

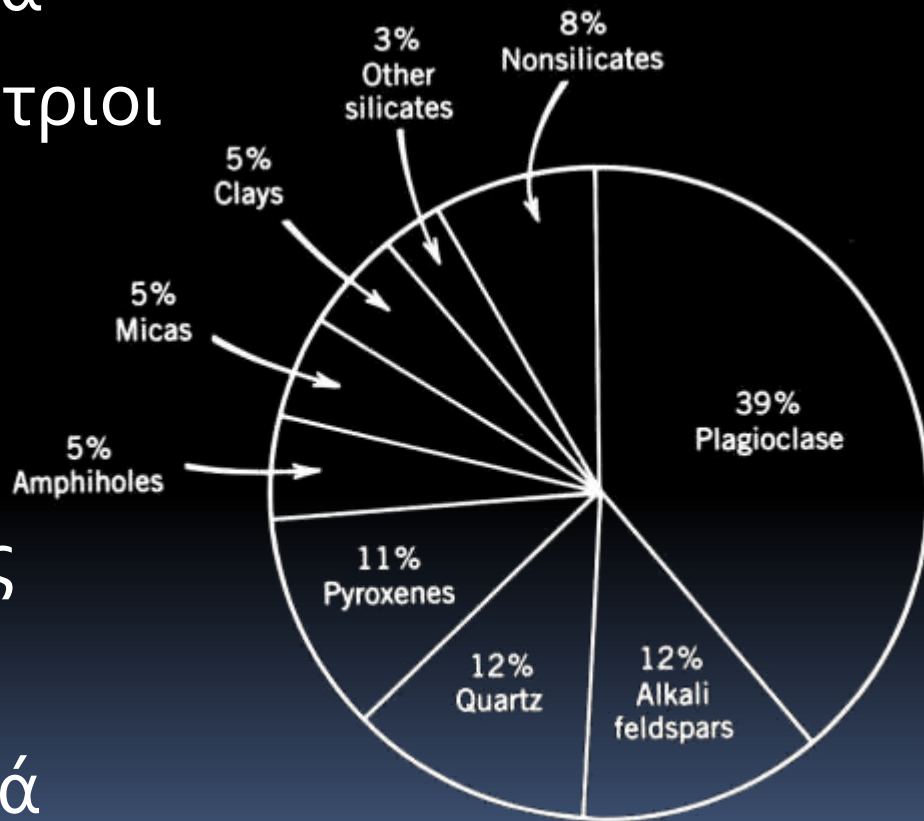
Ηλίας Χατζηθεοδωρίδης, Απρίλιος 2007

ΠΥΡΙΤΙΚΆ ΟΡΥΚΤΆ



92% των ορυκτών του φλοιού της γης είναι πυριτικά

- 39% Πλαγιόκλαστα
- 12% Αλκαλικοί άστριοι
- 12% Χαλαζίας
- 11% Πυρόξενοι
- 5% Αμφίβολοι
- 5% Μαρμαρυγίες
- 5% Αργιλικά
- 3% Άλλα πυριτικά
- **8% Μη-πυριτικά**



Συνήθη χημικά στοιχεία των πυριτικών

- 62.5% O (οξυγόνο)
- 21.2% Si (πυρίτιο)
- 6.5% Al (Αλουμίνιο)
- Τα υπόλοιπα είναι Fe, Mg, Ca, Na, K

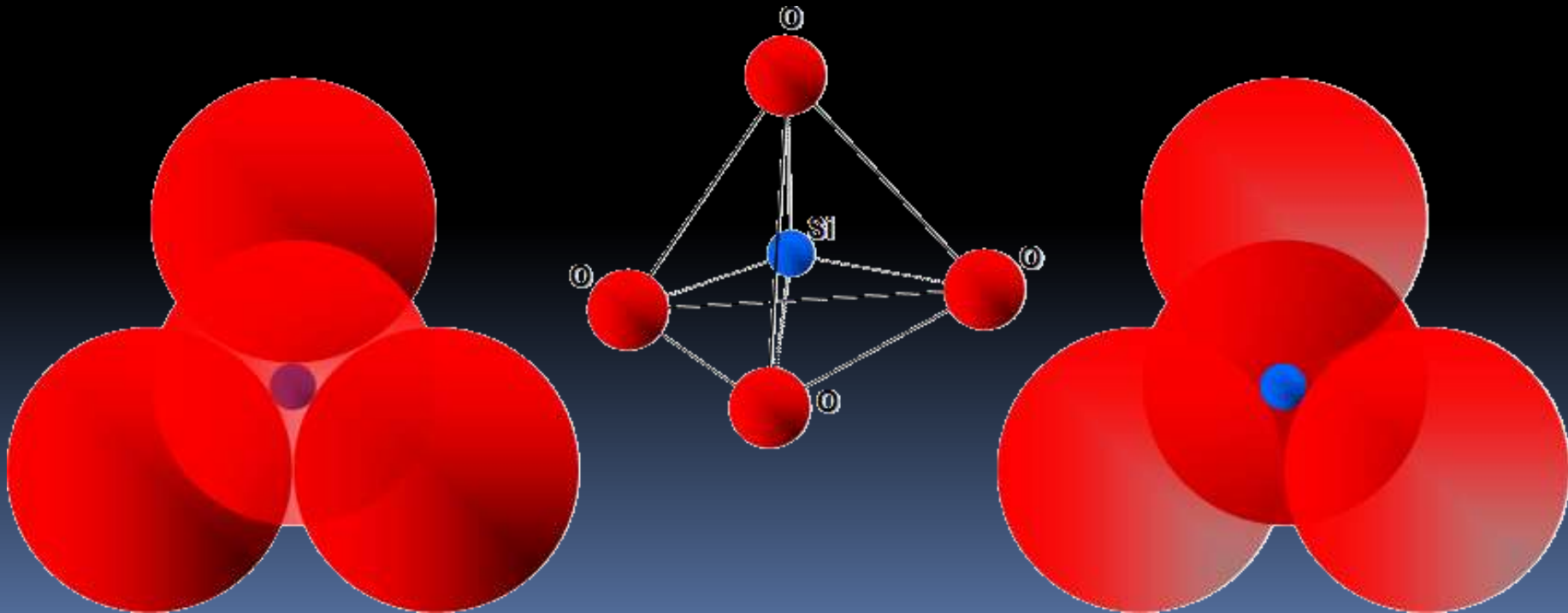
Τα πυριτικά μπορούμε να τα περιγράψουμε σαν περιοδικά τοποθετημένα στο χώρο άτομα οξυγόνου με ανάμεσά τους μέταλλα όπως τα Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} κτλ.

Το τετράεδρο του πυριτίου

Στο κέντρο του τετραέδρου είναι το πυρίτιο: Si^{4+}

Στις κορυφές είναι τέσσερα οξυγόνα: O^{2-}

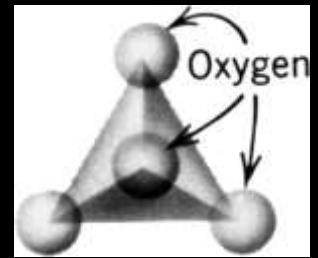
Συνεπώς ο γενικός τύπος είναι: $(\text{Si}^{4+} \text{O}_4^{2-})^{4-}$



Πολυμερισμός

- Το πλήθος των πυριτικών ορυκτών οφείλεται στον **πολυμερισμό** των τετραέδρων του πυριτίου
- Διακρίνουμε έξι δομικές ομάδες πυριτικών:
 - Νησοπυριτικά
 - Σωροπυριτικά
 - Κυκλοπυριτικά
 - Ινοπυριτικά (μονής και διπλής αλυσίδας)
 - Φυλλοπυριτικά
 - Τεκτοπυριτικά

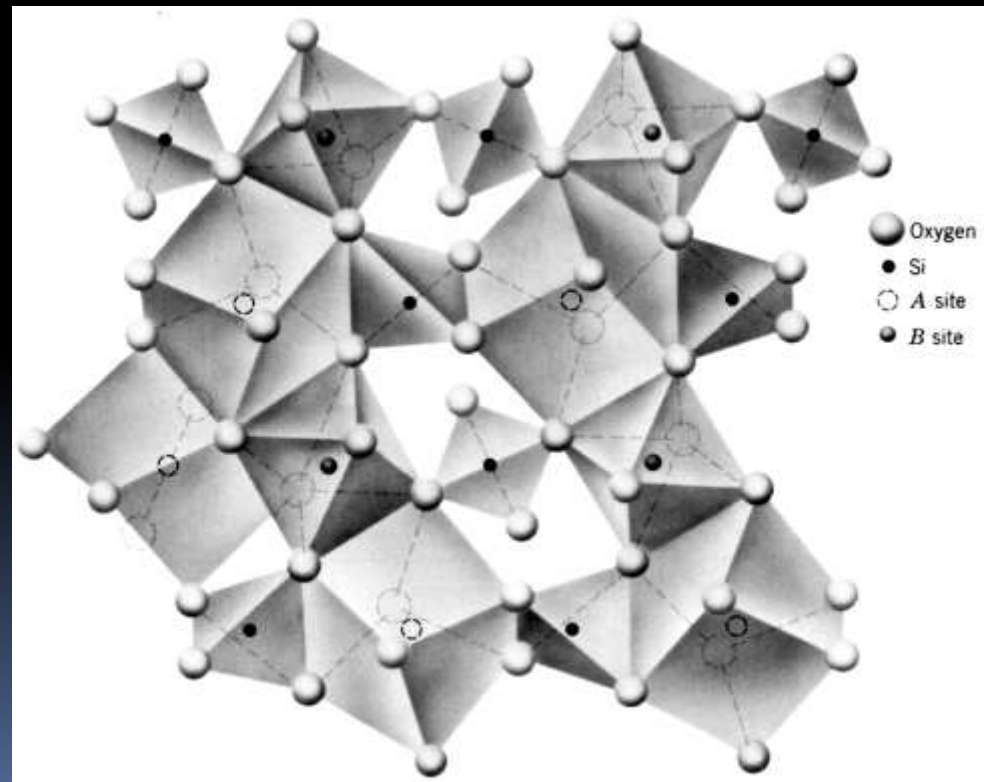
Νησοπυριτικά, $(\text{SiO}_4)^{4-}$



Τα τετράεδρα δεν έχουν κοινά οξυγόνα αλλά ενώνονται μεταξύ τους σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα από ενδιάμεσα μέταλλα, π.χ. Fe, Mg

Παράδειγμα 1: σειρά του ολιβίνη $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$

