμαλίες. Για παράδειγμα, πολλές ισόμορφες ουσίες σχηματίζουν περιορισμένα ή καθόλου στερεά διαλύματα (όπως ο ασβεστίτης και ο σμιθσονίτης), ενώ αντίθετα ενώσεις που δεν είναι ισόμορφες είναι δυνατό να σχηματίζουν στερεά διαλύματα σε μεγάλη έκταση (παράδειγμα η παρουσία σημαντικού ποσού σιδήρου στο σφαλερίτη παρόλο που οι ενώσεις FeS και ZnS έχουν τελείως διαφορετικές κρυσταλλικές δομές). Με βάση τα παραπάνω θα πρέπει να τονιστεί ότι η ισομορφία και το στερεό διάλυμα είναι δύο ξεχωριστές έννοιες, οι οποίες δεν θα πρέπει να μπερδεύονται παρόλο που έχει διαπιστωθεί πολλές φορές ότι ισόμορφες ουσίες είναι δυνατό να βρίσκονται και σε μορφή στερεού διαλύματος (μικτού κρυστάλλου). Πάντως η ισομορφία δεν είναι ούτε απαραίτητη ούτε αναγκαία για το σχηματισμό των στερεών διαλυμάτων.

Στις αντικαταστάσεις ατόμων το σημαντικότερο ρόλο παίζει το μέγεθος αυτών και λιγότερη σημασία έχουν το φορτίο και το σθένος τους δεδομένου ότι η ηλεκτρική εξισορρόπηση επιτυγχάνεται με σύγχρονες αντικαταστάσεις κάπου αλλού μέσα στη δομή. Έτσι για να πάμε από τον αλβίτη ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) στον ανορθίτη ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), το  $\text{Ca}^{2+}$  αντικαθιστά το  $\text{Na}^+$  και η ηλεκτρική ισορροπία επιτυγχάνεται από τη σύγχρονη αντικατάσταση του  $\text{Si}^{4+}$  από το  $\text{Al}^{3+}$ . Τέτοιες αντικαταστάσεις διπλές είναι πολύ συχνές στα πυριτικά ορυκτά. Γενικά όμως, σχεδόν καθόλου αντικαταστάσεις δε γίνονται όταν η διαφορά φορτίου στα ιόντα είναι μεγαλύτερη από τη μονάδα (ακόμη κι όταν δεν υπάρχει διαφορά στο μέγεθος), π.χ. το  $\text{Zr}^{4+}$  δεν αντικαθιστά το  $\text{Mn}^{2+}$ , ούτε το  $\gamma^{3+}$  αντικαθιστά το  $\text{Na}^+$ . Αυτό οφείλεται ως ένα σημείο στη δυσκολία εξισορρόπησης του φορτίου με αντίστοιχες αντικαταστάσεις στο πλέγμα.

Οι αντικαταστάσεις των ατόμων εξαρτώνται και ελέγχονται από τη φύση της δομής, τη συσχέτιση των ιοντικών ακτίνων και τη θερμοκρασία σχηματισμού της ουσίας. Το ότι το είδος της δομής παίζει σημαντικό ρόλο φαίνεται από το ότι ορισμένες δομές όπως του σπινέλλιου και του απατίτη παρουσιάζουν εκτεταμένες αντικαταστάσεις, ενώ άλλες όπως του χαλαζία σχεδόν καθόλου. Πολλές φορές όμως το φαινόμενο οφείλεται και στη μη παρουσία άλλων ιόντων τα οποία λόγω κατάλληλου μεγέθους και φορτίου θα μπορούσαν να συμμετέχουν σε αντικαταστάσεις στη συγκεκριμένη δομή. Επίσης ο δεύτερος παράγοντας που επηρεάζει τις αντικαταστάσεις, δηλαδή το μέγεθος των ιόντων, συντελεί στο ότι δεν πρέπει να διαταραχθεί κατά την αντικατάσταση η ισορροπία στον κρύσταλλο. Από τη μελέτη πολλών μικτών κρυστάλλων βρέθηκε ότι όταν οι διαφορές ακτίνων μεταξύ των αντικαθιστώντων και

αντικαθισταμένων ιόντων δεν είναι μεγαλύτερες από 15%, τότε μπορούμε να έχουμε μεγάλο αριθμό αντικαταστάσεων σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου. Υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν ακόμη περισσότερο το φαινόμενο.

Σαν συνέπεια των ατομικών αντικαταστάσεων είναι ότι πολλά ορυκτά δεν περιέχουν μόνο τα συγκεκριμένα στοιχεία που τα χαρακτηρίζουν, αλλά επίσης και διάφορα άλλα που μπορούν να μουν στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών. Έτσι ο δολομίτης που θεωρητικά είναι μια απλή ένωση του ανθρακικού μαγνησίου και ασβεστίου φαίνεται από τις χημικές αναλύσεις να περιέχει και αξιόλογα ποσοστά σιδήρου και μαγγανίου.

Η έρευνα των κρυσταλλικών δομών μας έδειξε ότι υπάρχουν κι άλλοι δύο τύποι στερεών διαλυμάτων εκτός από αυτόν που οφείλεται στις ατομικές αντικαταστάσεις. Ο ένας τύπος λέγεται «ενδόθετο στερεό διάλυμα» (interstitial solid solution) και κατ'αυτόν τα άτομα δεν αντικαθιστούν άλλα άτομα ή ιόντα στη δομή αλλά προσαρμόζονται σε μεσοδιαστήματα στο πλέγμα. Αυτό ο τύπος είναι πολύ συνηθισμένος στα μέταλλα όπου τα μικρά άτομα υδρογόνου, άνθρακα, βορίου και αζώτου σχηματίζουν «ενδόθετο στερεό διάλυμα». Αν μία ουσία έχει ανοικτή δομή ο τύπος αυτός του στερεού διαλύματος μπορεί να δημιουργηθεί ακόμη και με ιόντα μεγάλου σχετικά μεγέθους. Έτσι ο χριστοβαλίτης, που είναι υψηλής θερμοκρασίας μορφή του  $\text{SiO}_2$ , βρέθηκε να περιέχει σε σημαντικό ποσοστό νάτριο και αργίλιο. Το  $\text{Al}^{3+}$  αντικαθιστά το  $\text{Si}^{4+}$  και το  $\text{Na}^+$  που απαιτείται για να επιτευχθεί η ηλεκτρική ισορροπία καταλαμβάνει μεγάλα ανοίγματα στο πλέγμα του χριστοβαλίτη.

Ο άλλος τύπος στερεού διαλύματος συνδέεται με τα ελαττωματικά πλέγματα, στα οποία μερικά άτομα λείπουν αφήνοντας κενές θέσεις στο πλέγμα. Αυτό ο τύπος ονομάστηκε «στερεό διάλυμα ελλειπών θέσεων» (omission solid solution). Παράδειγμα αποτελεί ο πυροτίνης στον οποίο οι αναλύσεις πάντα δείχνουν περισσότερο θείο απ' ότι αντιστοιχεί στον τύπο  $\text{FeS}$ . Στην πραγματικότητα η περίσσεια του θείου οφείλεται στην απουσία μερικών ατόμων σιδήρου από τις αντίστοιχες θέσεις στο πλέγμα. Έτσι υπάρχει κανονικά έλλειψη Fe και όχι περίσσεια S. Αυτές οι μικροελλείψεις δε διαταράσσουν την ισορροπία στο πλέγμα, όπως π.χ. σ'ένα τοίχο μπορούμε να αφαιρέσουμε εδώ κι εκεί μερικά τούβλα κι ο τοίχος να μη γκρεμιστεί.