

SZAKÁLL SÁNDOR,

## ÁSVÁNY- ÉS KÖZETTAN ALAPJAI

14



A Műszaki Földtudományi Alapszak tananyagainak kifejlesztése a  
TÁMOP 4.1.2-08/1/A-2009-0033 pályázat keretében valósult meg.

## XIV. KRISTÁLYSZERKEZETEK, KRISTÁLYRÁCSOK

### 1. A KRISTÁLYRÁCSOK FŐBB TÍPUSAI

Az atomok, ionok és molekulák fentiekben tárgyalt megszabott elrendeződését egy ásványban **kristályszerkezetnek** nevezzük. A természetben viszonylag ritkák a tisztán ionos vagy kovalens kötéstípusok egy szerkezetben. Tisztán ionos kötés alapvetően akkor fordul elő, ha a résztvevő elemek elektronegativitása nagyon eltérő (például *alkáli fémek* és *halogenidek* kapcsolata). Ezzel szemben tisztán kovalens kötés azonos, vagy nagyon hasonló elektronegativitású elemek (*szén-szén* kapcsolat a *gyémántban*) között létesülhet.

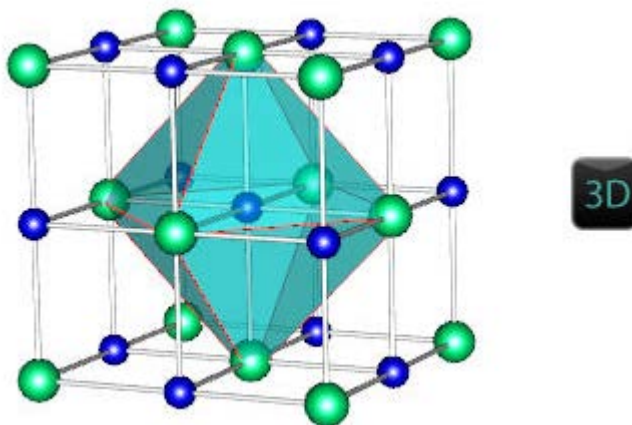
Természetesen sokkal gyakoribbak a tiszta *ionos* és *kovalens* közötti átmeneti jellegű kölcsönhatások. Ha a rácsban alapvetően egyféle kötéstípus érvényesül, akkor **homodezmikus**, ha többféle, akkor **heterodezmikus** rácsnak nevezzük.

A döntően ionos kötések tartalmazókat **izodezmikus**, míg a leginkább kovalens jelleggel rendelkezőket **mezodezmikus** rácsúaknak mondjuk. **Anizodezmikus** viszont a legtöbb szervetlen sav sójának a rácsa, melyekben az összetett anionokon belül a kötés jelentős mértékben kovalens, de az összetett anionok és az ezekhez kapcsolódó kationok közötti kölcsönhatás inkább ionos természetű. Az alábbiakban néhány alaptípust mutatunk be. A későbbiekben az egyes ásványok ismertetésénél a legtöbbször visszatérünk a kémiai kölcsönhatásokra és a rács típusokra, hiszen ezek határozzák meg a fizikai és kémiai tulajdonságokat.

#### Ionos és ionos-kovalens kötések tartalmazó rácsok

**Izodezmikus kristályrácsok** esetén a rácspontokban kationok és anionok foglalnak helyet. A kötés *irányítatlan*. Az ionok elektrosztatikus töltését a legközelebbi ellenkező előjelű töltések kiegyenlítik. *Polarizációmentes állapotban* a koordinációs számot az ionsugarak aránya határozza meg. Polarizáció fellépésével deformáció következik be, az ionok nem tekinthetők gömbszimmetrikusnak, így a sugáriránynak megfelelő szerkezeti típus helyett más szerkezet jön létre. A koordinációs szám 6-os, vagy annál nagyobb. Alaptípusok:

**Kősó-típusú rács** (NaCl típus) elemi cellája lapon centrált köbös, melyben minden  $\text{Na}^+$ -iont 6  $\text{Cl}^-$ -ion és fordítva, minden  $\text{Cl}^-$ -iont 6  $\text{Na}^+$ -ion vesz körül oktaédes koordinációval.

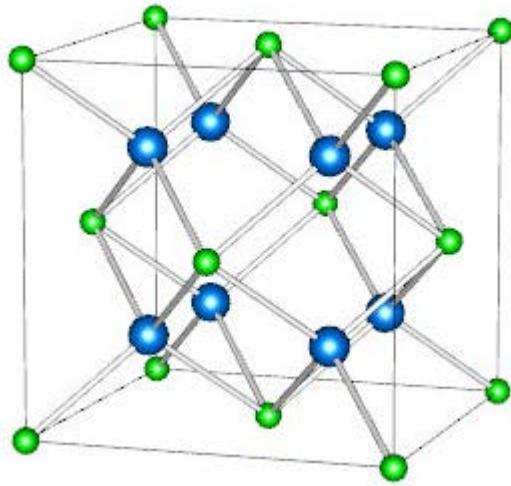


**Halit (kősó) kristályrácsa**

*Kék golyók = Na, zöld golyók = Cl*

A szerkezetnek megfelelően a csoport tagjaira jellemző a kocka szerinti kitűnő hasadás és a hexaéder dominanciája a kristályokon. Sokféle ásvány kristályosodik kősó-típusú ráccsal, például a *galenit* ( $\text{PbS}$ ).

**Fluorit-típusú rács** ( $\text{CaF}_2$ ): elemi cellája lapon centrált köbös, ellentétben a NaCl-ráccsal a  $\text{Ca}^{2+}$  ion 8  $\text{F}^-$  ion által, míg a  $\text{F}^-$  ion 4  $\text{Ca}^{2+}$  által van koordinálva. *Fluorit-típusú* rácsa van például az *uraninitnek* ( $\text{UO}_2$ ).



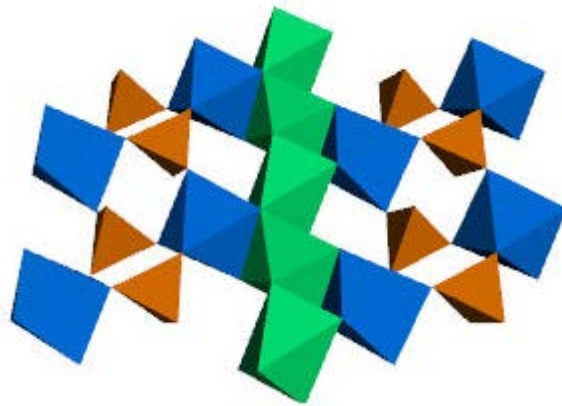
3D

Fluorit kristályrácsa

Zöld golyók = Ca, kék golyók = F

A **mezodezmikus kristályrácsok** legfontosabb képviselői a tetraédes elrendezésű  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  összetett anionokat tartalmazó **szilikátok**. A *szilikát-anionban* a centrális  $\text{Si}^{4+}$  kation polarizáló ereje miatt a kölcsönhatás átmeneti jellegű, ionos és kovalens közötti. A tetraéderek kapcsolódása különböző kationokkal (leginkább K, Na, Ca, Mg és Fe), illetve egymással közvetlenül közös *oxigénekkkel* egyaránt lehetséges.