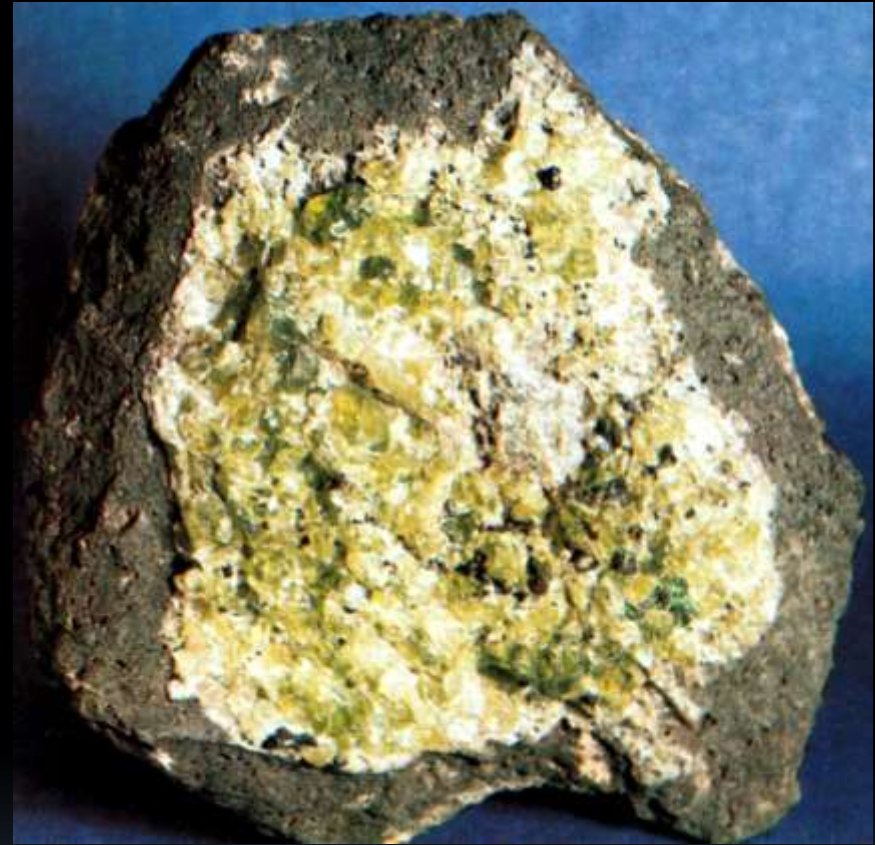
Παράδειγμα 2: ομάδα των γρανατών $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$, όπου **A** και **B** είναι Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Cr, πχ. Το πυρωπό γράφεται ως εξής: $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$



Η κρυσταλλική δομή των γρανατών

Δείγματα νησοπυριτικών ορυκτών

Κυανίτης (ή δισθενής), Al_2SiO_5



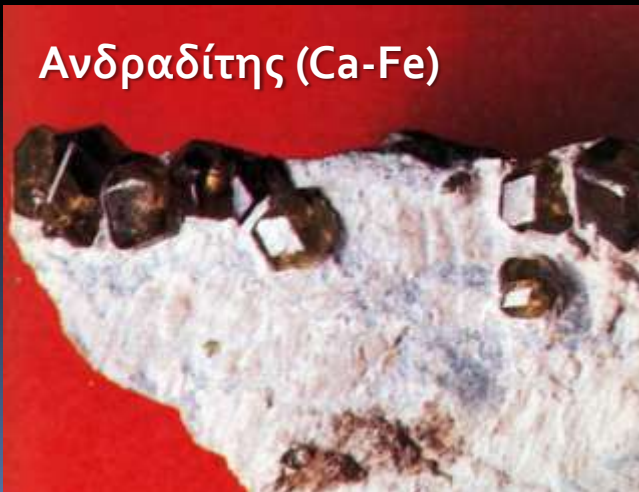
Ολιβίνης

Δείγματα νησοπυριτικών ορυκτών από την ομάδα των γρανατών

Γροσσουλάριος
(Ca-Al)

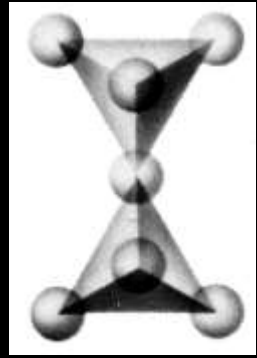


Ανδραδίτης (Ca-Fe)



Αλμανδίνης
(Fe-Al)

Σωροπυριτικά, $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$



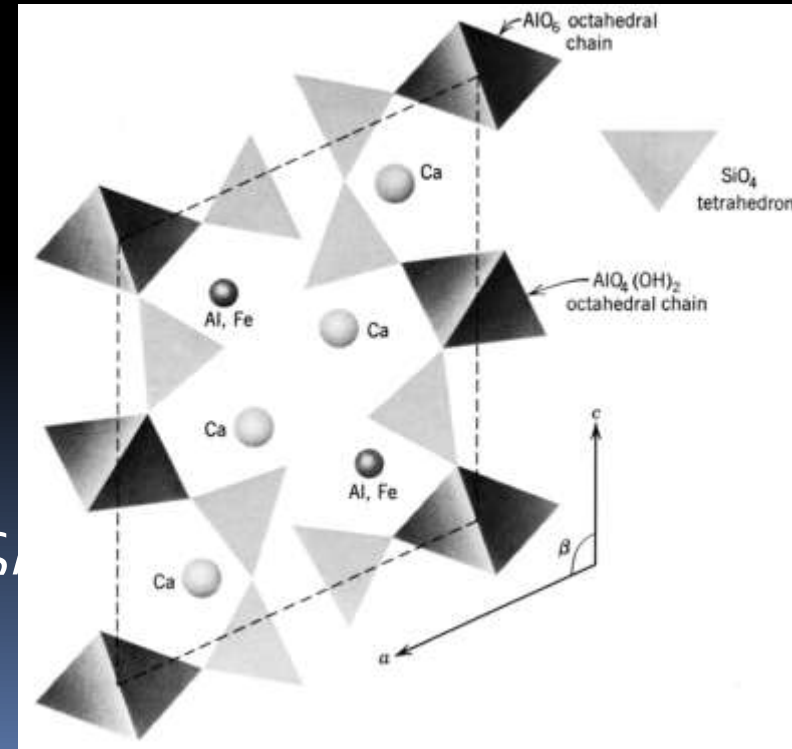
Δύο τετράεδρα έχουν κοινό ένα οξυγόνο. Οι δυάδες αυτές ενώνονται μεταξύ τους σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα από ενδιάμεσα μέταλλα, π.χ. Ca, Al, Fe,

Η κρυσταλλική του επίδοτο

Παράδειγμα: η ομάδα του επίδοτου

Το επίδοτο έχει τύπο:
 $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$

Ορυκτά της ομάδας είναι:
Ζωϊσίτης, κλινοζωϊσίτης, Αλλανίτης,
Επίδοτο



Σωροπυριτικά της ομάδας του επίδοτου



Επίδοτο
 Ca-Al-Fe-OH



Αλλανίτης
REE



Πιεμοντίτης
 Ca-Al-Mn-OH

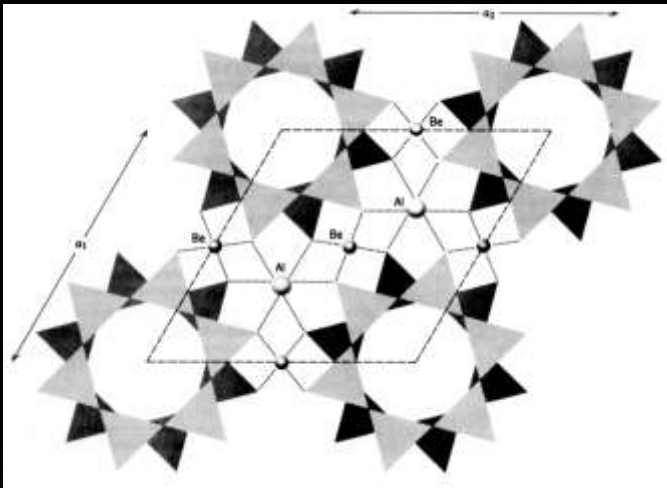


Ζωισίτης
 Ca-Al-OH

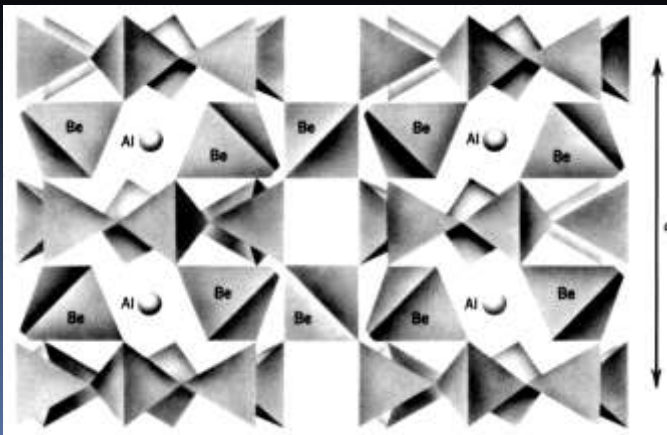
Κυκλοπυριτικά, (Si_6O_{18})⁻¹²



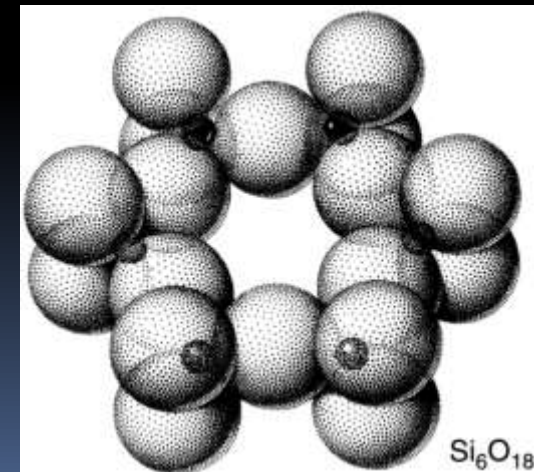
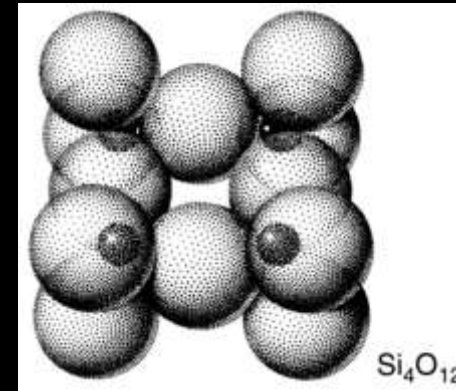
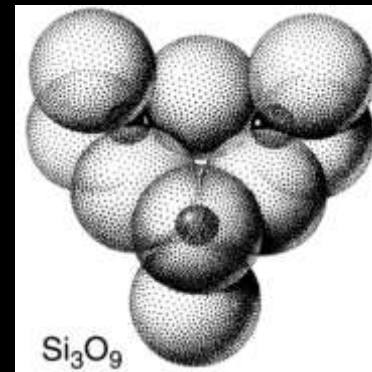
Δακτύλιοι τετραέδρων πυριτίου σχηματίζουν τα κυκλοπυριτικά, με πιο συνηθισμένα αυτά με τύπο (Si_6O_{18})⁻¹²
Τυπικό ορυκτό η βήρυλλος $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$



Η δομή της
βηρύλλου
προβαλλόμενη
κατά την έδρα
(0001)



