

III. OKSIDI (UKLJUČUJUĆI OKSIHIDROKSIDE I HIDROKSIDE)



Doc. dr. sc. Andrea Čobić

Sistematska mineralogija (36213)

Akad. god. 2024./2025.

III. OKSIDI (UKLJUČUJUĆI OKSIHIDROKSIDE I HIDROKSIDE)

- široka upotreba minerala razreda oksida:
 - njihovom preradom se dobivaju važni metali kao što su željezo, mangan, aluminij ili uran (hematit, piroluzit, dijaspor, uraninit, redom)
 - za druge grane kao što su kemijska industrija, farmacija, visoka tehnologija (heksagonski feriti – bitni za razvoj telekomunikacijske grane)
 - korisne tvari za građevinarstvo: vapno i portlandit
 - izuzetno značenje u istraživanju postanka stijena (minerali grupe spinel, kao i minerali koji sadrže REE)
 - pojedini minerali razreda oksida posjeduju kristalnu strukturu tipa heksagonske ili kubične guste slagaline
 - kao ukrasno ili drago kamenje



III.5. OKSIDI AO_2

▪ III.5.A. oksidi AO_2

▪ GRUPA KREMENA (KVARCA)

- niskotemperaturni kremen – α - SiO_2
 - visokotemperaturni kremen – β - SiO_2
 - niskotemperaturni tridimit – α - SiO_2
 - visokotemperaturni tridimit – β - SiO_2
 - niskotemperaturni kristobalit – α - SiO_2
 - visokotemperaturni kristobalit – β - SiO_2
 - opal - $SiO_2 \times nH_2O$
- ostale polimorfne modifikacije SiO_2 :
- coesit - SiO_2

▪ GRUPA RUTILA

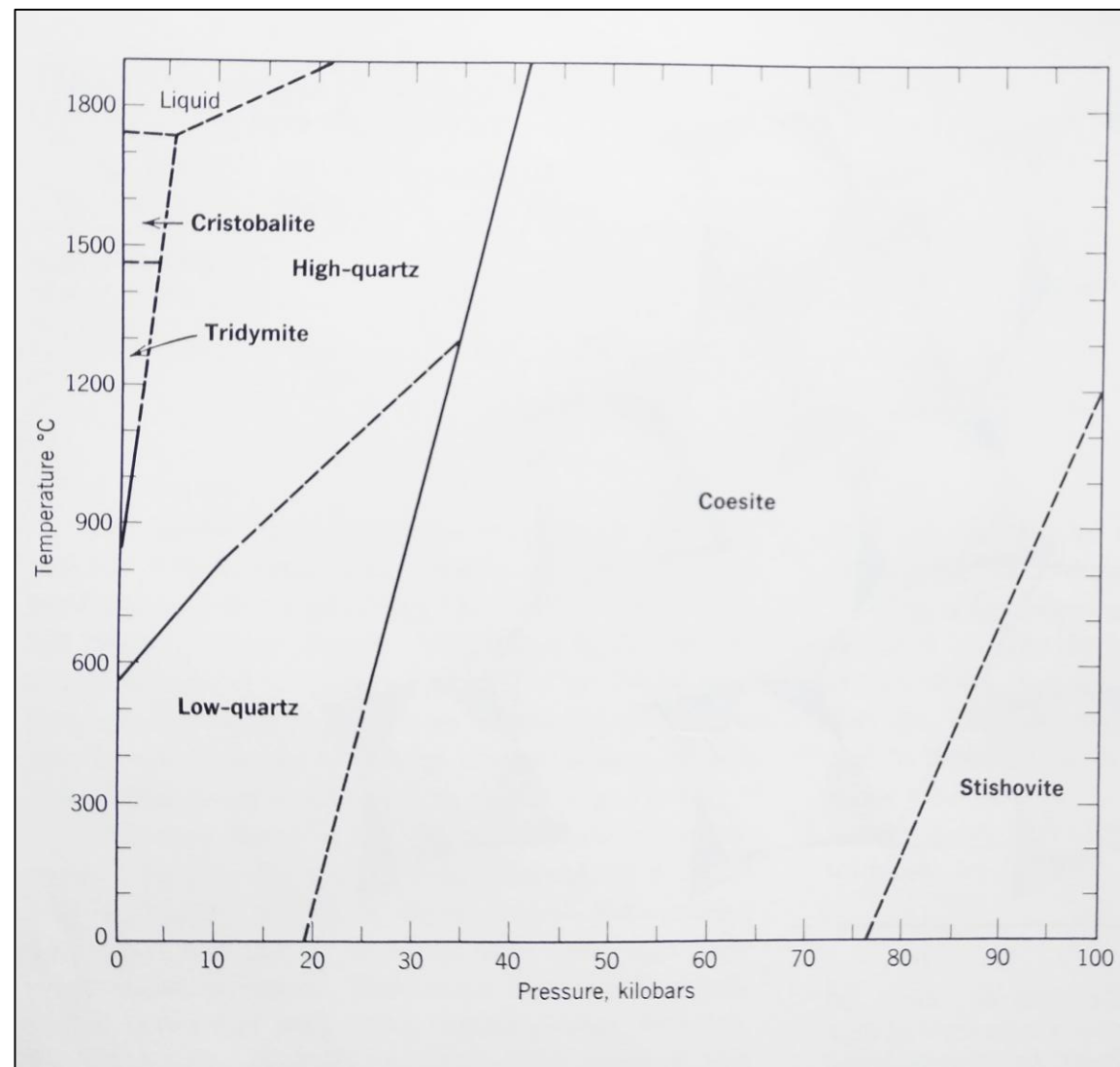
- rutil – TiO_2
 - argutit – GeO_2
 - kasiterit – SnO_2
 - paratelerit – TeO_2
 - platnerit – PbO_2
 - piroluzit (polianit) – MnO_2
 - squawcreekit – $Fe^{3+}Sb^{5+}O_4$
 - stishovit – SiO_2
- anatas – TiO_2
- brookit – TiO_2
- ### ▪ GRUPA URANINITA
- uraninit – UO_2
 - torijanit – ThO_2