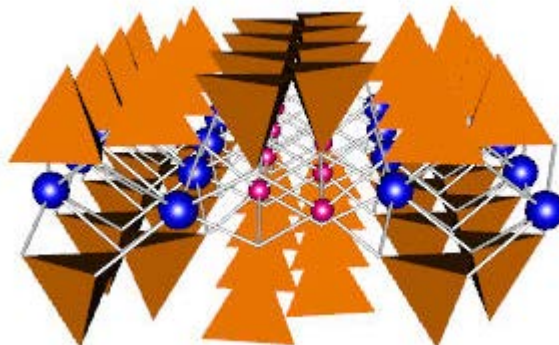
A több mint 1000-féle **szilikátot** éppen az  $\text{SiO}_4$  tetraéderek összekapcsolódási módja alapján csoportosítjuk (erről többet majd a szilikátoknál beszélünk). Felépítésükben az Al-nak kettős szerepe van, szerepelhet a szilikát-tetraéderben a Si-t helyettesítve (ebben az esetben tetraédes koordinációban), de szilikát-tetraédereket is összeköthet (ebben az esetben oktaédes koordinációban).



3D

A forsterit szerkezetének egy szelete koordinációs poliéderekkel ábrázolva

Narancssárga tetraéderek =  $\text{SiO}_4$ , kék és zöld oktaéderek =  $\text{MgO}_6$ .

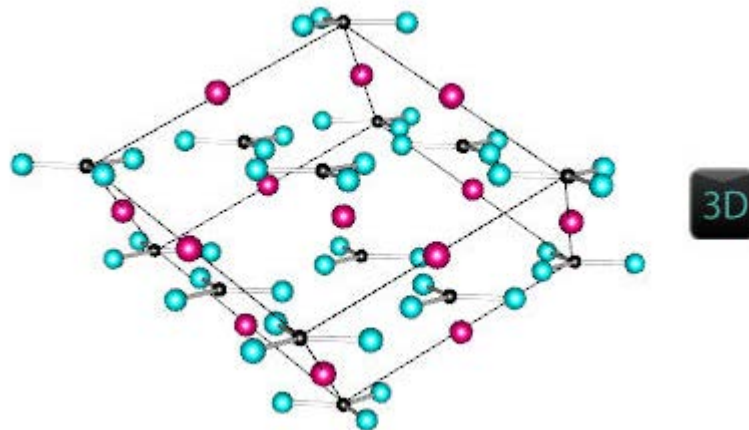


3D

A diopszid kristályrácsa

Narancssárga tetraéderek =  $\text{SiO}_4$ , kék golyók = Ca, ciklámen golyók = Mg. A diopszid rácsában az  $\text{SiO}_4$ -anionok) közvetlen összekapcsolódással láncokat alkotnak

**Anizodezmikus kristályrácsokban** jól elhatárolható csoportokat, összetett anionokat találunk, ezeken belül a kötés sokkal erősebb, mint ennek a rács többi részéhez való kapcsolódása. Az összetett anionon belül a kötés *kovalens* jellegű. Fontos képviselőik a *karbonátok*, *szulfátok*, *foszfátok* és *arzenátok*, melyek rendre az alábbi anionok alapján kapták nevüket:  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{PO}_4)^{3-}$  és  $(\text{AsO}_4)^{3-}$ . A *calcit* (trigonális  $\text{CaCO}_3$ ) rácsa például levezethető a *kőszó* rácsából. Ebben az esetben elemi cellának az  $\{10\bar{1}1\}$  romboéder vehető, ahol a  $\text{Na}^+$  helyére  $\text{Ca}^{2+}$ , míg a  $\text{Cl}^-$  helyére  $(\text{CO}_3)^{2-}$  anionok kerülnek. A síkbeli háromszöges  $(\text{CO}_3)^{2-}$  anionok elhelyezkedése a bázislappal párhuzamos, ugyanígy az *oxigénnel* hatos koordinációt alkotó  $\text{Ca}^{2+}$  kationok elhelyezkedése is, ami a szerkezetnek rétegszerű jelleget ad. Ebből ered a csoport tagjainak nagy kettőstörése, illetve romboéder szerinti kitűnő hasadása.



**Calcit kristályrácsa**

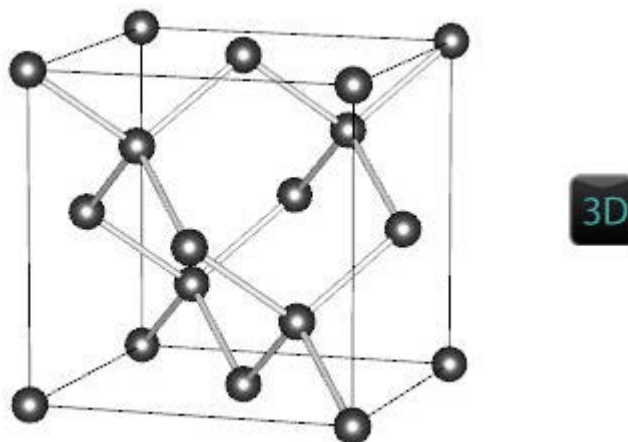
Ciklámen golyók = Ca, fekete golyók = C, világoskék golyók = O.

## Kovalens kötéseket tartalmazó kristályrácsok

### Atomrácsok

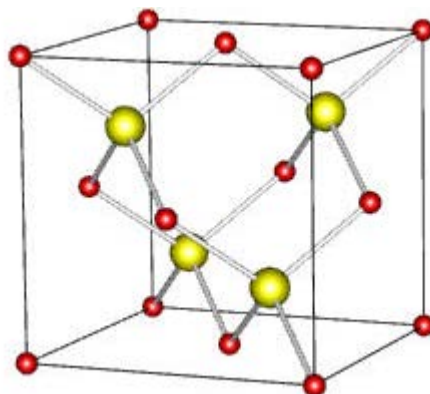
Az atomok közötti kötések döntően *kovalens* jellegűek. Viszonylag alacsony a koordinációs számuk (rendszerint 4-es). A kötés erőssége az *ionos kötéssel* azonos nagyságrendű, azonban a tiszta *kovalens kötés* esetében az elektromos vezetőképesség még olvadék állapotban is zérus.

A *gyémánt* szerkezete különösen erős *kovalens kötéssel*, tetraédes koordinációban épül fel. Tehát minden egyes *szénatomot* négy másik vesz körül tetraédes elrendezésben ábra. Elemi cellája lapon centrált kocka, melynek belsejében még négy, minden második térfoglat közepén egy-egy *szénatom* található.



**A gyémánt kristályrácsa**

A *szfalerit* rácsa a *gyémánt* szerkezetével analóg, olyan módon, hogy a rácsponthoz felét *Zn-atomok*, míg másik felét *S-atomok* foglalják el. A *Zn-atomok* lapon centrált köbös rács szerint rendezettek. A *Zn-atomokat* négy *kénatom* veszi körül tetraédes koordinációban.