Η δομή της
βηρύλλου με
κάθετο τον άξονα
των **c**

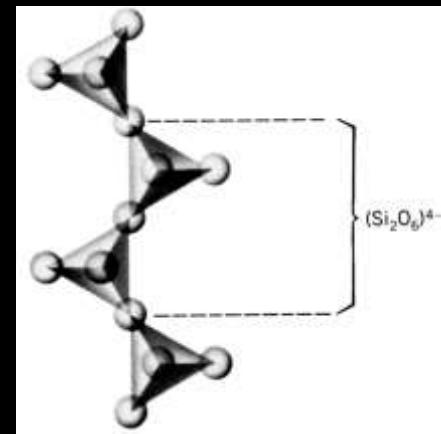


Άλλα ορυκτά: τουρμαλίνες, κορδιερίτης

Κυκλοπυριτικά: Βήρυλλος



Ινοπυριτικά (μονή αλυσίδα) -λέγονται και αλυσσοπυριτικά-



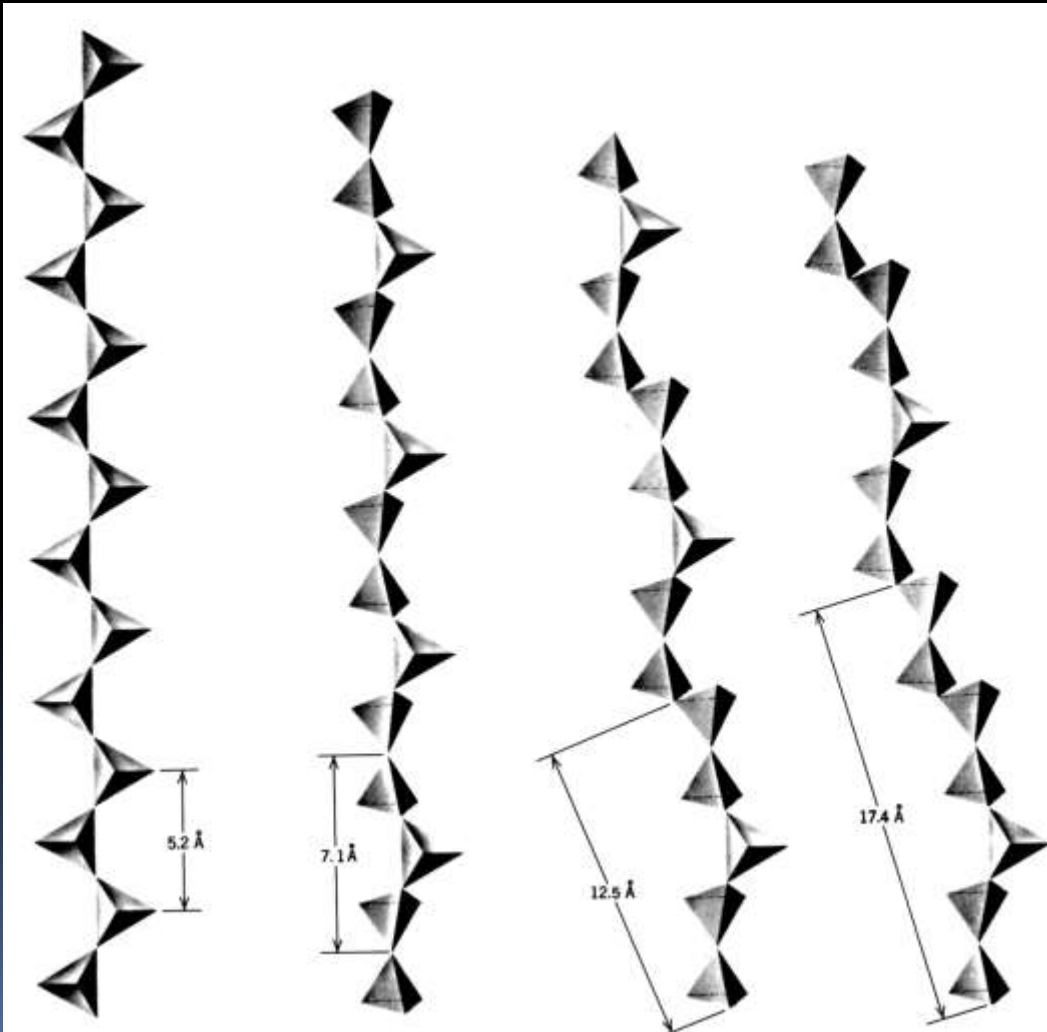
Γενικός τύπος: XYZ_2O_6 ,

όπου:

$\text{X}=\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Li}^+$

$\text{Y}=\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$

$\text{Z}=\text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}$



Ινοπυριτικά από την ομάδα των πυροξένων

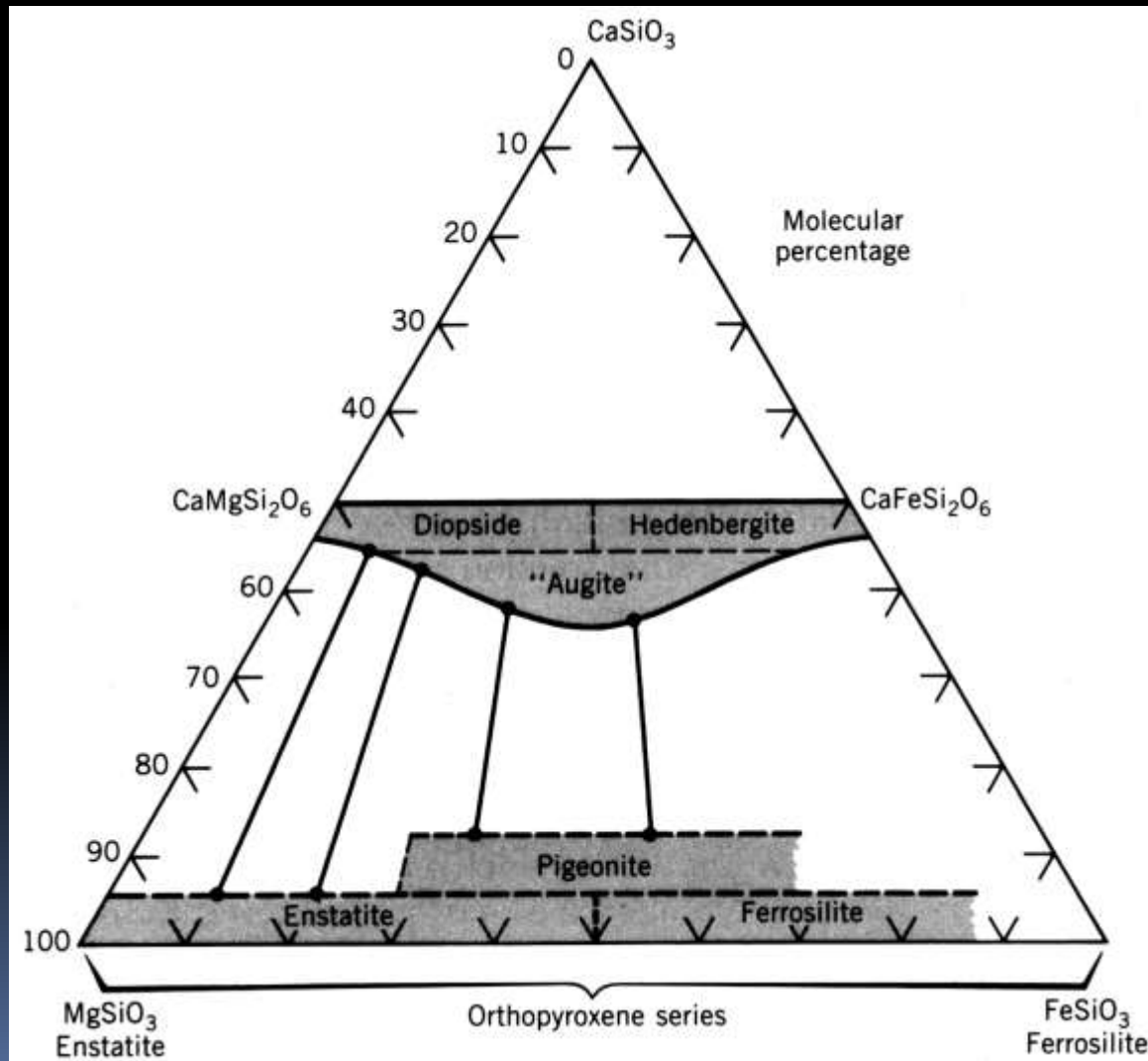


Αυγίτης (Ca-Mg-Fe-Al)

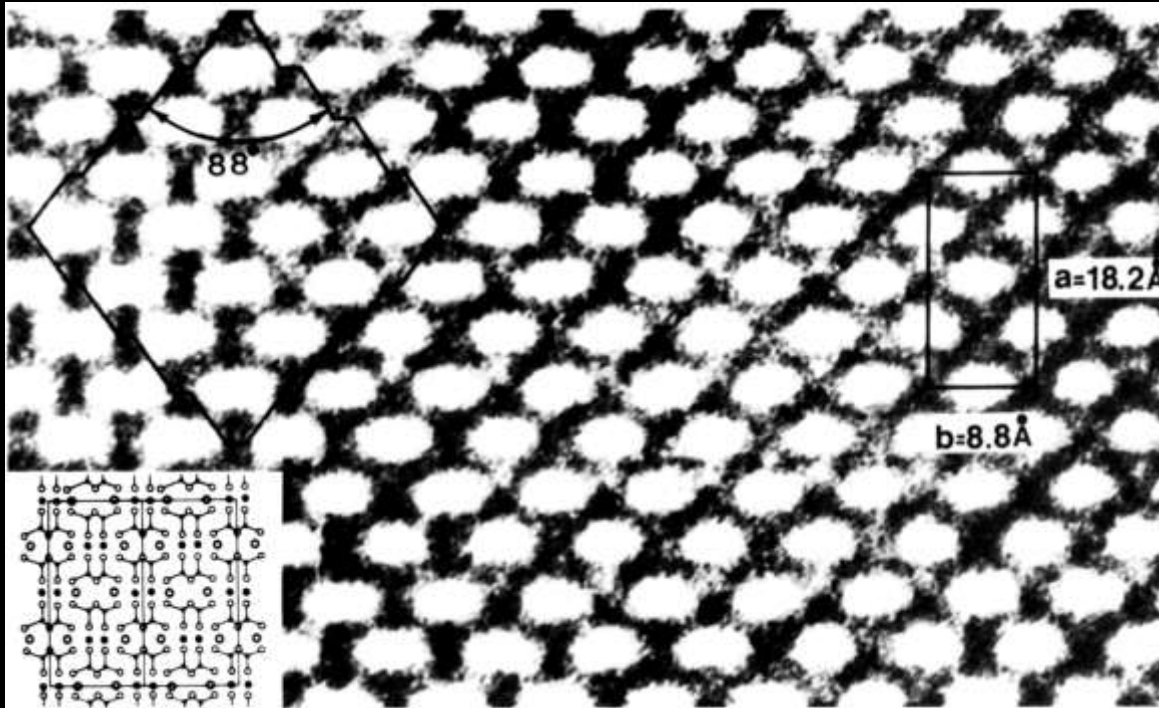


Ομφακίτης (Ca-Mg-Fe-Al)