KREMEN - SiO_2

- POLIMORFNE MODIFIKACIJE SiO_2
- niskotemperaturni kremen – α - SiO_2
- niskotemperaturni tridimit – α - SiO_2
- niskotemperaturni kristobalit – α - SiO_2
- visokotemperaturni kremen – β - SiO_2
- visokotemperaturni tridimit – β - SiO_2
- visokotemperaturni kristobalit – β - SiO_2
- coesit - SiO_2
- stishovit – $\text{SiO}_2 \rightarrow$ GRUPA RUTILA
- opal - $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$

GRUPA KREMENA



POLIMORFNE MODIFIKACIJE SiO_2

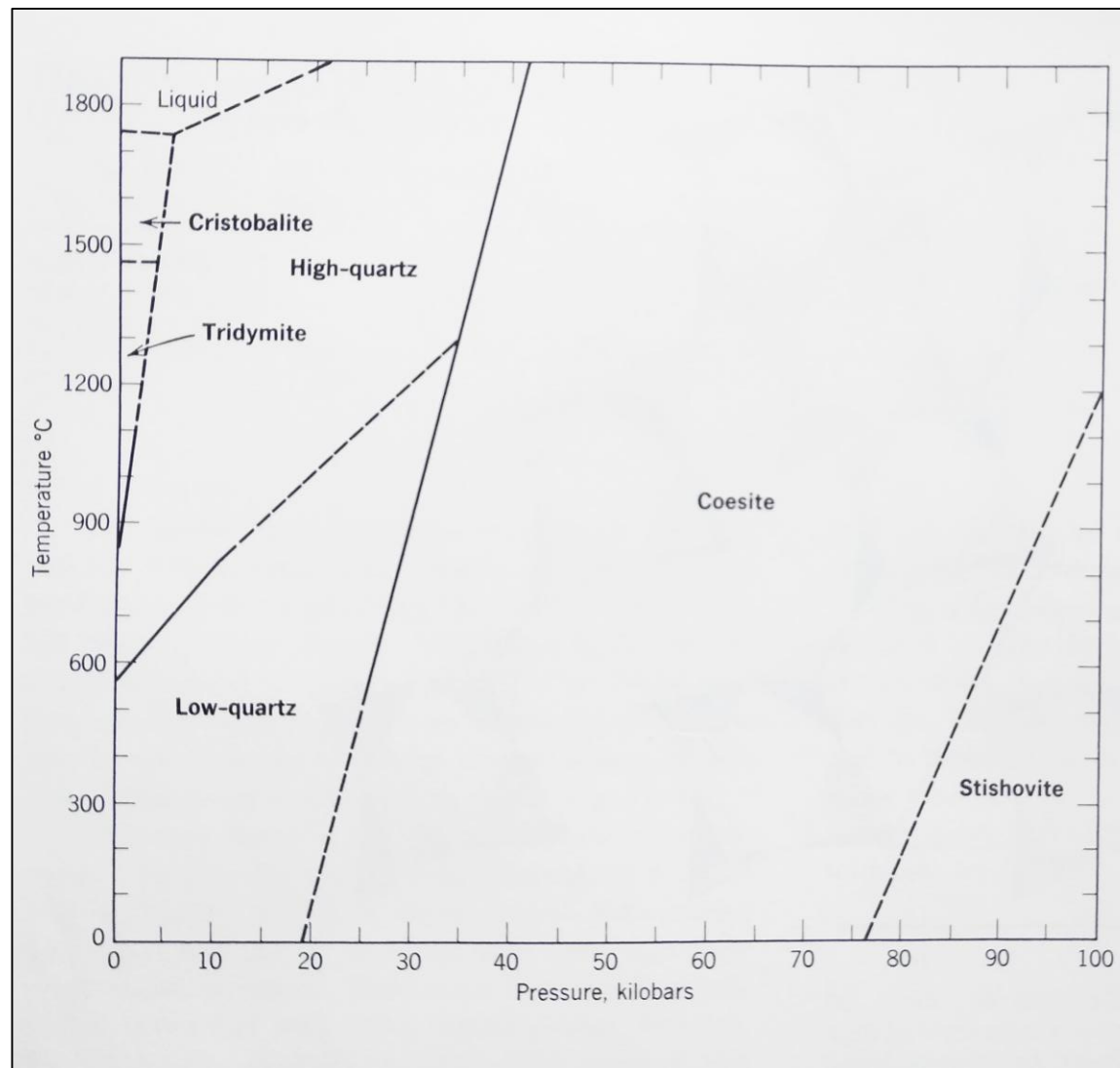
TABLE 11.3 Polymorphs of SiO_2

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

*Only polymorph with Si in octahedral coordination with oxygen.

TABLE 11.4 Inversion Temperatures for Displacive Transformations in Some SiO_2 Polymorphs

