

ISOMORFISMO

Fenomeno per cui due o più sostanze:

- **Cristallizzano nella stessa classe dello stesso sistema;**
- **Presentano costanti cristallografiche molto vicine;**
- **Hanno formula chimica analoga;**

Quindi possono formare, entro certi limiti, **soluzioni solide**.

Queste sostanze risultano fra loro miscibili allo stato solido e possono così cristallizzare insieme dando luogo a **cristalli misti**.

Per cristalli misti intendiamo non cristalli di diversa natura e diversa composizione chimica ma cristalli in cui in teoria possiamo separare delle composizioni ideali che danno un contributo alla formazione del nostro cristallo. Quindi al posto di avere un solo tipo di catione e un solo tipo di anione possiamo avere un mix di anioni e cationi o di entrambe.

Esempio: Olivina, Fayalite (Fe_2SiO_4) e Forsterite (Mg_2SiO_4).

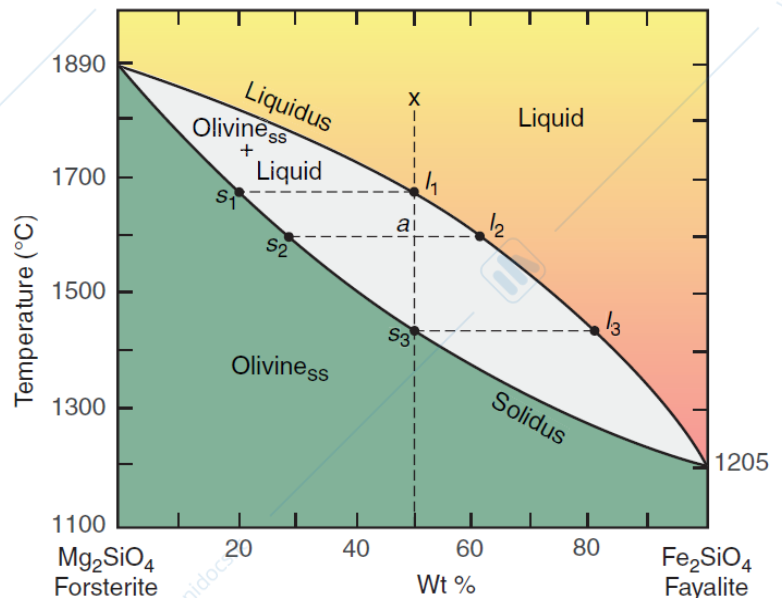
- Cristallizzano entrambe nella **classe bipiramidale del sistema rombico**,
- Hanno **costanti cristallografiche molto vicine**. I parametri reticolari della Fayalite sono leggermente più grandi rispetto alla Forsterite. Questo perché il ferro ha un raggio più grosso e essendo un catione più grande avrà bisogno di una struttura e un impacchettamento intorno a se che sarà un po' più largo.
- **Formula chimica** chiaramente **analoga** c'è solo lo scambio di ferro con il magnesio.

Danno luogo ad una **soluzione solida completa**, possono cioè mescolarsi allo stato solido in tutte le proporzioni dando luogo alla olivina. Quindi noi osserviamo solo il cristallo olivina, ma in realtà è costituito in parte dalla molecola Fayalite e in parte dalla Forsterite in proporzioni che possono essere variabili e che sono mischiate insieme in questo solido.

Se noi costituiamo un diagramma di fase dove consideriamo la temperatura e la composizione chimica su un estremo della composizione chimica possiamo mettere la Fayalite e sull'altro la Forsterite e a metà quindi avremmo l'olivina in soluzione solida. Ad alte temperature per qualsiasi di queste composizioni avremo una soluzione liquida, un fuso. Se noi scegliamo una composizione del fuso 50% di Fayalite e 50% di Forsterite e lo raffreddiamo, incontriamo il limite di fase, che si chiama **liquidus**; vuol dire che da quella linea in su c'è tutto fuso mentre da quella linea in giù iniziano ad esserci dei cristalli di olivina in soluzione solida e del liquido ancora fuso che non è cristallizzato.