3D

A szfalerit kristályrácsa

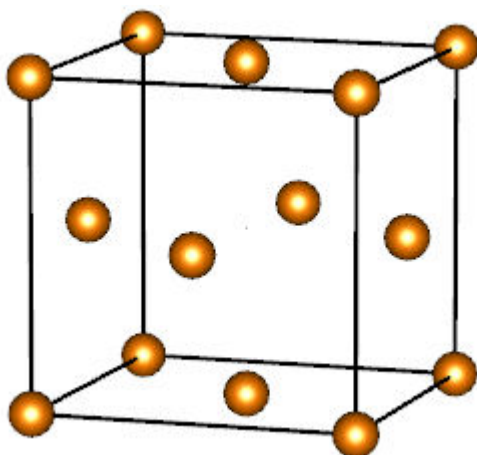
Az atomsíkból összeálló rétegek az [111] irányból nézve ABCABC elrendezéssel helyezkednek el egymás fölött. (A szfalerit polimorfjában, a hexagonális wurtzitban, a [0001] felől nézve, ezzel szemben ABAB sorrendben).

## Fémes kötéseket tartalmazó kristályrácsok

### Fémrácsok

Ezekre a fémes kötés jellemző, vagyis a kollektíve több atomhoz tartozó elektronok többé-kevésbé szabadon helyezkednek el a rácspontokban elhelyezkedő pozitív töltésű atomok között. Ezekkel a szabadon mozgó elektronokkal magyarázható a fémek számos jól hasznosítható tulajdonsága, így a termikus és elektromos vezetőképességük. A kötés irányítatlansága miatt a fémrácsokban nincs sem térbeli, sem számbeli korlátozás a koordinációs számmal kapcsolatban.

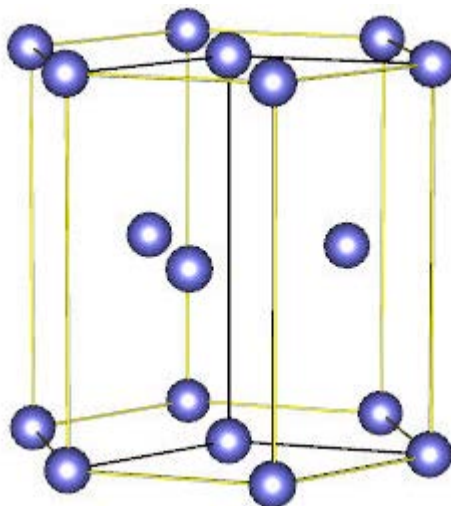
A leggyakoribb rács típusok: köbös lapon centrált (Cu, Ag, Au, Al, Pb), köbös térben centrált (alkálifémek, Fe, W, Cr, Mo), illetve hexagonális legszorosabb illeszkedésű rácsok (Mg, Be, Cd, Zn, Co). A köbös legszorosabb illeszkedésű rácsoknak köszönhetőek e fémek kitűnő mechanikai sajátságai, mint a kiváló nyújthatóság. A réz és rokonságába tartozó fémek a köbös rendszerben kristályosodnak, a legtömöttebb illeszkedésű lapon centrált ráccsal.



3D

A réz legtömöttebb köbös kristályrácsa

Ezzel szemben a cink rokonságába tartozó fémek a legszorosabb illeszkedésű hexagonális rácsszerkezettel rendelkeznek.



3D

Cink legtömöttebb illeszkedésű hexagonális rácsa. Fekete vonal jelöli az elemi cellát

## Van der Waals kötések tartalmazó kristályrácscok

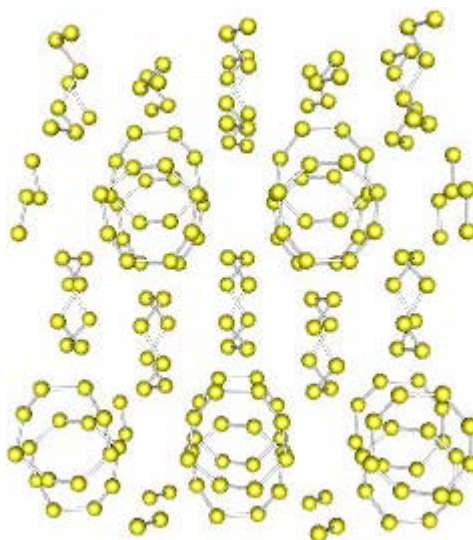
### Molekularácscok

A kristályrácscok tömegpontjai helyén molekulák helyezkednek el. A molekulák atomjait döntően *kovalens kölcsönhatás* tartja össze, míg a molekulák között irányítatlan **van der Waals** kötőerő hat.

A kovalens kötéssel függenek össze az elektromos, optikai és mágneses sajátságok, míg a gyenge van der Waals kölcsönhatással függ össze az ilyen anyagok alacsony **olvadáspontja** és kis **keményisége**.

A molekularácscos anyagok **sűrűsége** kicsi. Ezek csekély térkitöltéséből következik nagy **összenyomhatóságuk** és **hőtágulásuk**. Néhány példa: *terméskén*, szerves ásványok nagy része.

A rombos szimmetriájú *terméskén* elemi cellájában sok *kénatom* (szám szerint 128) található. A szerkezetben nyolc *kénatomból* álló, *kovalens kötéssel* kapcsolódó, gyűrű alakú molekulák sorakoznak csigavonalban (16 db  $S_8$  molekula egy elemi cellában). A nyolcas gyűrű alakú molekulák között viszont gyenge *van der Waals kölcsönhatás* van. Emiatt a *terméskén* kis keménységű és alacsony olvadáspontú anyag.



3D

Kén kristályrácsa a gyűrű alakú  $S_8$ -molekulákkal

## Hidrogén-kötéseket tartalmazó kristályrácscok

Elsősorban vizet vagy hidroxil-csoportot tartalmazó rácscokban ismert gyenge kölcsönhatás. Kis keménység, alacsony olvadáspont jellemzi. Legjobb példája a jég, melynek rácsában a  $H_2O$  molekulák tetraéderes elrendezésben helyezkednek.

## 2. POLIMORFIA ÉS FÁZISÁTALAKULÁSOK

**Eilhard A. Mitscherlich** német kémikus 1821-ben megfigyelte, hogy kémiailag hasonló vegyületek kristályainak merőben különböző alakja lehet.

A **polimorfia** elnevezés ("többféle alakúság") éppen erre a jelenségre utal: ugyanannak a kémiai összetételű ásványnak többféle morfológiája lehet. Ma már tudjuk, hogy a többféle morfológia mögött más és más kristályszerkezet rejtőzik.

Szimmetria szerint tehát többféle kristályrendszerben kristályosodnak, és egymástól különböző kristályszerkezetet építenek föl.

A két- vagy akár többféle kristályszerkezet az ásvány keletkezésekor fennálló különböző fizikai paramétereknek (leginkább a nyomásnak és hőmérsékletnek) a következménye. Éppen ezért a polimorf ásványok tanulmányozásából vissza lehet következtetni a *keletkezés körülményeire*.

A polimorf közetalkotó ásványok vizsgálatának tehát nagy fontossága van a közettanban.