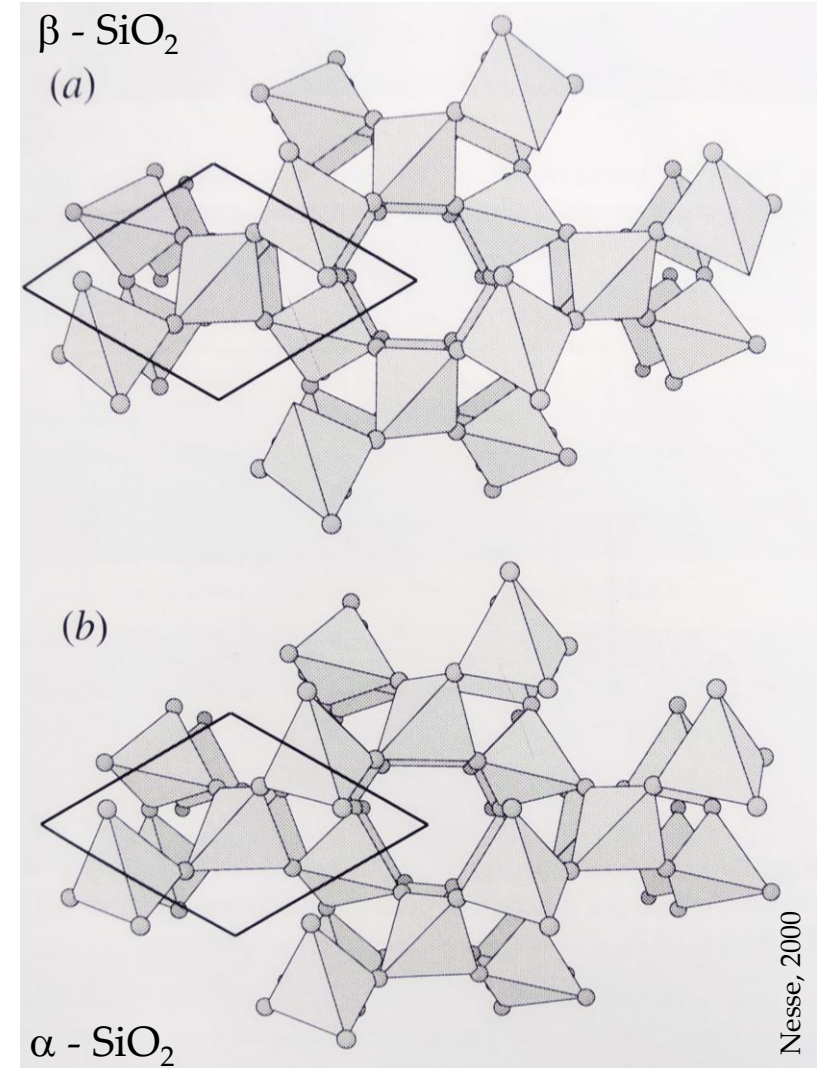
High T Polymorph	Minimum Crystallization T for Stable Form at 1 Atmosphere P	Inversion to Low T Form at 1 Atmosphere P
High cristobalite	1470°C	~268°C
High tridymite	870°C	~120°–140°C
High quartz	574°C	573°C