Osservando con attenzione il diagramma di fase noteremo che i primi cristalli di olivina non sono esattamente 50% composti di Forsterite il 50% di Fayalite ma avranno una composizione chimica più ricca in magnesio e questo ce lo dice la linea di **solidus** (ci dice la composizione dei cristalli man mano che si alza la temperatura). Quindi in partenza avremmo cristalli composti dal 20% di Fayalite e 80% di Forsterite. Via via che questo fuso si raffredda il liquido si arricchisce in ferro: via via che si raffredda anche i cristalli saranno più ricchi in ferro, finché non avremo la cristallizzazione totale del nostro fuso e avremo una composizione al 50/50 e il poco fuso rimanente, proprio goccioline, saranno molto ricche in ferro più del 80%.

Questo per capire che l'isomorfismo avviene in natura quando siamo in presenza di un materiale che è composto da più componenti che rispondono alle condizioni precedentemente elencate e che otteniamo dei cristalli che non hanno una composizione ideale come la Forsterite o la Fayalite ma una soluzione solida. Quindi per descrivere l'olivina dovremmo utilizzare una formula empirica, dove nella nostra formula empirica ci sarà magnesio e ferro e la somma di entrambe dovrà fare due.



VICARIANZA

La vicarianza è la possibilità di reciproca sostituzione di ioni differenti negli stessi siti di un'unica struttura cristallina. L'isomorfismo può essere descritto anche come la vicarianza.

Quindi in questo caso un catione può essere sostituito da un altro e questo come avviene, avviene attraverso delle regole, dei limiti.

Inoltre queste sostituzioni avvengono in siti cristallografici. In particolare siti interstiziali che possono essere occupati da cationi, quindi i nostri cationi della soluzione solida finiranno in questi siti e si scambieranno via via, quindi avremo varie possibilità se avremo vari siti impegnabili e avremo anche diversi schemi perché potranno collocarsi in modo completamente casuale oppure seguire uno schema.

Torniamo all'esempio dell'olivina:

- Nella Forsterite il magnesio occupa i siti ottaedrici nella struttura della olivina.
- Sostituendo ferro con il magnesio si può creare la Fayalite.

Nella olivina la sostituzione avviene molto facilmente e ogni composizione intermedia è possibile. Ciò implica che l'olivina è una serie di soluzione solida nella quale qualsiasi rapporto magnesio/ferro è possibile finché la somma dei due ioni faccia due ioni per formula unità (per raggiungere la neutralità elettrica).

Struttura del olivina: Abbiamo due tipi di siti a coordinazione ottaedrica, uno più irregolare e l'altro più regolare, abbiamo un tipo di sito a coordinazione tetraedrica dove sta il silicio. Nei siti a coordinazione ottaedrica ci sono ferro e magnesio.

Se in un sistema ideale sono presenti: un atomo di magnesio, un atomo di ferro, un atomo di silicio e 4 atomi di ossigeno, possiamo costituire una formula di olivina.

Tuttavia è possibile disordinare ferro e magnesio e si potrebbero avere i seguenti composti allo stato cristallino:

1. In pari quantità (2 cristalli diversi uno di fayalite e uno di forsterite); $Mg Mg SiO_4 + Fe Fe SiO_4$.
2. Con magnesio e ferro in due siti distinti; $Mg Fe SiO_4$.

Queste due possibilità, caratterizzate da un elevato ordine, richiederebbero elevate energie e sono in contraddizione col principio di aumento dell'entropia (seconda legge della termodinamica).

Dato che energeticamente è molto complesso ottenere 1, 2 si ottiene nella maggior parte dei casi un sito con magnesio e ferro completamente disordinati:

3. Con entrambi i siti occupati al 50% da magnesio e al 50% da ferro. Si forma una sostanza in cui la distribuzione di magnesio ferro nelle due posizioni ottaedriche è disordinata.