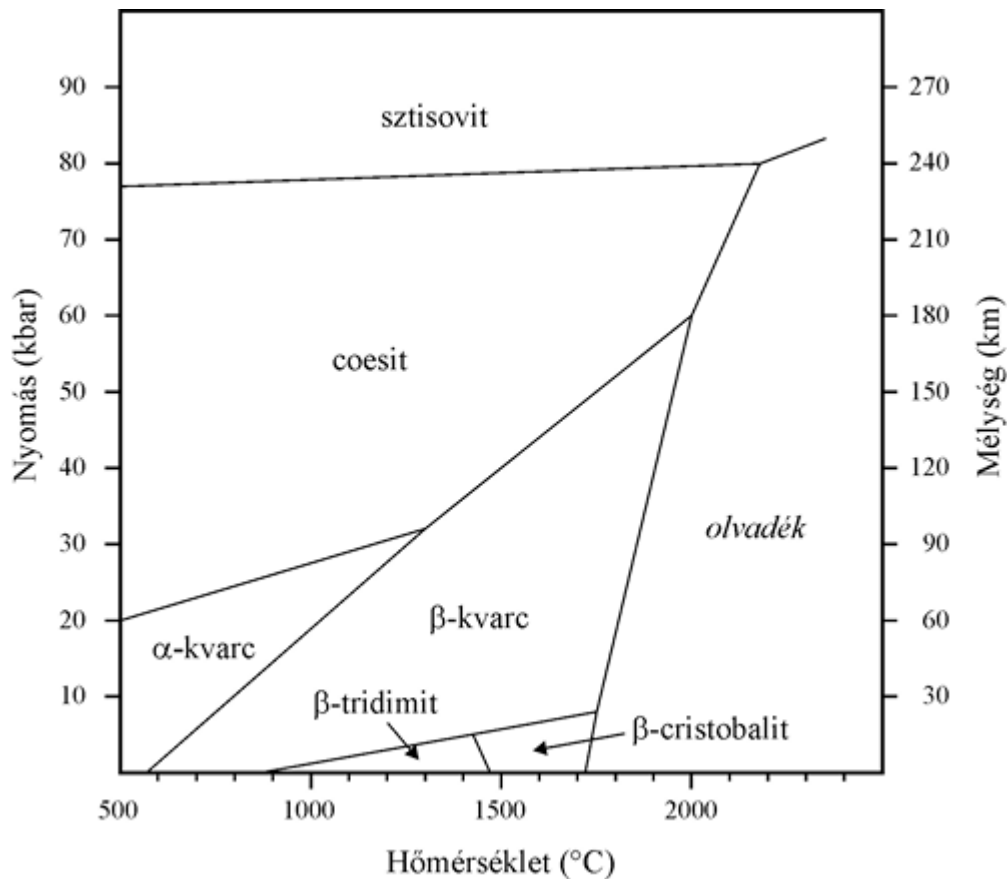
Néhány példa: a *kalcium-karbonát* nagy nyomáson rombos *aragonitként* kristályosodik, míg kis nyomáson főként trigonális *kalcitként*. A *szén* nagy nyomáson *gyémánt*, míg kis nyomáson *grafit* formájában jön létre. Nagyon fontos a  $\text{SiO}_2$  polimorfok ismerete a földtudományok számára, hiszen ezek roppant sokféle közettípusban jelen vannak. Kis nyomáson és alacsony hőmérsékleten trigonális *kvarcként* kristályosodik (ezt nevezzük alacsony hőmérsékletű vagy  $\alpha$ -*kvarcnak*). Magasabb hőmérsékleten *hexagonális kvarc* jön létre (ez a magas hőmérsékletű vagy  $\beta$ -*kvarc*). Még magasabb hőmérsékleten *crystalitként* kristályosodik. Mindezen  $\text{SiO}_2$ -fázisokat az  $\text{SiO}_4$ -tetraéderek különböző szimmetria szerinti hálózata építi föl. De a nagyon magas nyomáson képződött *sztisovit* ásványban már a koordinációs száma is megváltozik a *szilíciumnak*, négy helyett hatos lesz, így oktaédes koordinációban kapcsolódik hozzá hat *oxigén*.

Képlet	Név	Kristályrendszer	Keménység	Sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )
C	gyémánt	köbös	10	3,52
C	grafit	hexagonális	1	2,23
FeS <sub>2</sub>	pirit	köbös	6	5,02
FeS <sub>2</sub>	markazit	rombos	6	4,89
SiO <sub>2</sub>	alsó kvarc	trigonális	7	2,65
SiO <sub>2</sub>	felső kvarc	hexagonális	7	2,53
SiO <sub>2</sub>	tridimit	hexagonális	7	2,20
SiO <sub>2</sub>	crystalit	köbös	7	2,20
SiO <sub>2</sub>	coesit	monoklin	7	3,01
SiO <sub>2</sub>	sztisovit	tetragonális	7	4,30
CaCO <sub>3</sub>	kalcit	trigonális	3	2,71
CaCO <sub>3</sub>	aragonit	rombos	3,5	2,94

*Példák polimorf ásványokra*

### Fázisátalakulások

Fentiekből látható, hogy a fizikai körülmények megváltozása a **fázisok átalakulását** hozza magával. Hiszen adott p/T viszonyok közepette csak egy módosulat lehet stabilis. Az ún. fázisdiagramokból megtudhatjuk, hogy melyik fázis milyen fizikai paraméterek között stabilis. A táblázatból az is látható, hogy más szerkezet más fizikai tulajdonságokat eredményezhet.



SiO<sub>2</sub> ásványok hőmérséklet-nyomás fázisdiagramja

Éppen a fázisdiagramok ismeretében tudunk visszakövetkeztetni a képződéskor fennállt viszonyokra.

A fázisátalakulások során a sokkal nagyobb nyomás hatására tömöttebb szerkezet jön létre (*kvarc* és *stishovit*, illetve *grafit* és *gyémánt* esete). A sokkal magasabb képződési hőmérséklet hatására a szerkezet rendezetlenebbé válhat (*mikroklin* és *szanidin*, illetve *gyémánt* és *grafit* esete). A fázisátalakulások során a két fázis szerkezete között lehetnek kis különbségek (*α-kvarc* és *β-kvarc* esete), illetve lehetnek nagy különbségek (*grafit* és *gyémánt* esete) egyaránt.

### 3. KRISTÁLYHIBÁK

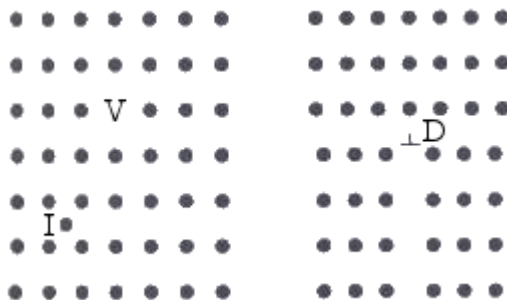
A kristályrácsban ideális esetben, – mint korábban említettük – az atomok, ionok és molekulák szigorú rendben helyezkednek el. A valóságban a legtöbb kristályban ez nincs így, hanem **kristályhibákat** (*rácshibákat*) tapasztalhatunk.

A **ponthibák** egyedi hibák, lehetnek hiányzó atomok (*vakanciák*), vagy ezzel ellentétben rácsközi atomok, melyek a rácsban többletként helyezkednek el.

A **vonalhíbak** (*diszlokációk*) mentén a rács megtörik és elmozdul az ideális helyzethez képest.

**Síkbeli hibák** esetén egész atomsíkok mozdulhatnak el bizonyos külső behatásra.





Ponthibák és diszlokáció sematikus ábrázolása kristályrácsban

A kristályhibák tanulmányozásával a kristályt ért külső hatásokra lehet visszakövetkeztetni, ezért az ilyen vizsgálatok nagy jelentőségűek a földtudományokban. A kristályhibák kicsinységük miatt leginkább elektronmikroszkópos technikákkal (például *transzmissziós elektronmikroszkópia*) tanulmányozhatók részleteiben.