KIRSTALNA STRUKTURA KREMENA

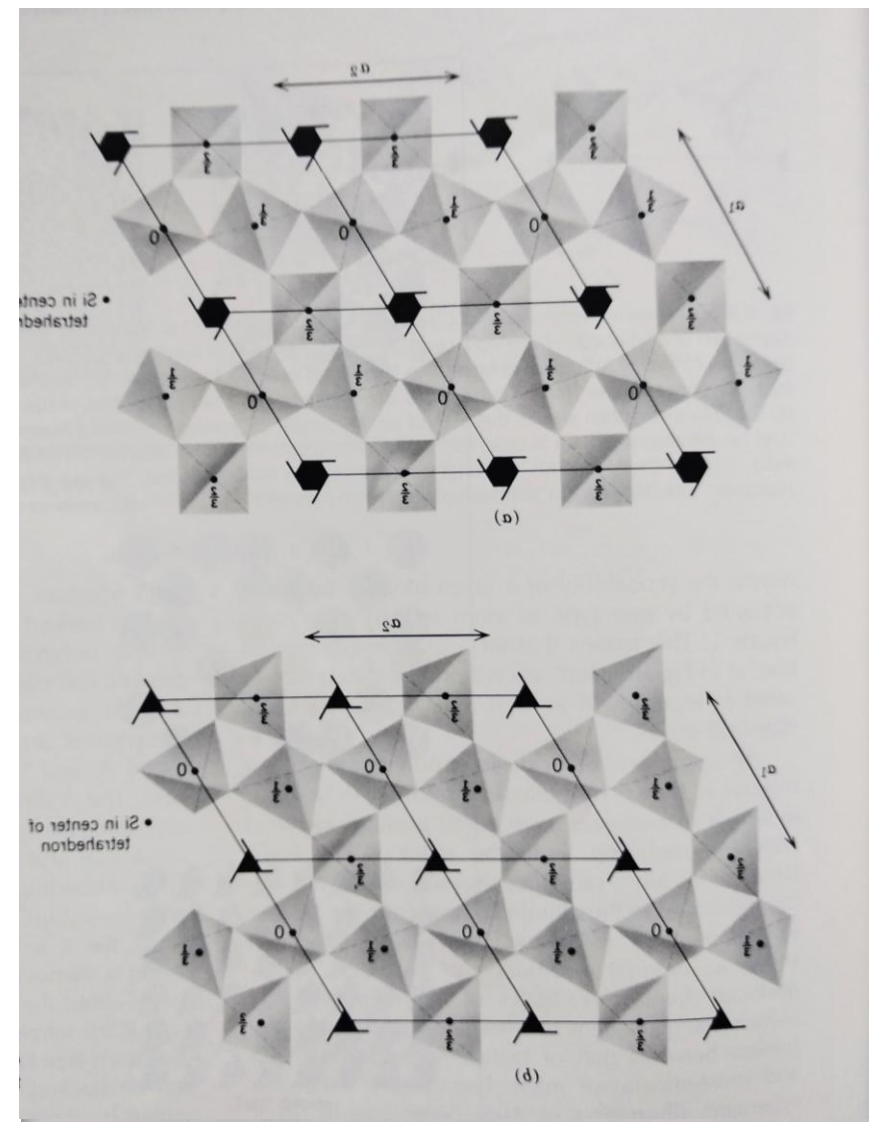
	$\alpha - \text{SiO}_2$	$\beta - \text{SiO}_2$
KRISTALNI SUSTAV	heksagonski	
KRISTALNI RAZRED	32	622
PROSTORNA GRUPA	$P3_12$ (lijevi) / $P3_22$ (desni)	$P6_222$ / $P6_422$
KRISTALNA STRUKTURA	<ul style="list-style-type: none"> • atomi Si i O se slažu u beskonačne lance duž kristalografske osi c. • svaki atom silicija je u tetraedarskom okruženju atoma kisika, a svaki atom kisika je podijeljen između dva atoma silicija • tetraedri se vežu u prostornu, beskonačnu mrežu. 	

POGLED S BOČNE STRANE



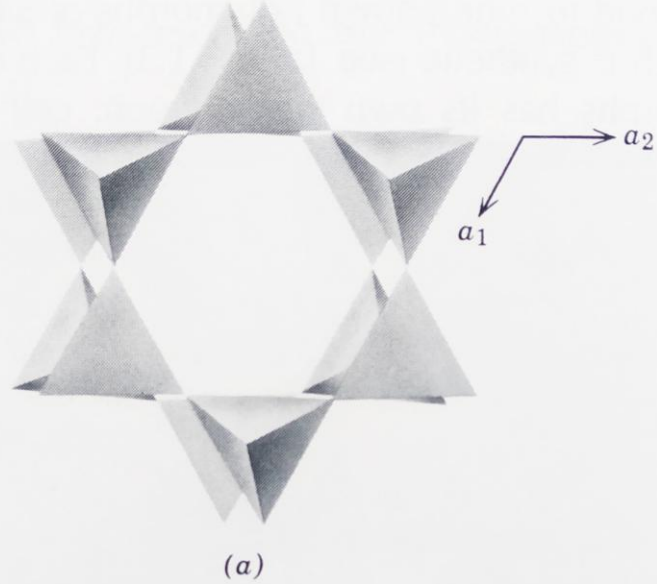
KIRSTALNA STRUKTURA KREMENA

	$\alpha - \text{SiO}_2$	$\beta - \text{SiO}_2$
KRISTALNI SUSTAV	heksagonski	
KRISTALNI RAZRED	32	622
PROSTORNA GRUPA	$P3_12$ (lijevi) / $P3_22$ (desni)	$P6_222$ / $P6_422$
KRISTALNA STRUKTURA	<ul style="list-style-type: none"> atomi Si i O se slažu u beskonačne lance duž kristalografske osi c. 	
	<ul style="list-style-type: none"> duž k.o. c se protežu i helikogire trećeg reda tako da kristali mogu biti lijevi i desni 	<ul style="list-style-type: none"> duž k.o. c se protežu i helikogire šestog reda tako da kristali mogu biti lijevi i desni
	<ul style="list-style-type: none"> svaki atom silicija je u tetraedarskom okruženju atoma kisika, a svaki atom kisika je podijeljen između dva atoma silicija tetraedri se vežu u prostornu, beskonačnu mrežu. 	