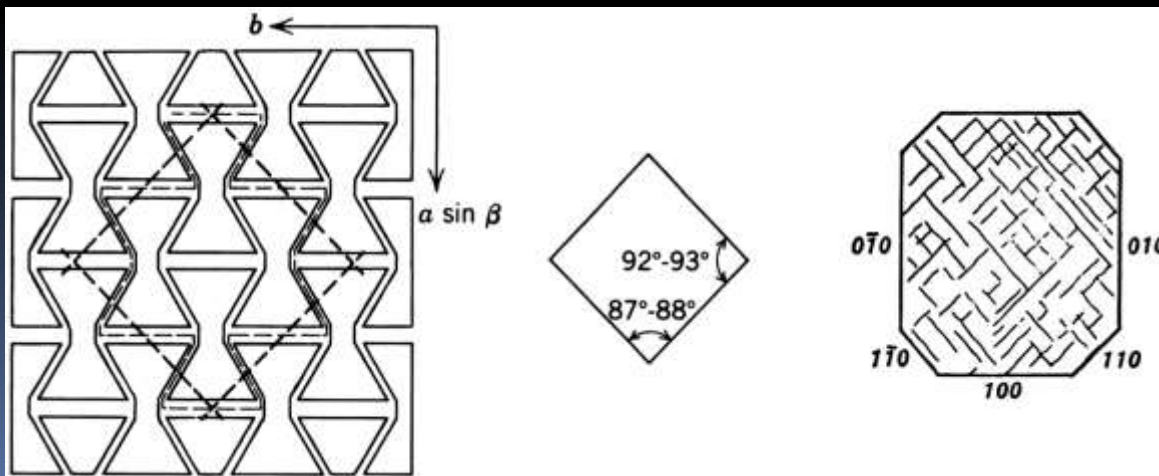
Διάγραμμα χημικών συστάσεων πυροξένων



Ατομική δομή των πυροξένων



Ατομική δομή όπως φαίνεται με μικροσκόπιο HR-TEM (μικροσκοπία διερχομένων ηλεκτρονίων με υψηλή ανάλυση).



Χαρακτηριστικός σχισμός των πυροξένων

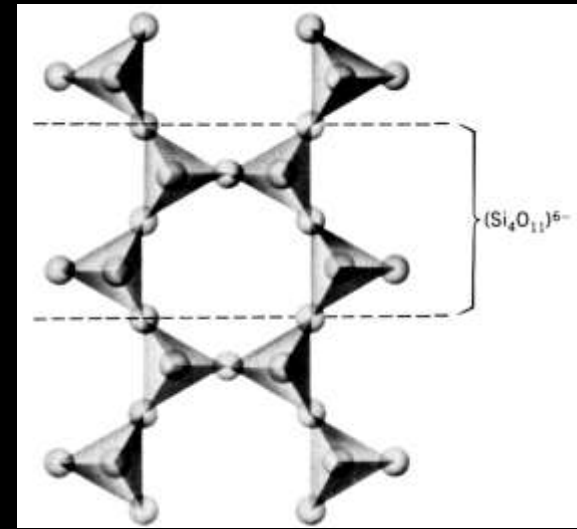
Ονομασίες πυροξένων και ατομικές θέσεις κατιόντων

Pyroxenes

Atomic Sites		Name
<i>M2</i>	<i>M1</i>	
Mg	Mg	Enstatite
Fe	Mg	{ other members of the orthopyroxene series
Ca	Mg	
Ca	Fe	
Ca	Mn	Diopside
Ca,	Mg, Fe,	{
Na	Mn, Al,	
Na	Fe ³⁺ , Ti	
Na	Al	Augite
Na	Fe ³⁺	Jadeite
		Aegirine
Li	Al	Spodumene

Ινοπυριτικά (διπλή αλυσίδα) (Si_4O_{11})⁶⁻

Ονομάζονται **Αμφίβολοι**



Γενικός τύπος: $\text{W}_{0-1}\text{X}_2\text{Y}_5\text{Z}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$

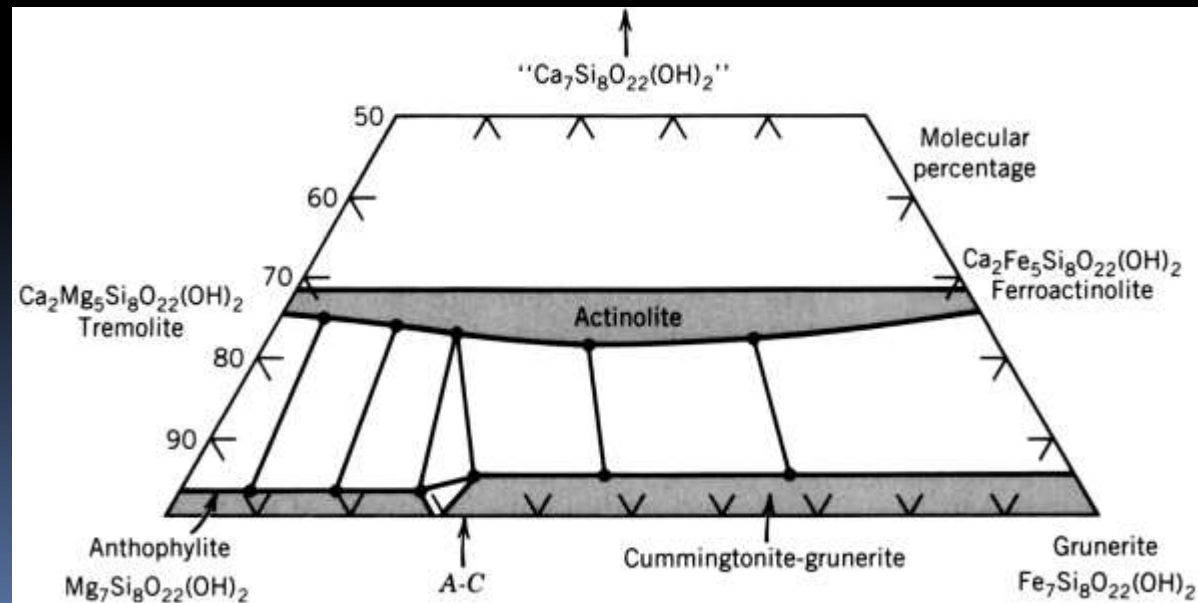
όπου:

$\text{W} = \text{Na}^+, \text{K}^+$

$\text{X} = \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Li}^+$

$\text{Y} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$

$\text{Z} = \text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}$



Ινοπυριτικά της ομάδας των αμφιβόλων

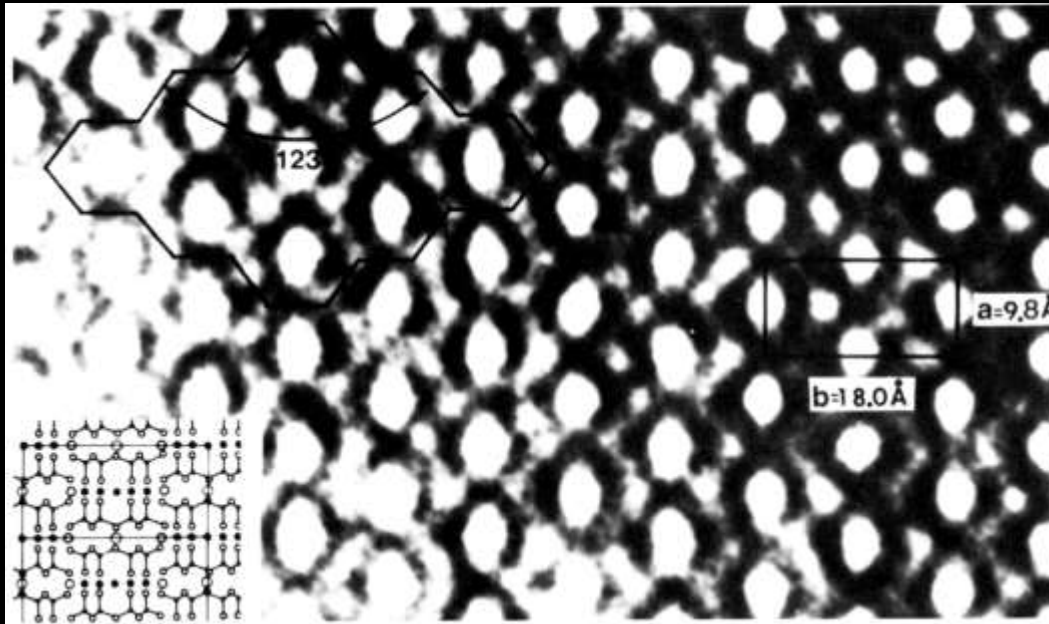


Κεροσίλβη
(πολύπλοκη χημεία)
(Ca,Na,Mg,Fe²⁺,Fe³⁺,Al)

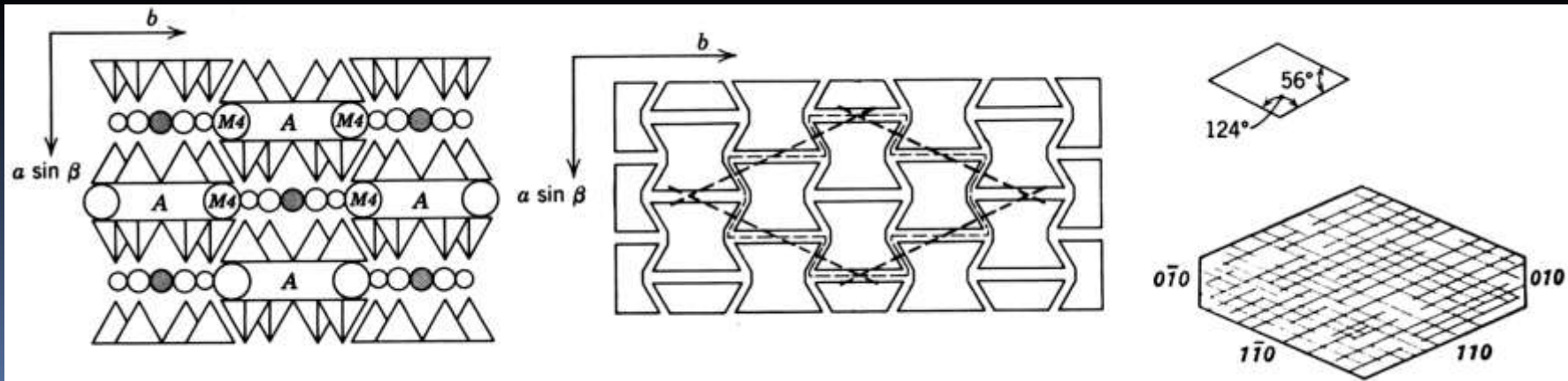


Γλαυκοφανής
(Na-Mg-Al)

Ατομική δομή και τυπικός σχισμός των αμφιβόλων



Ατομική δομή όπως φαίνεται με μικροσκόπιο HR-TEM (μικροσκοπία διερχομένων ηλεκτρονίων με υψηλή ανάλυση).