#### 4. PSZEUDOMORFÓZA

Fentiekben láttuk, hogy bizonyos ásványok a külső körülmények – főleg a hőmérséklet és nyomás – megváltozásával oly módon alakulnak át más kristályszerkezetű fázissá, hogy közben a kémiai összetételük nem változik (ún. *izokémikus folyamat*).

Lehetnek viszont olyan folyamatok is, amikor az ásványok olyan átalakuláson mennek keresztül, hogy közben a kémiai összetételük is megváltozik. Egy más kémiai összetételű ásvány keletkezik oly módon, hogy az eredeti ásvány alakja (morfológiája) megmarad. Azt az ásványt, mely egy korábbi ásvány alakjában jelenik meg az átalakulás után, **pszeudomorfózának** ("álarak") nevezzük.

Az alakból sokszor vissza lehet következtetni az eredeti ásványra. Esetenként a kémiai átalakulás minden fokozata megfigyelhető egy adott ásványban, a csak kezdődő átalakulástól a teljes átalakulásig.

A **pszeudomorfózák** egyik csoportosítása *kémiai alapú*:

Létrejöhetnek anyagvesztéssel:

- **redukcióval**: *anglesit* ( $\text{PbSO}_4$ ) után *galenit* ( $\text{PbS}$ ).
- **vízvesztéssel**: *goethit* ( $\text{FeOOH}$ ) után *hematit* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Anyagfelvétellel:

- **oxidációval**: *galenit* ( $\text{PbS}$ ) után *anglesit* ( $\text{PbSO}_4$ ), *pirit* ( $\text{FeS}_2$ ) után *goethit* ( $\text{FeOOH}$ ).
- **hidrolízissel**: *kaolinit* -  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  - *ortoklász* ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) után, *kaolinit leucit* után.



*Goethit megőrizte a pirit hexaéderes kristályalakját, bizonyítva, hogy annak átalakulásából keletkezett*



*Kaolinit megőrizte az ortoklász kristályalakját, bizonyítva, hogy annak átalakulásából keletkezett*

- **vízfelvétellel:** *anhidrit* ( $\text{CaSO}_4$ ) után *gipsz* ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); *hematit* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) után *goethit* ( $\text{FeOOH}$ )
- **karbonátképződéssel:** *kuprit* ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) után *malachit* -  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ , *galenit* ( $\text{PbS}$ ) után *cerusszit* ( $\text{PbCO}_3$ ).



*Malachit megőrizte a kuprit oktaéderecs kristályalakját, bizonyítva, hogy annak átalakulásából keletkezett*

A fenti esetekben közvetlen kémiai kapcsolat van az eredeti és az új ásvány között. Ellenkező esetben **kiszorítási pszeudomorfózákról** beszélünk. Ebben az esetben az eredeti ásvány anyaga teljesen eltávozik, de oly módon, hogy formájának a negatívja (lenyomata) megmarad, és ezt tölti ki az új ásvány. Néhány példa: *kalcit után kvarc, fluorit után kvarc, kőszó után gipsz, vagy kvarc után talk.*



*Talk megőrizte a kvarc kristályalakját, bizonyítva, hogy annak a helyét tölti ki*

A kiszorítási pszeudomorfózáknak képződése nagyméretben átvezet bennünket a **metaszomatikus (kiszorításos) folyamatok** irányába.

Végül még két rokon jelenségről: ha az újabb ásvány vékony kérget képez egy korábbi ásványon, perimorfóza (burkoló pszeudomorfóza) jön létre. Ha az eredeti és az új képződmény kémiai összetétele azonos, tehát egy polimorf módosulat-változás történt, paramorfózáról beszélünk. Leggyakoribb az aragonit utáni kalcit paramorfóza.

## 5. FELADATOK

1. Mit nevezünk polimorfianak?

**Megoldás:** ha azonos kémiai összetételű anyag két- vagy többféle kristályszerkezettel jelenik meg. Emiatt a külső megjelenése, morfológiája is többféle lesz.

2. Milyen okok játszanak szerepet abban, hogy ugyanaz a kémiai összetételű anyag többféle szerkezeti típusban is megjelenhet?

**Megoldás:** elsősorban a hőmérséklet- és nyomásviszonyok különbözősége okozza a többféle szerkezeti típust. A nagyobb nyomás például tömöttebb rácstípust eredményez.

3. Mondjon néhány példát polimorf ásványokra!

**Megoldás:** pirit-markazit, kalcit-aragonit, kvarc-tridimit-cristobalit-sztisovit.

4. Mit mutatnak meg a fázisdiagramok?

**Megoldás:** általában a hőmérséklet-nyomás függvényében megmutatják azokat a tartományokat, ahol egy-egy fázis stabilis. Ebből vissza tudunk következtetni a képződés körülményeire.

5. Melyek a kristályrács hibák legfontosabb típusai?

**Megoldás:** ponthibák lehetnek hiányzó atomok (vakanciák), vagy ezzel ellentétben rácsközi atomok, melyek a rácsban többletként jelentkeznek. A vonalhibák (diszlokációk) mentén a rács megtörik, elmozdul az ideálshoz képest. Síkbeli hibák esetén egész atomsíkok mozdulhatnak el.

6. Mit nevezünk pszeudomorfózáknak?

**Megoldás:** amikor az ásványok olyan átalakuláson mennek keresztül, hogy olyan módon változik meg a kémiai összetételük, és keletkezik egy új ásvány, hogy mindeközben az eredeti ásvány alakja (morfológiája) megmarad. Az új ásvány tehát az eredeti ásvány alakjában (álalakban) jelenik meg.

## 6. IZOMORFIA ÉS SZILÁRD OLDATOK

### Az izomorfia jelensége

**Eilhard A. Mitscherlich** német kémikus 1821-ben megfigyelte, hogy különböző kémiai összetételű vegyületek hasonló morfológiával jelenhetnek meg, és ezt a jelenséget elnevezte **izomorfianak** ("azonos alakúság").

Ma már tudjuk, hogy a hasonló alak oka a *kristályszerkezeti hasonlóság* (a térrács hasonlósága). Így ma az **izostruktúra** elnevezést is használják erre a jelenségre ("kristályszerkezeti hasonlóság").

Ugyanakkor azt is megfigyelték, hogy a rokon szerkezetű ásványokban a hasonló szerkezeti pozíciókban lévő atomok, ionok más (elsősorban hasonló méretű) atomokkal, ionokkal cserélhetők ki. Ezt a jelenséget nevezzük szilárd oldatnak vagy elegykristálynak.

Ennek megfelelően ma az izomorfia fogalma két részből áll, egyrészt *kristályszerkezeti hasonlósággal* (izostruktúra), másrészt *szilárd oldatokkal* kapcsolatos fogalom.

Azok a kristályok, amelyekben az atomok, ionok, molekulák hasonló elrendezésben helyezkednek el, hasonló szerkezeti típusba sorolhatók. A *kősó* (NaCl) és rokon ásványaiban például az azonos számú kation és anion oktaéderes koordinációban kapcsolódik egymáshoz. Ezek tehát szerkezetileg rokonok, ezért morfológiai szempontból hasonló megjelenésűek. Sőt, bizonyos fizikai tulajdonságaikban (például kocka szerint kitűnő hasadás) is nagy hasonlóságot mutatnak. Kémiai szempontból viszont jelentősen különbözhetnek, ha a kémiai komponenseik különbözőek. *Kősó*-típusú rácsa lehet például nemcsak a *halogenideknek*, de *szulfidoknak* (galenit - PbS) vagy *oxidoknak* (periklász - MgO) egyaránt.