Le soluzioni solide sono facilitate se la valenza e il raggio ionico degli ioni sostituenti sono simili. Nel caso di prima si osserva che la valenza del ferro e del magnesio sono identiche sono entrambe bivalenti.

- **Buona:** Se abbiamo la stessa valenza i raggi ionici dei cationi che si scambiano differiscono di un 15% allora la soluzione solida è facilitata e si possono osservare soluzioni solide complete. È il caso che si verifica con l'olivina dove il magnesio e il ferro hanno raggi ionici molto simili, 0.80 per il ferro bivalente e 0.74 per il magnesio bivalente. Quindi se si fa una proporzione essa sarà molto inferiore al 15%.
- **Limitata:** Se abbiamo la stessa valenza i raggi ionici dei cationi che si scambiano differiscono da un 15% a un 30% la soluzione solida sarà limitata o rara quindi alcune proporzioni non si verificheranno. Ad esempio si può scambiare il manganese bivalente al posto del ferro o del magnesio nella struttura dell'olivina. Si può notare che la differenza col ferro è del 14% mentre quella col magnesio è del 21% questo significa che il manganese bivalente potrà sostituirsi molto bene con il ferro bivalente, al contrario se si sostituisce il manganese con il magnesio la soluzione solida sarà limitata.
- **Mai:** Se invece abbiamo dei cationi che hanno differenza di raggio ionico maggiore al 30% normalmente non si ha soluzione solida. Questo perché la differenza di raggio ionico è troppo grossa.

La soluzione solida è anche facilitata se la **configurazione elettronica esterna** degli ioni vicarianti è **analoga** poiché permette la formazione di legami dello stesso tipo.

Tipi di sostituzioni:

- **Cationica semplice:** La carica non cambia.

Esempi:

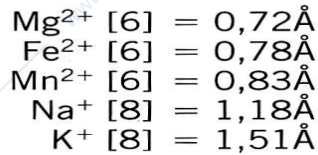
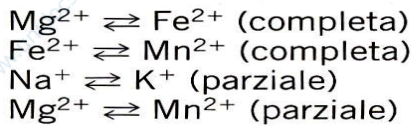
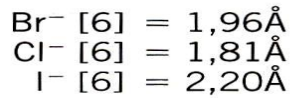
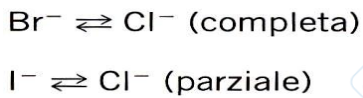
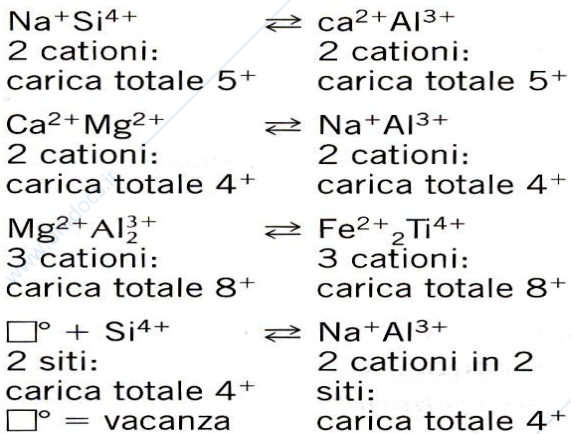
- Magnesio bivalente si scambia con ferro bivalente (**completa**);
- Sodio e potassio (**parziale**, perché i raggi ionici sono molto differenti, sodio 1.15 potassio 1.51).

- **Anionica semplice:** Non solo i cationi possono essere sostituiti ma anche gli anioni anche se è più raro.

Esempio:

- Bromo e cloro (**completa**);
- Iodio e cloro (**parziale**, raggi ionici molto diversi).

- **Cationica accoppiata:** Prevede di mantenere la carica complessiva anche se coinvolgiamo atomi/cationi con diverse cariche.