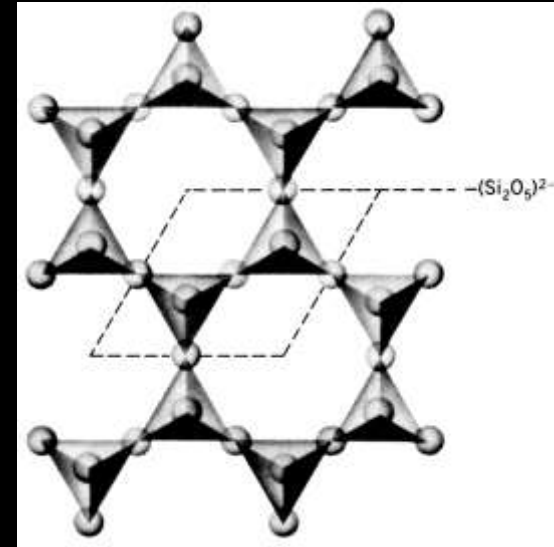
Αμφίβολοι, ονομασίες και ατομικές θέσεις κατιόντων

Amphiboles

Atomic Sites			Name
<i>A</i>	<i>M4</i>	<i>(M1 + M2 + M3)</i>	
☐ *	Mg	Mg	Anthophyllite
☐	Fe	Mg	Cummingtonite
☐	Fe	Fe	Grunerite
☐	Ca	Mg	Tremolite
☐	Ca	Fe	Ferroactinolite
☐	Ca, Na	Mg, Fe ²⁺ , Mn, } Al, Fe ³⁺ , Ti }	Hornblende
☐	Na	Mg, Al	Glaucophane
☐	Na	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Riebeckite
Na	Na	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Afrvedsonite
☐	Li	Mg, Fe ³⁺ } Al, Fe ²⁺ }	Holmquistite

Φυλλοπυριτικά ορυκτά (Si_2O_5)²⁻

Τα τετράεδρα του πυριτίου ενώνονται κατά επίπεδες επιφάνειες (φύλλα) τα οποία συνδέονται μεταξύ τους από κατιόντα μετάλλων

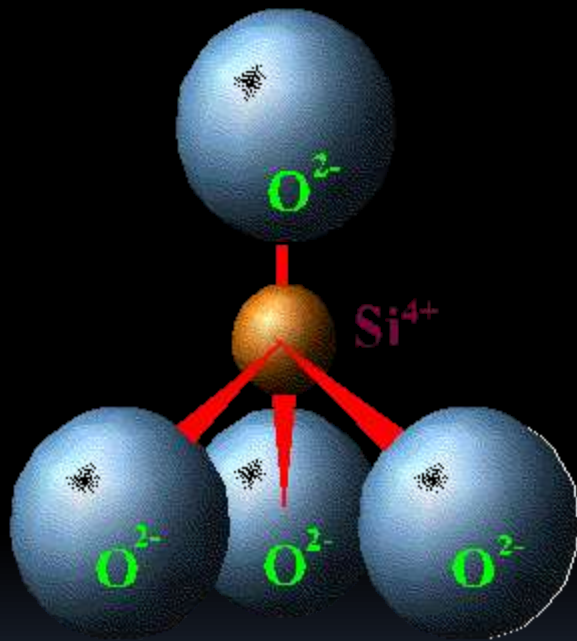


Ομάδες φυλλοπυριτικών ορυκτών:

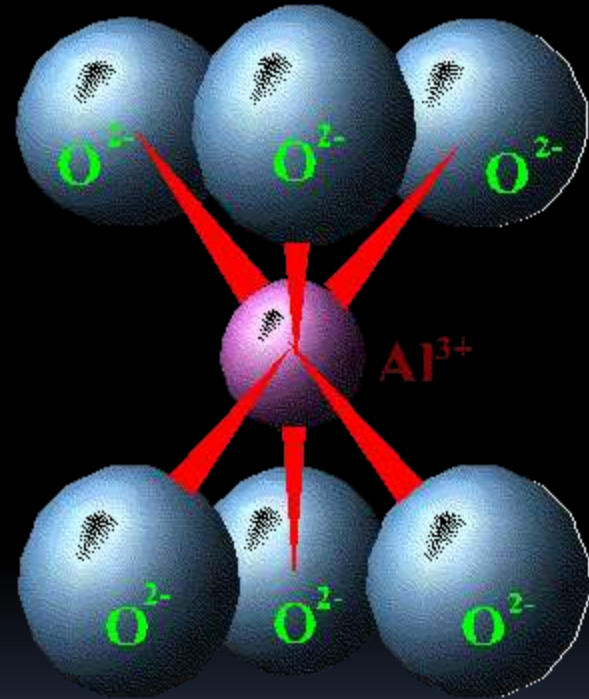
- Ομάδα Σερπεντινών
 - Αντιγορίτης
 - Χρυσοτίλης
 - Λιζαρδίτης
- Ομάδα Αργιλικών ορυκτών
 - Καντίτες
 - Σμεκτίτες
 - Ιλλίτης
- Ομάδα Μαρμαρυγιών
 - Μοσχοβίτης, βιοτίτης κτλ.
- Ομάδα του Τάλκη
 - τάλκης, πυροφυλίτης κτλ.
- Ομάδα Χλωριτών
 - Κλινόχλωρο, πεννίτης, δαφνίτης κτλ.



Βασικά δομικά μόρια των φυλλοπυριτικώνών

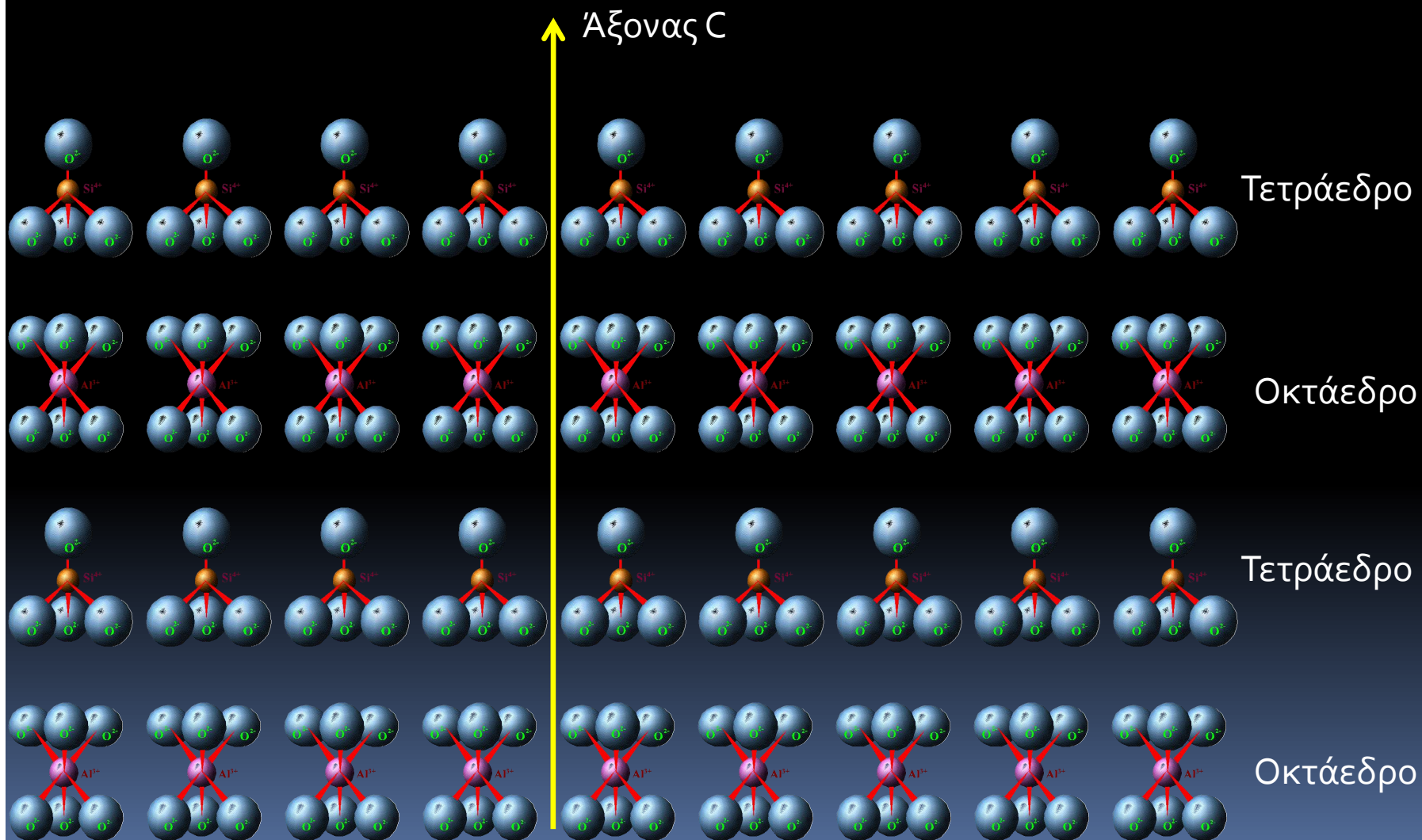


Τετράεδρο πυριτίου

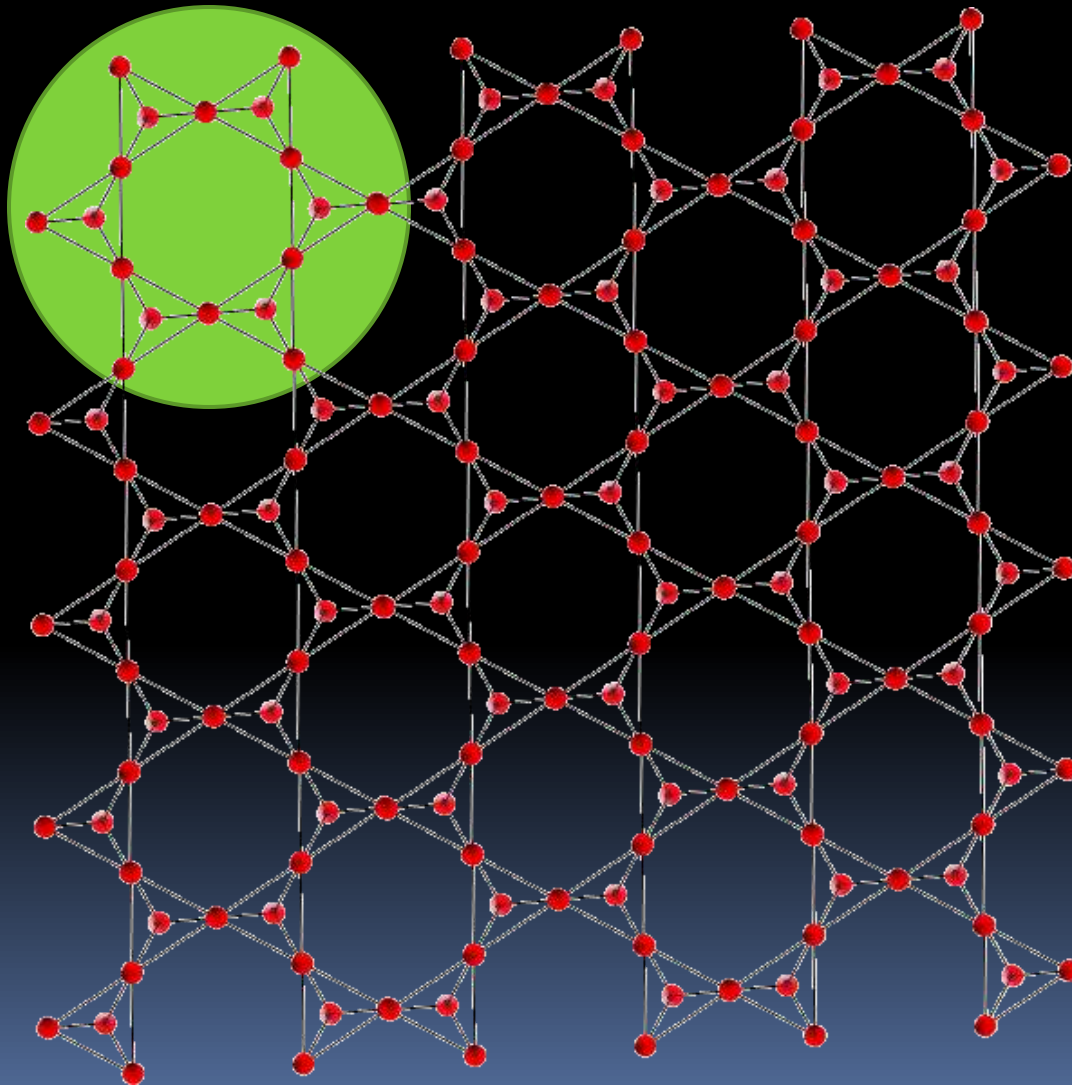
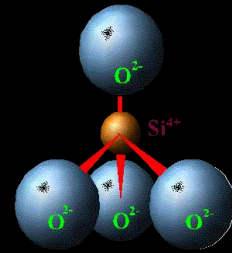