Az ásványok között roppant sok példát ismerünk *izomorfíára* (izomorf rokonságra). Később látni fogjuk, hogy ezt a jelenséget a csoportosításukra is sokszor felhasználjuk, hiszen az izomorf rokonságban lévő ásványokat külön csoportokba soroljuk. Jó példa a vízmentes *karbonátok* esete, melyekben egy trigonális és egy rombos sorozat tagjai nagy fontosságúak a földtudományokban.

Képlet	Név	Kation méret (Å)	Sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )
CaCO <sub>3</sub>	aragonit	1,18	2,94
SrCO <sub>3</sub>	strontianit	1,45	3,78
PbCO <sub>3</sub>	cerusszit	1,49	6,58
CaCO <sub>3</sub>	kalcit	1,0	2,71
MnCO <sub>3</sub>	rodokrozit	0,82	3,60
FeCO <sub>3</sub>	sziderit	0,77	3,96
MgCO <sub>3</sub>	magnezit	0,72	3,10

*Ásványok a rombos aragonit és a trigonális kalcit rokonságában*

A *kalcit* izomorf rokonságába tartozó ásványoknál a *karbonát* anionhoz két vegyértékű, 1 Å-nél kisebb átmérőjű kation kapcsolódik. Ezek az ásványok legtöbbször romboéderes termetűek és a *kalcittal* analóg szerkezetűek. Ha a kation átmérője nagyobb, mint 1 Å, az *aragonit* rokonságába tartozó rombos szimmetriájú csoportot alkotnak. Mivel a csoportokon belül azonos a rácsfelépítés, a sűrűséget a kation tömege határozza meg.

### Szilárd oldatok (elegykristályok)

Annak a sok variációnak, ami az ásványok végtelen sokféleségét nyújtja számunkra, – mely szerint szinte nincs két azonos kémiai sajátságokkal rendelkező ásvány, – alapja az **elemhelyettesítés**.

Az elemhelyettesítés a kristályrács különböző pozícióiban megy végbe. Azt a jelenséget, amikor a kristályrács bizonyos pontjait kettő, vagy akár többféle atom, ion is elfoglalhatja, **szilárd oldatnak** vagy **elegykristálynak** nevezzük. Tehát a különböző atomi helyek váltakozó arányban lehetnek elfoglalva két, vagy többféle különböző kémiai elemmel.

Fontos azonban megjegyezni, hogy ilyen elemhelyettesítések – különösen nagyobb mértékben, amikor korlátlanul történhet a helyettesítés – csak hasonló szerkezetű (izomorf kapcsolatban lévő) ásványok között fordulhatnak elő.

Tehát a két ásványnak azonos szerkezeti típusúnak kell lennie, ekkor beszélünk izomorf elegyedésről (vagy izomorf helyettesítésről).

Minél inkább különböző szerkezeti típusokról van szó, a helyettesítés mértéke annál kisebb (részleges helyettesítés). Nagy a jelentősége az elemhelyettesítésnek olyan ritka elemek dúsulásaiban, melyek általában nem, vagy csak igen ritkán találhatók meg önálló ásványok fő alkotójaként. Ilyen a *hafniumnak* jelenléte a *cirkónium*, *kadmiumnak* a *cink*, *galliumnak* az *aluminium* helyettesítőjeként. A továbbiakban áttekintjük az elemhelyettesítés legfontosabb típusait.

### *A szilárd oldatok (elegykristályok) képződésének főbb típusai*

Mi szükséges ahhoz, hogy szilárd oldatok jöjjenek létre egy kristályszerkezetben?

1. **Hasonló méretű atomok**, egyszerű és összetett ionok, melyek helyettesíthetik egymást. Széles helyettesítési lehetőségre van mód, ha a méretek közötti különbség nem több mint 10-15%. Ha 15-30% közötti a méretkülönbség, akkor már csak limitált a helyettesítés, ha 30-40% fölötti, akkor csaknem lehetetlen.
2. **Az ionok töltésének jelentősége**: egyszerű a helyettesítés, ha azonos a töltésük ( $\text{Fe}^{2+}$  helyettesít  $\text{Mg}^{2+}$ -t), illetve kapcsolt, ha nem azonos a töltésük ( $\text{Ca}^{2+}$  helyettesít  $\text{Na}^{+}$ -t).
3. **A hőmérséklet szerepe**, melynél a helyettesítés történik. Egy adott kristályszerkezetben sokkal nagyobb a helyettesítés lehetősége magas, mint alacsony hőmérsékleten. A *szfalerit* (kübös  $\text{ZnS}$ ) magas hőmérsékleten mindig sokkal több *cinket* helyettesítő *vasat* tartalmaz (ami egyre sötétebb színében is kifejezésre jut).





Világostól a legsötétebb színekben megjelenő szfalerit; sötétedő színe egyre magasabb vastartalmat jelez

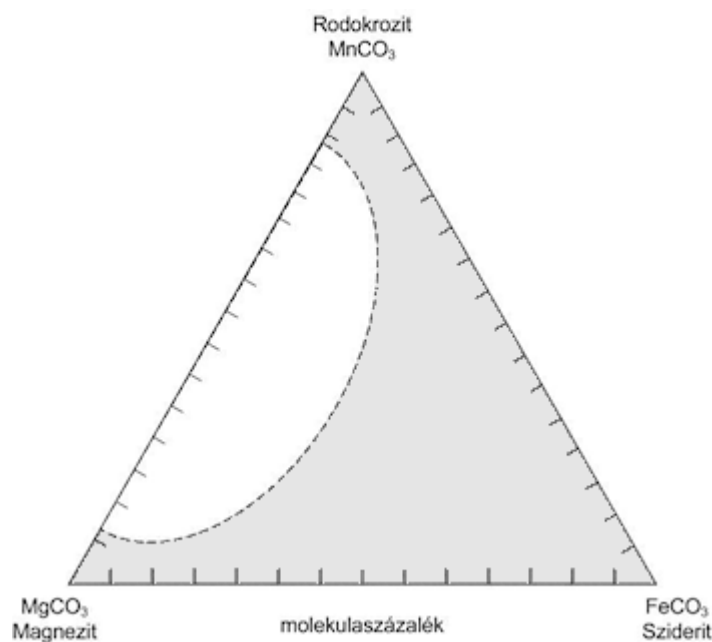
**Egyszerű helyettesítés:**  $A^+X^- \leftrightarrow A^+B^+X^-$

A helyettesítő kation (vagy anion) ugyanolyan töltésű. Az A+ kationt a B+ kation helyettesíti.

Fontos példa az **olivin-csoport**. Ezek kétkomponensű szilárd oldatok (két elem helyettesíti egymást). A két kation (Fe-Mg) hasonló mérete folytán **korlátlan a helyettesítés** (az elegyedés), melynek két végpontján található a két **végtag**. A rombos szimmetriájú olivin-csoportnál a két végtag az  $Fe_2(SiO_4)$  ideális kémiai képletű *fayalit* és a  $Mg_2(SiO_4)$  ideális kémiai képletű *forsterit*.