Cationica semplice:**Anionica semplice:****Cationica accoppiata:****Grado di soluzione solida:**

completa ad alta temperatura nei plagioclasii

limitata come nell'onfacite, un pirosseno

estesa come nel gruppo dello spinello

estesa, come nell'arfvedsonite, un anfibolo sodico

Se la valenza è diversa non ci sarà soluzione a meno che non ci siano sostituzione accoppiate.

Struttura del plagioclasio:

Nella struttura del plagioclasio abbiamo una serie di siti tetraedrici e poi abbiamo dei siti interstiziali larghi. Nei siti tetraedrici ci finiscono sia il silicio che l'alluminio, quindi possono scambiarsi l'uno per l'altro in questi siti, invece nei vuoti che rimangono è dove finiscono sodio e calcio. Gli apici dei tetraedri sono in condivisione.

Data la presenza di alluminio, l'ossigeno non hanno la carica che dovrebbero avere nei siti tetraedrici e per questo hanno bisogno di carica addizionale data da sodio e calcio.

Quindi la coordinazione del sodio del calcio sarà grande (coordinazione 9) e non dipende solo dalla differenza del raggio ionico tra sodio e ossigeno e calcio e ossigeno ma anche dalla struttura dell'impalcatura costituito da questi vuoti molto grandi.

Possiamo costituire un **diagramma di fase** tale che vengono considerate temperatura e percentuale dei componenti, dove a un estremo viene messa la albite, plagioclasio ricco di sodio e dall'altro la anortite, plagioclasio ricco di calcio. Come per il diagramma di fase dell'olivina è possibile osservare che passando dal liquido, raffreddando alla linea di liquidus, dove si andrà a cristallizzare un plagioclasio più ricco in calcio e poi via via che si raffredda diventando un solido e cristallizzando diventa più ricco in sodio via via finché non si raggiunge la fase in cui si ha fase cristallina. Quindi quello che si crea è un plagioclasio ricco nel nucleo di anortite quindi calcio e sui bordi di sodio quindi albite.

Struttura della giadeite:

Pirosseno monoclinico il quale silicio costituisce catene di tetraedri.

L'alluminio va a scambiarsi nei siti ottaedrici con il magnesio, quindi si possono scambiare in questo sito. Sodio e calcio invece si scambiano in siti ancora più grandi di dimensione.

L'alluminio potrebbe andare nel tetraedro? Sì, ci sono pirosseni in cui accade ma bisogna bilanciare la carica.

Granato:1. Serie **piralspite**:

- | | |
|---|---------------------------|
| ➤ Piropo: $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ | $a_0 = 11.46 \text{ \AA}$ |
| ➤ Almandino: $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ | 11.53 |
| ➤ Spessartina: $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ | 11.62 |

2. Serie **ugrandite**:

- | | |
|---|-------|
| ➤ Uvarovite: $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$ | 11.99 |
| ➤ Grossularia: $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ | 11.85 |
| ➤ Andradite: $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ | 12.06 |

I granati sono costituiti da un impalcatura di tetraedri e ottaedri.

Al centro dei tetraedri vi è il silicio mentre al centro degli ottaedri possono stare Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} , al centro dei cubi possono starci Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} .

Lo ione Ca^{2+} ha un raggio decisamente maggiore di Mg^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} e perciò non è vicariante in modo completo con loro in questo sito (soluzione solida limitata → lagune di miscibilità).

I parametri di cella (periodicità) sono tutti uguali, e ci dà la periodicità.

I granati sono costituiti da un impalcatura di tetraedri e ottaedri.