Οκτάεδρο αργιλίου

Δομή των φυλλοπυριτικών

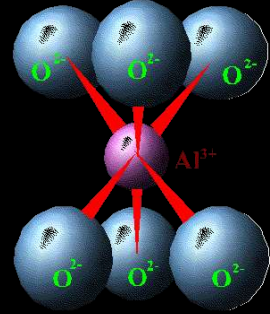
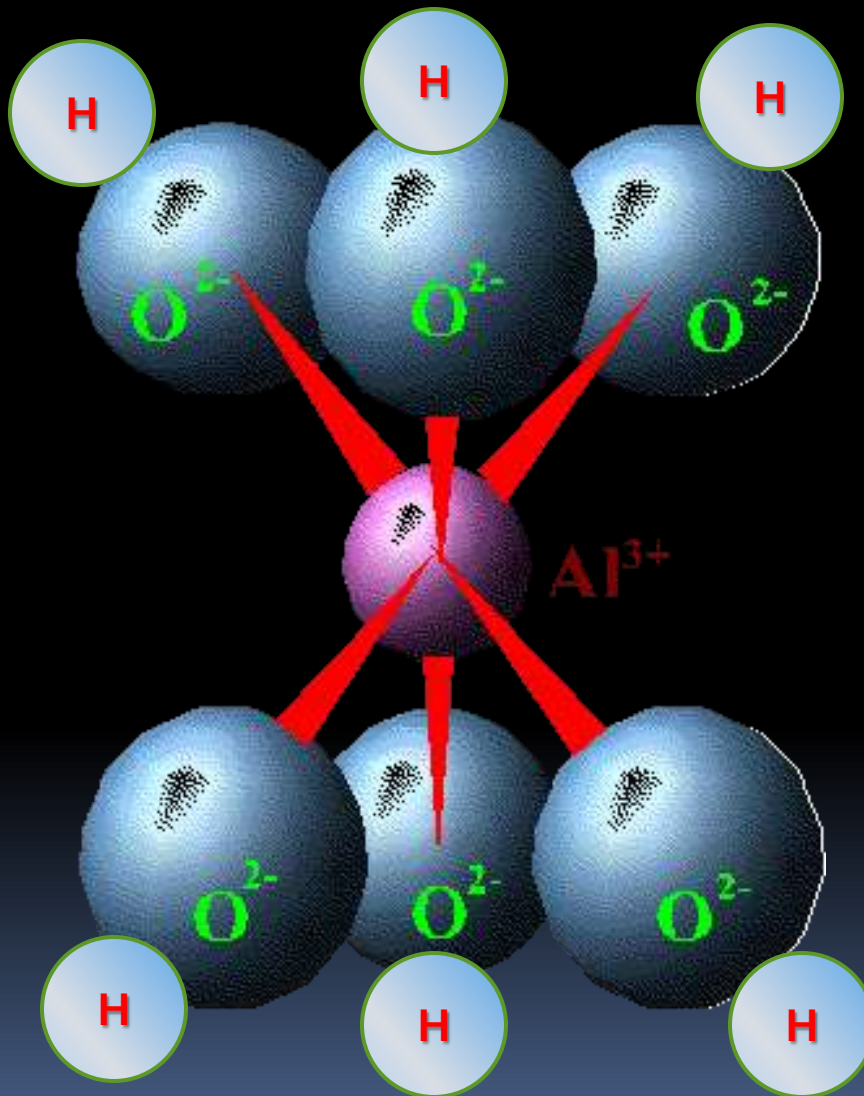


Τετραεδρικό φύλλο



- 6 όμοια τετράεδρα ενώνονται σε εξαγωνικούς δακτυλίους
- Τα οξυγόνα βάσης χρησιμοποιούνται μόνο
- Οι δεσμοί είναι ομοιοπολικοί
- Τα οξυγόνα βάσης δίνουν και τα δύο ηλεκτρόνια, κατά συνέπεια η βάση είναι ουδέτερη
- Τα οξυγόνα κορυφής δίνουν μόνο ένα ηλεκτρόνιο άρα περισσεύει άλλο ένα, άρα κάθε δακτύλιος έχει σθένος 6-
- Οι δακτύλιοι αναπτύσσονται απεριόριστα στο οριζόντιο επίπεδο

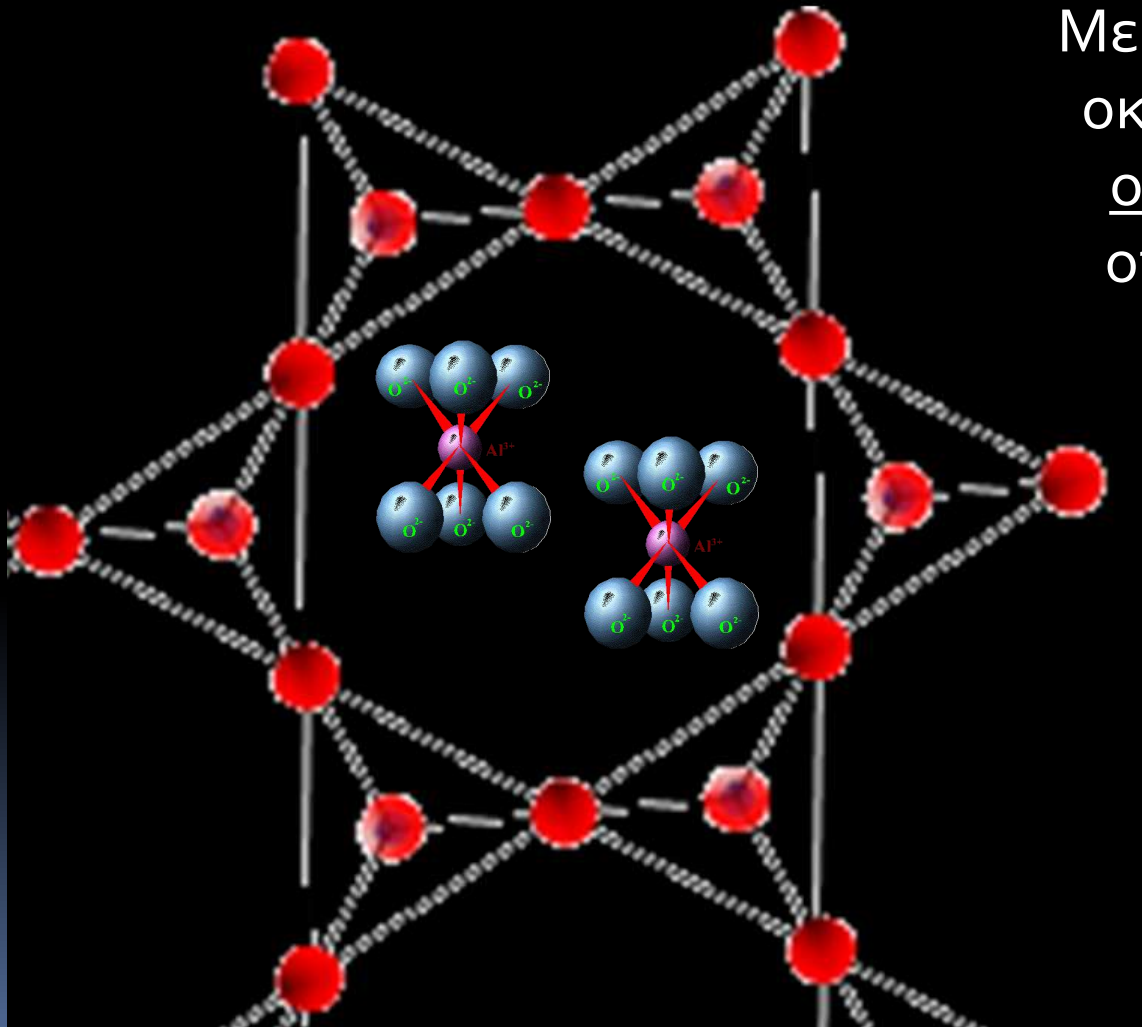
Οκταεδρικό φύλλο



- Τα οκτάεδρα έχουν Al στην μέση και $(OH)^-$ στις κορυφές
- Επανάληψη των οκταέδρων στο οριζόντιο επίπεδο δημιουργεί το οκταεδρικό φύλλο