Egyszerű helyettesítés történik az izomorf kapcsolatban álló kalcit-rokon ásványoknál is. A két vegyértékű Mn-Fe hasonló ionmérete folytán korlátlanul helyettesítheti egymást. Így az  $MnCO_3$  ideális kémiai képletű *rodokrozit* és a  $FeCO_3$  ideális kémiai képletű *sziderit* esetén bármilyen arányú elegykristályok előfordulhatnak a természetben.

Az ilyen elegyedési viszonyokat olyan háromszögdiagramokban szokták ábrázolni, ahol a sötét (vagy színes) terület jelzi az **elegyedési tartományokat**, míg a fehéren hagyott terület az ún. **elegyedési hézag tartománya** (más szóval ebbe a tartományba eső kémiai összetételt még nem mutattak ki).



Ezzel szemben, ha a helyettesítő elemek méretében nagyobb különbség van (például Fe-Zn), csak **korlátozott helyettesítés** lehetséges, például a *szfalerit* esetében, melynek ideális kémiai képlete ZnS, de sokszor tartalmazhat akár 15-20 tömeg% mennyiségben vasat.

**Kapcsolt helyettesítés:**  $A^{2+}X^{2-} \text{ ----- } 2A^{2+} \oplus B^{3+} C^{+} \text{ ----- } B^{3+}C^{+}X^{2-}_2$

Ha az egymást helyettesítő atomok, ionok, ioncsoportok töltése nem egyezik meg. Így a töltésegyensúly miatt ehhez a helyettesítéshez további helyettesítésnek kell kapcsolódnia.

Klasszikus példa: a fontos kőzetalkotó **földpátok**, a *plagioklász-sor* esetén a két végtag – *albit*  $Na(AlSi_3O_8)$  és *anortit*  $Ca(Al_2Si_2O_8)$  – közötti elegedés, hiszen ebben az esetben az egy vegyértékű Na-t két vegyértékű Ca helyettesíti. A töltéskülönbség miatt amilyen mértékben a  $Na^+$  helyettesíti a  $Ca^{2+}$ -ot, olyan mértékben helyettesíti a  $Si^{4+}$  az  $Al^{3+}$ -ot.

## 7. FELADATOK

<b>Megoldások:</b>	láthatók	nem láthatók
--------------------	----------	--------------

1. Mit nevezünk izomorfiának?

**Megoldás:** ha különböző kémiai összetételű ásványok hasonló morfológiával jelennek meg. Ennek oka a kristályszerkezeti hasonlóság, ezért ma inkább izostruktúráról beszélünk.

2. Soroljon föl néhány fontos példát az izomorfiára!

**Megoldás:** a köbös kőszó, a trigonális kalcit és a rombos aragonit izomorf rokonsága. Az izomorf kapcsolatban lévő ásványokat csoportokba sorolják (izomorf soroknak is nevezik őket).

3. Mit nevezünk szilárd oldatoknak vagy elegykristályoknak?

**Megoldás:** amikor a kristályrácsban a különböző atomi helyek változó arányban lehetnek elfoglalva két, vagy többféle különböző kémiai elemmel.

4. Milyen tényezők játszanak fontos szerepet a szilárd oldatok létrejöttében?

**Megoldás:** hasonló atom- vagy ionméret, hasonló iontöltés, minél magasabb hőmérséklet.

5. Mit nevezünk korlátozott és korlátlan helyettesítésnek?

**Megoldás:** korlátozott, ha a helyettesítésnek vannak korlátai (például méretbeli különbségek miatt), korlátlan, ha a helyettesítés minden arányban megtörténhet.

6. Mit nevezünk egyszerű és kapcsolt helyettesítésnek?

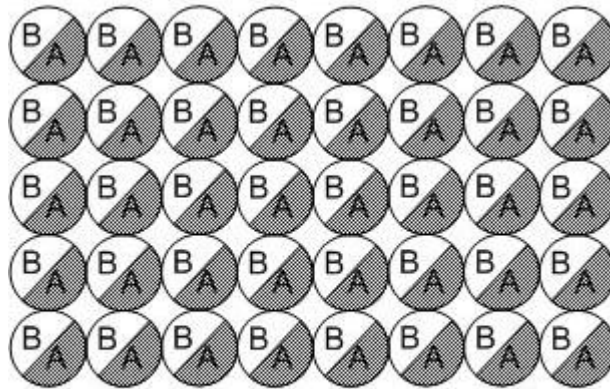
**Megoldás:** egyszerű helyettesítéskor ugyanolyan a helyettesítő és helyettesített ion töltése. Kapcsolt helyettesítés esetén ezek töltése különbözik, ezért a töltésegyensúly miatt ehhez egy másik helyettesítésnek is kapcsolódnia kell.



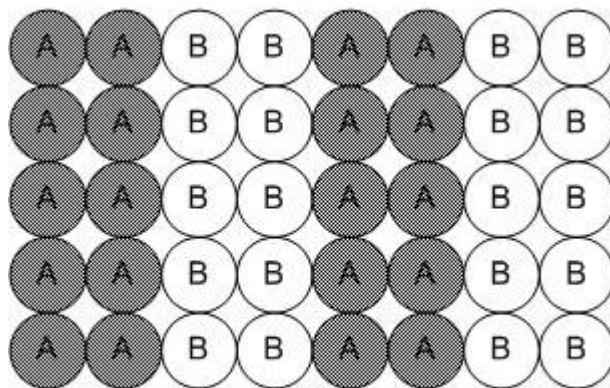
## 8. SZÉTELEGYEDÉS

Korábban említettük, hogy magas hőmérsékleten nagyobb a helyettesítés lehetősége, különösen olyan atomok, ionok esetén, melyek méretei eléggé különböznek egymástól (ilyen a nátrium és kálium). Ha ugyanez az anyag alacsonyabb hőmérsékletre kerül, az addig homogén szilárd oldat szétválék kettő, vagy akár több fázisra, ezt nevezzük **szételegyedés**nek.

Ez azt is jelenti, hogy a szételegyedés ellenére a teljes kémiai összetételben nem lesz lényeges változás.



(a)