Epidoto - clinozoisite (monoclina)

Formula: ${}^{\text{VIII}}\text{A}_2{}^{\text{VI}}\text{B}_3\text{O}({}^{\text{IV}}\text{TO}_4)({}^{\text{IV}}\text{T}_2\text{O}_7) (\text{OH})$

Struttura: Abbiamo catene di ottaedri che condividono spigoli. Nel sito B abbiamo alluminio oppure ferro trivalente (nell'epidoto). I tetraedri solitamente condividono un vertice con un ottaedro, ma a volte condividono un vertice tra due tetraedri e vanno a formare questa parte della formula (${}^{\text{IV}}\text{T}_2\text{O}_7$).

La clinozoisite è monoclina. Sorosilicati.

Spinelli:

Formula: AB_2O_4

Nella struttura dello spinello abbiamo strati fatti solo di tetraedri e strati costituiti da tetraedri e ottaedri. Abbiamo impaccettamento cubico compatto a facce centrate. Al centro della faccia vi è un tetraedro e anche nei vertici.

Nello spinello in senso stretto abbiamo magnesio e alluminio. L'alluminio lo possiamo sostituire con ferro bivalente e il magnesio con un titanio tetravalente. In questo caso quindi l'alluminio può essere sia nell'ottaedro che nel tetraedro e la stessa cosa per il magnesio. Gli spinelli costituiscono solitamente delle soluzioni solide complete facilmente.

Anfibolo:

Struttura molto complessa costituita da due catene di tetraedri che si uniscono lateralmente. Ci sono molti siti ottaedrici alcuni più grandi, altri più piccoli e ancora intermedi. Nei siti ottaedrici possiamo sostituire dei cationi che hanno dimensioni simili.

Normalmente abbiamo magnesio in coordinazione ottaedrica.
Calcio in ottaedri più grandi.

Solitamente possono esserci delle vacanze che possono essere occupate dal potassio, e per compensare la carica del potassio è possibile inserire sodio monovalente.

Quando nella struttura si hanno vacanze si ha tremolite, se si inserisce potassio si ha la richterite potassica.

Microclino varietà amazzonite:

Feldspato che ha la seguente composizione formula: $\text{K}^+ (\text{AlSi}_3\text{O}_8) \Rightarrow \text{K}^{+1-2x} \text{Pb}^{2+}_x (\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

Se prendo un atomo di potassio e lo scambio in una particolare proporzione: prendo due potassi e li scambio con un piombo bivalente e si forma una vacanza.

Nella amazzonite c'è pochissimo piombo, dell'ordine di un millesimo di 10^{-3} , come proporzione ma questo basta per la formazione del cosiddetto centro di colore, che spiega il colore particolarissimo di questa varietà di microclino.

Quindi per ricapitolare possiamo dire che l'isomorfismo è fondamentale per capire i processi geologici quali processi di crescita, l'ordinamento di cationi attraverso una soluzione solida ci può dare informazioni su a quale temperatura si è equilibrato il minerale, e può spiegare caratteristiche fisiche che osserviamo nei cristalli.

ESSOLUZIONE / SMESCOLAMENTO

Con l'abbassamento della temperatura e quindi diminuzioni di energia termica nel reticolo, la tolleranza di un termine estremo per ospitare lo ione complementare diminuisce.

In certe soluzioni solide questo può portare ad una ammissione limitato dello ione più piccolo (o grande). Come risultato la struttura può rigettare l'eccesso non più tollerato ("smescolamento").

Ad alta temperatura l'impalcatura di ossigeni, i siti, saranno più larghi, c'è più tolleranza nella differenza di raggi ionici, quindi c'è più tolleranza. Quando siamo a bassa temperatura gli ossigeni continuano a ricompattarsi, quindi la tolleranza è minore. Quindi certi elementi migrano, si separano, e vanno a formare una struttura dove ci sono i cationi grossi e l'altra dove ci sono i cartoni piccoli, una struttura dove ci sono cationi di una carica e una struttura dove ci sono cationi della carica opposta e questo porta alla formazione di cristalli nel cristallo, c'è uno smescolamento. Questo può essere fatto seguendo regole cristallografiche oppure in modo discontinuo questo dipende da come sono disposti siti coinvolti nella struttura e se ci sono vie preferenziali per spostarsi i cationi.