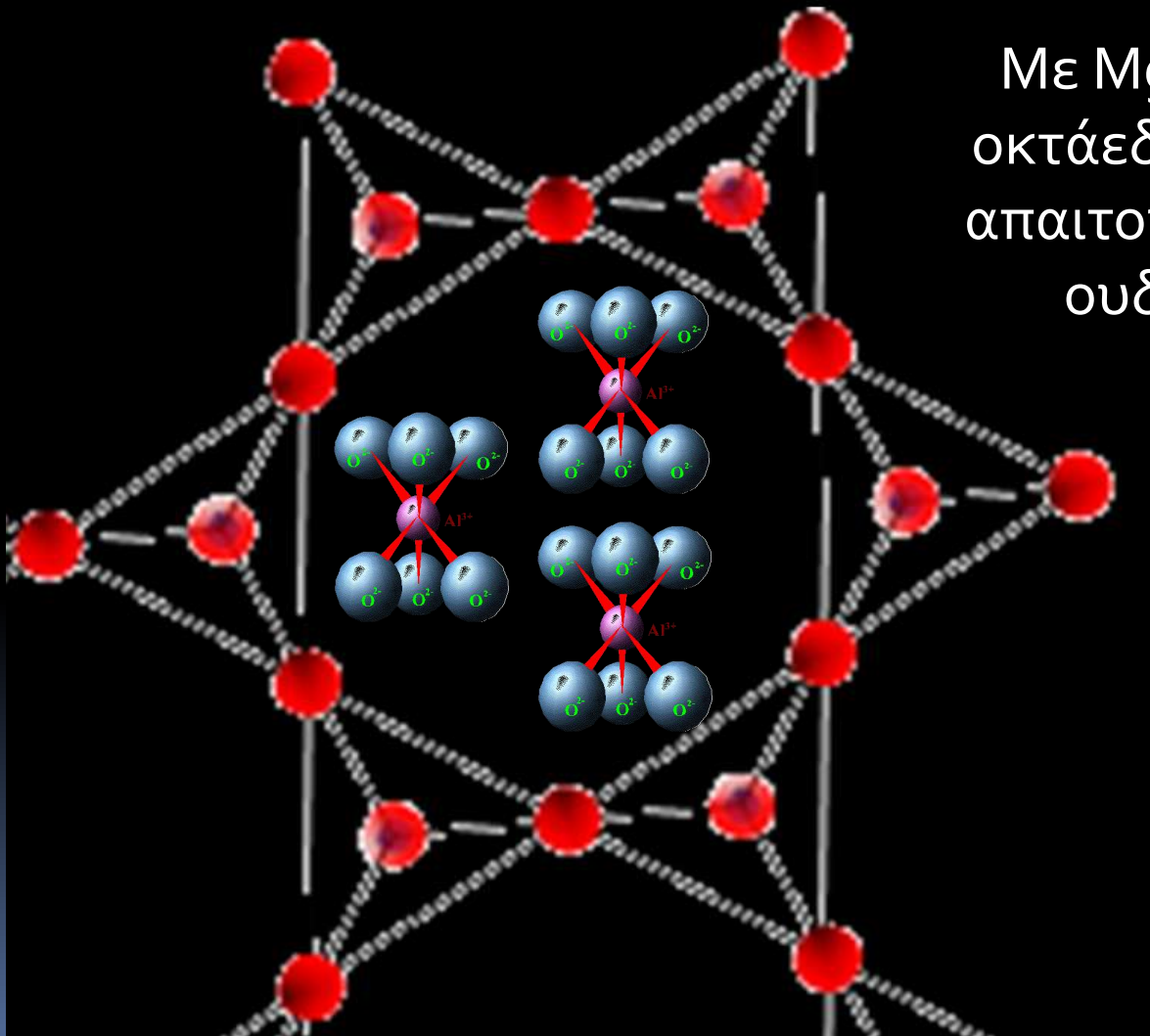
Ηλεκτρική ουδετερότητα: διοκταεδρικά φυλλοπυριτκικά

Με Al^{3+} στο κέντρο των
οκτάεδρων δύο μόνο
οκτάεδρα φέρνουν
ουδετερότητα στον
κρύσταλλο

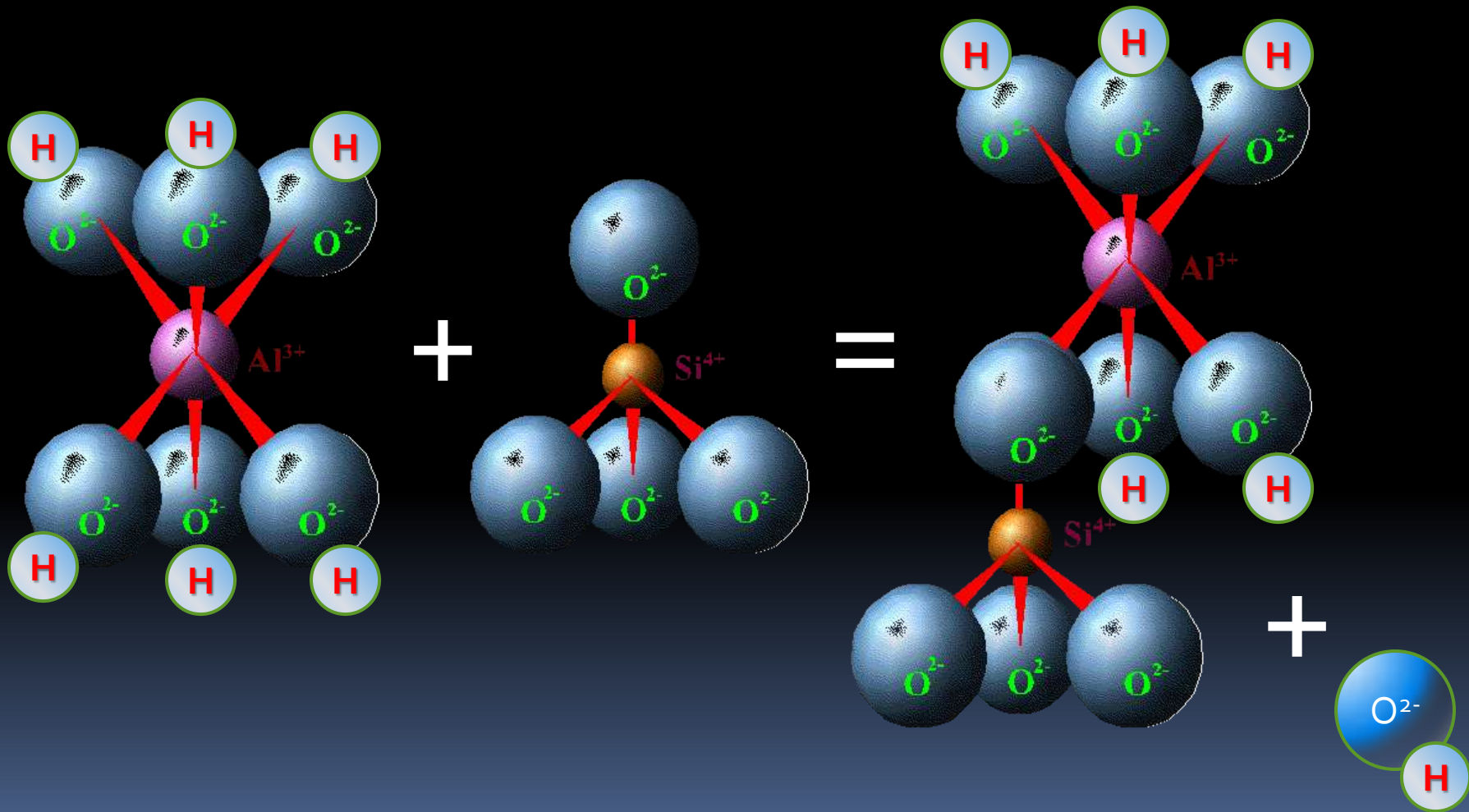


Ηλεκτρική ουδετερότητα: τριοκταεδρικά φυλλοπυριτκικά

Με Mg^{2+} στο κέντρο των
οκτάεδρων τρία οκτάεδρα
απαιτούνται για να φέρουν
ουδετερότητα στον
κρύσταλλο



Σύνδεση τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων



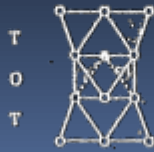
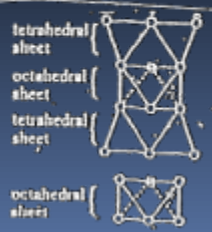
Αντικαταστάσεις ιόντων

- Si^{4+}
 - Al^{3+}
 - και άλλα τρισθενή
- Al^{3+}
 - Fe^{3+}
 - Mg^{2+}
 - Fe^{2+}
 - και άλλα δισθενή

Ομάδες φυλλοπυριτικών ορυκτών

- Ορυκτά δομής 1:1
 - Ένα τετραεδρικό σε εναλλαγή με ένα οκταεδρικό (T-O)
- Ορυκτά δομής 2:1
 - Ένα οκταεδρικό παρεμβάλλεται σε δύο τετραεδρικά (T-O-T)
- Ορυκτά δομής 2:1:1
 - Ένα ακόμη οκταεδρικό παρεμβάλλεται στην T-O-T δομή και γίνεται T-O-T-O

Κρυσταλλοχημικοί τύποι κυριότερων φυλλοπυριτικών

ΚΑΝΤΙΤΕΣ d = 7Å	ΣΕΡΠΕΝΤΙΝΕΣ d = 7Å	ΟΜΑΔΑ ΤΟΥ ΤΑΛΚΗ		ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΕΣ d = 10Å		ΣΜΕΚΤΙΤΕΣ d=9.6Å - 21.4 Å	ΧΛΩΡΙΤΕΣ d = 14Å	
ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ ΑΛΛΟΨΙΤΗΣ ΝΤΙΚΙΤΗΣ (Διοκταεδρικό)	ΧΡΥΣΟΤΙΛΗΣ ΛΙΖΑΡΔΙΤΗΣ ΑΝΤΙΓΟΡΙΤΗΣ (Τριοκταεδρικό)	ΠΥΡΟΦΥΛΛΙΤΗΣ d = 9.21Å (Διοκταεδρικό)	ΤΑΛΚΗΣ d = 9.35Å (Τριοκταεδρικό)	ΜΟΣΧΟΒΙΤΗΣ (Διοκταεδρικό)	ΒΙΟΤΙΤΗΣ (Τριοκταεδρικό)	ΜΟΝΤΜΟΡΙΛ- ΛΟΝΙΤΗΣ (Διοκταεδρικό)	Τριοκταεδρικοί Κλινόχωρο κ.λ.π.	Διοκταεδρικοί Δαφνίτης, Συντοίτης κ.λ.π.
6 O T 4 Si 4 O (2OH) O 4 Al 6 (OH)	6 Mg	6 O T 4 Si 4 O 2(OH) O 4 Al 4 O 2(OH) T 4 Si 6 O	6 Mg	4 Al	6 Mg	4 Al	6 Mg ²⁺	4 (Al ³⁺)
Διαστρωματικός Χώρος	-	-	-	K ₂	K ₂	1/2Ca, Na . H ₂ O	6 Mg (OH) ₂ (brucite layer)	
[Al ₄ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈]	[Mg ₆ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈]	[Al ₄ (Si,Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₄]	[Mg ₆ (Si,Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₄]	[K ₂ Al ₄ (Si ₆ Al ₂) O ₂₀ (OH,F) ₄]	[K ₂ Mg ₆ (Si ₆ Al ₂) O ₂₀ (OH,F) ₄]	nH ₂ O (1/2Ca, Na) _{0.7} Al ₄ Si ₄ Al ₈ O ₂₀ (OH) ₄	[Mg ₁₂ (Si,Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₁₆]	[Al ₄ . Mg ₆ (Si,Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₁₆]
								