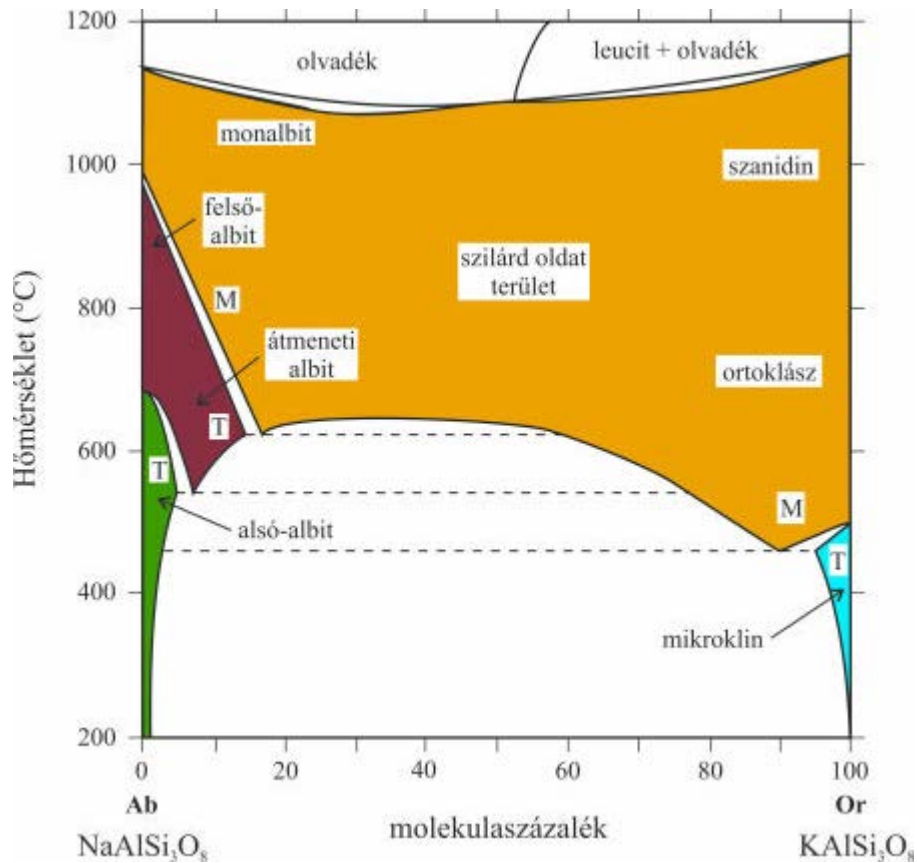


(b)

**A szételegyedés jelensége sematikus rajzon**  
(a) magas hőmérséklet; (b) alacsonyabb hőmérséklet;

A szételegyedés roppant fontos jelenség sokféle gyakori kőzetalkotónál, például **földpátok**, **amfibolok**, **spinellek** esetén.

Az alkáli földpátoknál magas hőmérsékleten az eltérő ionátmérőjű Na és K egy fázisban van jelen (szanidin esete). Tehát magas hőmérsékleten szilárd oldatot képeznek. Mintegy 400 °C alatti hőmérsékleten azonban az egy fázisból két fázis jön létre, hiszen szételegyedék egy Na-gazdag, illetve egy K-gazdag földpáttá. A szételegyedés mikroszkopikus tanulmányozásával nagyban rekonstruálni lehet a magmás folyamatokat.



Földpátok szételegyedésének diagramja a hőmérséklet függvényében

Vissza lehet következtetni a képződési körülményekre, így ezeknek a vizsgálatoknak a közettanban igen nagy a jelentősége.

A szételegyedés folyamata tulajdonképpen atomi méretekben végbemenő **diffúzió**. A diffúziós folyamatokban a szételegyedett fázisok (két vagy több ásvány) alacsonyabb energiaszintet képviselnek, mint az eredeti fázis.

## 9. ZÁRVÁNYOK

Azokat a gáz, folyékony vagy szilárd halmazállapotú idegen anyagokat, melyeket egy kristály növekedése közben magába zárt, **zárványoknak** nevezzük.



*Folyadék- és gázzárvány kvarckristályban*



*Kék rézkarbonát tűs halmazai fehér kalcitkristályban*



*Finom eloszlású szulfid színezi feketére egy barit-példány fele részét*

Ezek természetesen nem azonosak a fentiekben említett szételegyedés során létrejött fázisokkal.

A zárványok – mivel a kristály növekedése pillanatában kerültek jelenlegi helyzetükbe – értékes információkat adhatnak a képződés fizikai-kémiai paramétereire.

Vizsgálatokkal például meg lehet állapítani a kristály növekedésekor fennállt hőmérséklet- és nyomásviszonyokat. A zárványok jelentős mértékben megváltoztathatják az ásványok *színét* és *fényét*. Különösen figyelemre méltó hatást mutatnak ilyen szempontból a *színtelen ásványok*.

Ma már szinte egy tudományág épült a kristályokban található zárványok tanulmányozására. Nem véletlenül, hiszen ennek során meg lehet állapítani, hogy a zárványok milyen fizikai-kémiai környezetben keletkeztek (hőmérséklet, nyomás, anyagoldat kémiai összetétele, stb.). Nagy jelentősége van a zárványok tanulmányozásának a drágakövek vizsgálatánál. Ezáltal megkülönböztethetők egymástól például a természetes és mesterséges drágakövek. Sokszor pedig éppen a zárványok jelenléte révén válik drágakővé egy ásvány. Hiszen jelenlétükkel az egyébként színtelen vagy fehér ásványok a legkülönbözőbb színekben és fényekben pompázhatnak.



*Klorit-zárványok zónákban történő elhelyezkedése kvarckristályban*



*Fekete turmalin tűs kristályai színtelen kvarcban*

## 10. AZ ÁSVÁNYOK KÉMIAI KÉPLETE

Az ásvány definíciójában a kristályszerkezeti megszabottság mellett az is benne van, hogy határozott kémiai összetétellel jellemezhetők.

A kémiai összetétel megállapítása kvantitatív (mennyiségi) kémiai elemzéssel történik.

Ebből kiderül, hogy milyen elemek, milyen arányban vesznek részt az ásvány felépítésében. A kémiai elemzéssel az ásványban lévő kémiai elemeket **tömegszázalékban** adják meg, és ebből kell atomarányokat számítani. A kalcit (trigonális kalcium-karbonát) esetében például a kémiai komponensek a *kalcium*, a *szén* és az *oxigén*. Ebben 1 atom kalciumhoz 1 atom *szén* és 3 atom *oxigén* tartozik. Ebből az arányból a *kalcit* kémiai képlete:  $\text{CaCO}_3$ .

Természetesen ideális esetben, hiszen korábban már említettük, hogy a természetben szinte soha nem találunk ideális kémiai összetételű ásványokat. Az ásványok nagy része széles variációját mutatja az összetétel megváltozásának.

Részben ez a végtelen kémiai változatosság az oka az ásványok különlegességének, egyediségének.

## 11. FELADATOK

<b>Megoldások:</b> láthatók      nem láthatók
---

1. Mit nevezünk szételegyedésnek?

**Megoldás:** ha méreteiben eléggé különböző atomok/ionok magas hőmérsékleten homogén szilárd oldatot alkotnak, de alacsonyabb hőmérsékleten két- vagy többféle fázisra válnak szét, a folyamat neve szételegyedés.

2. Mondjon példát szételegyedésre?

**Megoldás:** a nátrium és kálium magas hőmérsékleten egy fázisban van az alkáli földpátoznál, de alacsony hőmérsékleten több fázisra esik szét, lesz egy nátrium- és lesz egy kálium-domináns fázis.

3. Mit nevezünk zárványoknak?

**Megoldás:** azok a gáz, folyékony vagy szilárd halmazállapotú idegen anyagok, melyeket egy kristály növekedése közben magába zárt.

4. Mondjon két példát a zárvány-vizsgálatok jelentőségére!

**Megoldás:** a kristály képződési körülményeinek megállapítása, valódi és szintetikus drágakövek megkülönböztetése.

5. Hogyan állapítjuk meg egy ásvány kémiai képletét?

**Megoldás:** először mennyiségi kémiai elemzést végzünk, aztán atomarányokat számolunk. Ebből számítható ki a kémiai képlet. Tanulmányaink során ideális kémiai összetételből kiinduló kémiai képleteket használunk.