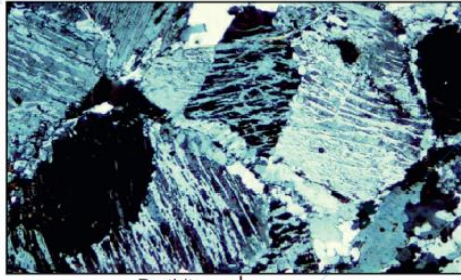
Il processo si chiama **essoluzione** e il prodotto può essere rappresentato da lamelle orientate, della fase complementare minoritaria, nella fase più abbondante ospite.

Questo ci dà informazione che quel cristallo è cresciuto in condizioni di stabilità diverse da quelle che si osservano.

Il materiale essoluto può anche essere rigettato completamente dalla fase ospite sotto forma di masse incoerenti.

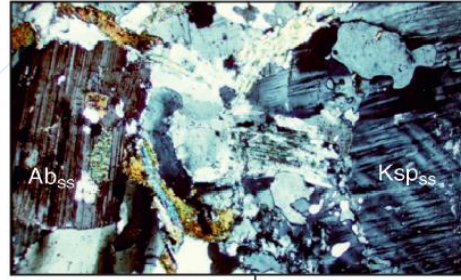
Esempi: Immagini

Hypersolvus granite

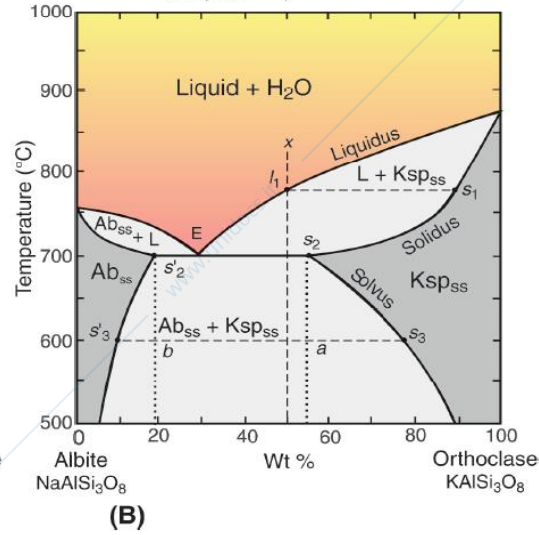
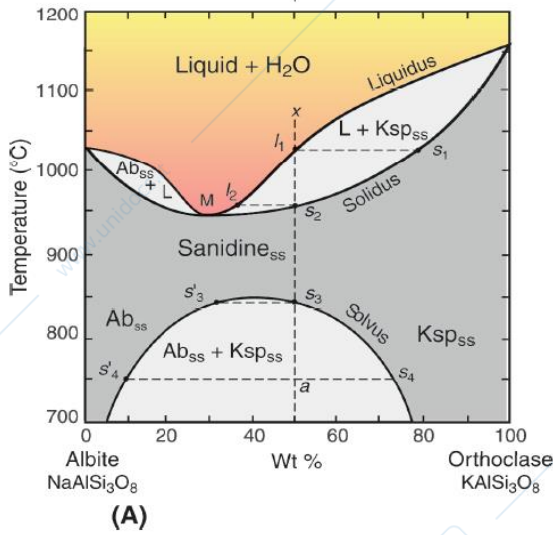


(C) Perthite exsolution

Subsolvus granite



(D) Two separate feldspars



- ✓ A basse temperature (~ 800 °C), la solida soluzione tra le due composizioni è limitata.
- ✓ A circa 1160 °C c'è più sostituzione atomica in enstatite e notevolmente più in augite.
- ✓ Nella parte alta del diagramma (~ 1250 °C), solida soluzione tra le due composizioni di pirosseno è essenzialmente completa (ad eccezione della complicazione a sinistra).