Παραδείγματα φυλλοπυριτικών

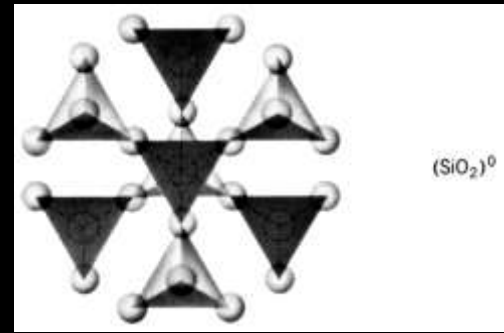


Μοσχοβίτης



Φλογοπίτης

Τεκτοπυριτικά ορυκτά



- Τα πολύμορφα του SiO₂
- Η ομάδα των αστρίων (K, Na)AlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈
- Η ομάδα των αστριοειδών (νεφελίνη, λευκίτης, σοδάλιθος)
- Ισόμορφη σειρά των σκαπόλιθων (μαριαλίτη-μαϊονίτη)
- Ζεόλιθοι

Περιλαμβάνουν περίπου το 64% του πετρώδους φλοιού της γης

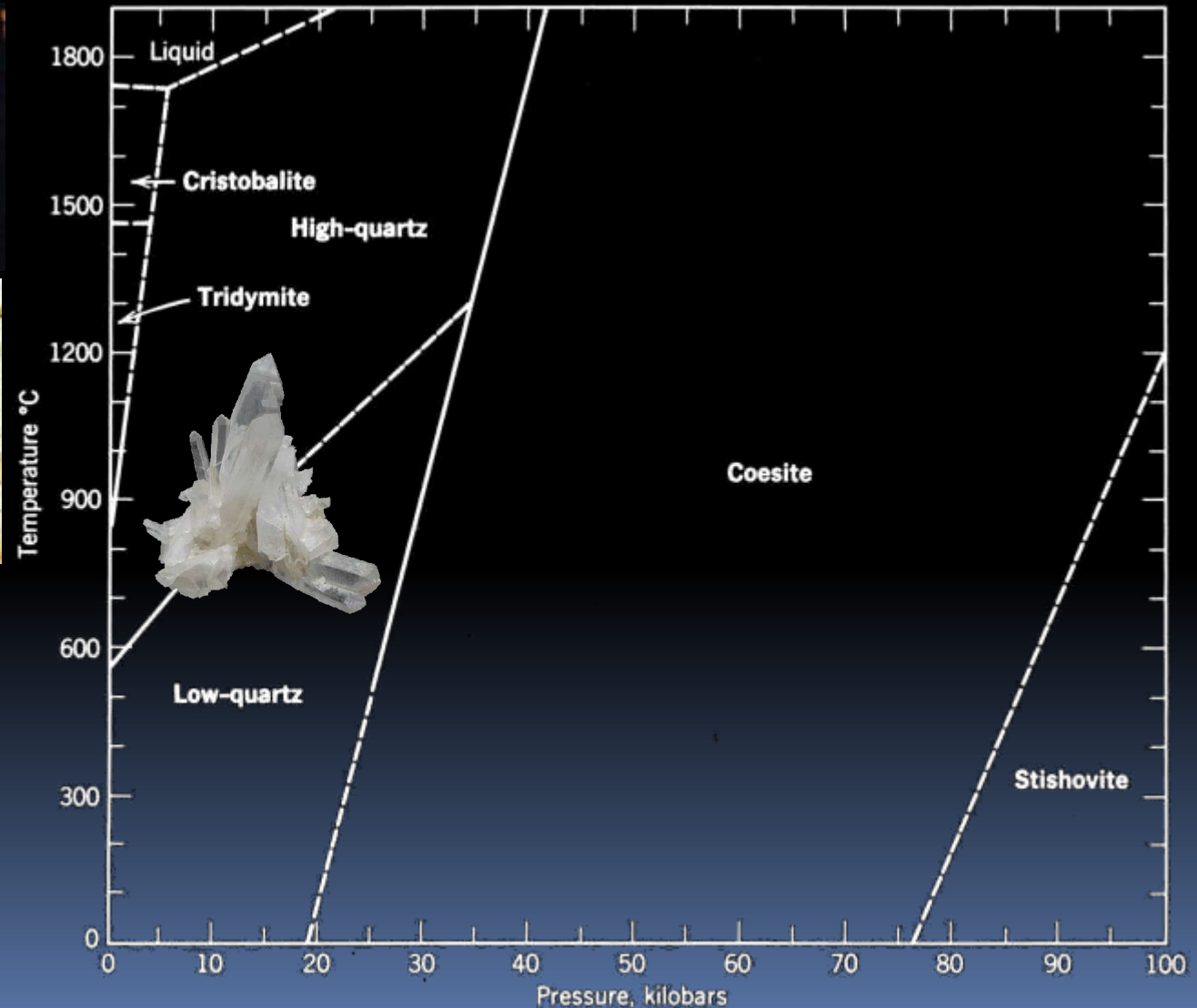
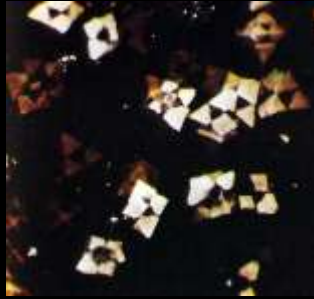
Όλα τα οξυγόνα ανήκουν σε δύο τετράεδρα

Η αναλογία Si:O είναι 1:2

Τα πολύμορφα του SiO_2

Name	Symmetry	Space Group	Specific Gravity	Refractive Index (Mean)
Stishovite*	Tetragonal	$P4_2/mnm$	4.35	1.81
Coesite	Monoclinic	$C2/c$	3.01	1.59
Low (α) quartz	Hexagonal	$P3_221$ (or $P3_121$)	2.65	1.55
High (β) quartz	Hexagonal	$P6_222$ (or $P6_422$)	2.53	1.54
Keatite (synth.)	Tetragonal	$P4_12_12$ (or $P4_32_12$)	2.50	1.52
Low (α) tridymite	Monoclinic or Orthorhombic	$C2/c$ (or Cc) $C222_1$	2.26	1.47
High (β) tridymite	Hexagonal	$P6_3/mmc$	2.22	1.47
Low (α) cristobalite	Tetragonal	$P4_12_12$ (or $P4_32_12$)	2.32	1.48
High (β) cristobalite	Isometric	$Fd3m$	2.20	1.48

Πεδία σταθερότητας των πολυμόρφων του SiO_2



Δείγματα τεκτοπυριτικών του SiO_2

Χαλαζίας καπνίας, SiO_2 :
χαρακτηριστικό το ανοιχτό
ανθρακί χρώμα του



Χαλαζίας, SiO_2

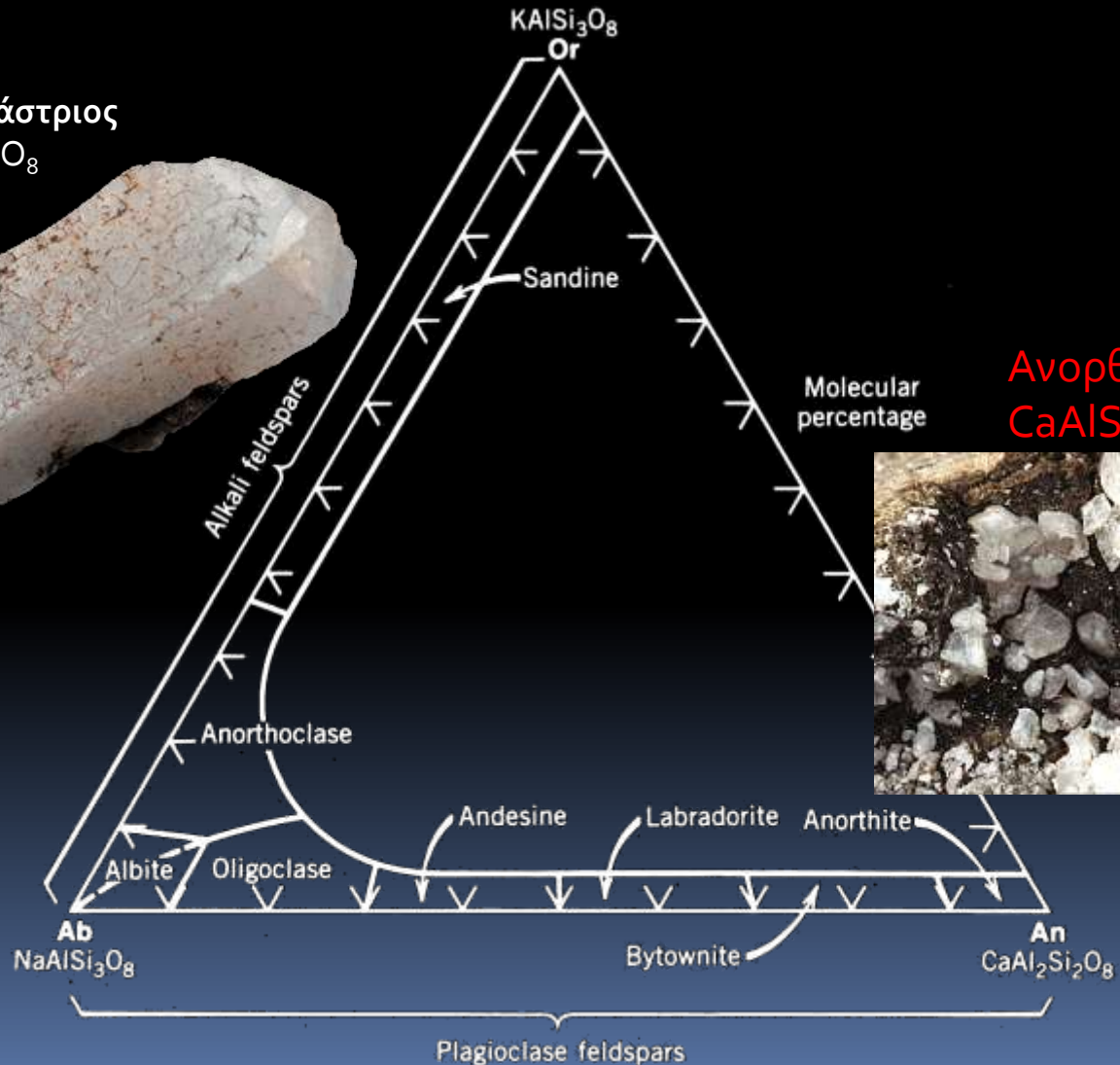


Οι άστριοι (αλκαλικοί και πλαγιόκλαστα)

Καλιούχος άστρος
(K, Na) AlSi_3O_8



Αλβίτης



Ανορθίτης
 $\text{CaAlSi}_3\text{O}_8$



Ομάδες πυριτικών και σχετική αναλογία πυριτίου και οξυγόνου

Ομάδα πυριτικών	Πυριτική ρίζα	Αναλογία O/Si
Νησοπυριτικά	$(\text{SiO}_4)^{4-}$	4
Σωροπυριτικά	$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$	3.5
Κυκλοπυριτικά	$(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$	3
Ινοπυριτικά (μονή αλυσίδα)	$(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$	3
Ινοπυριτικά (διπλή αλυσίδα)	$(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$	2.75
Φυλλοπυριτικά ορυκτά	$(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$	2.5