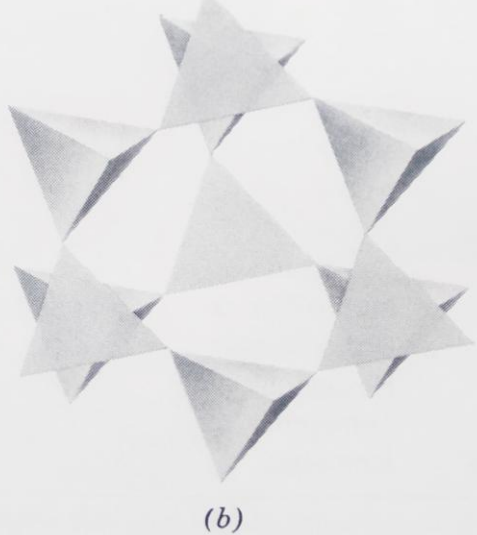


III.5.A. OKSIDI AO_2 – POLIMORFNE MODIFIKACIJE SiO_2

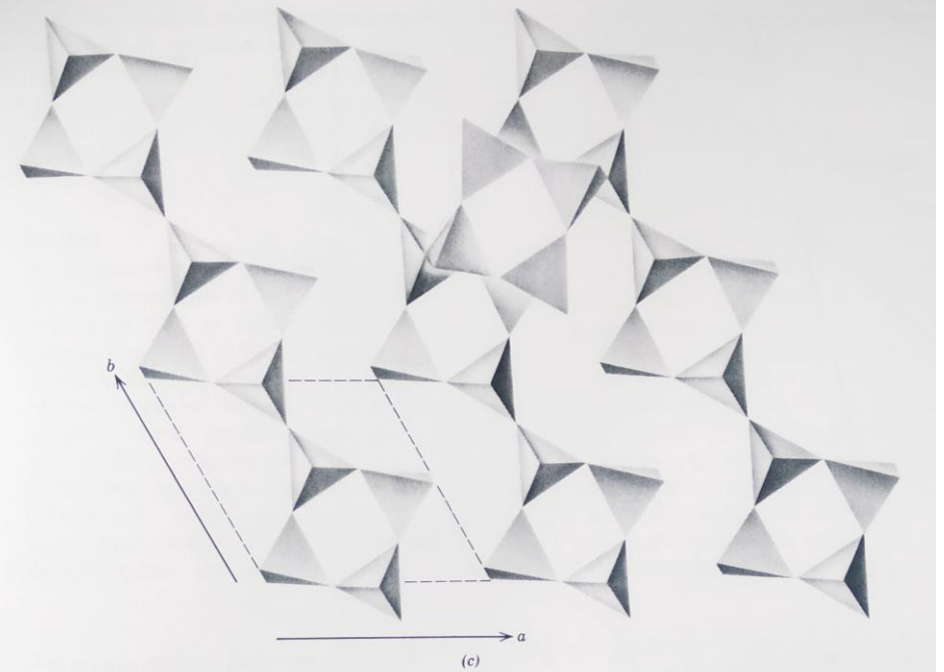
KRISTALNA STRUKTURA TRIDIMITA



KRISTALNA STRUKTURA KRISTOBALITA



KRISTALNA STRUKTURA COESITA



KRISTALNA STRUKTURA STISHOVITA

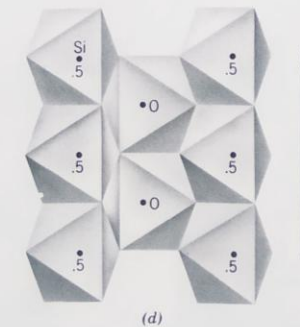
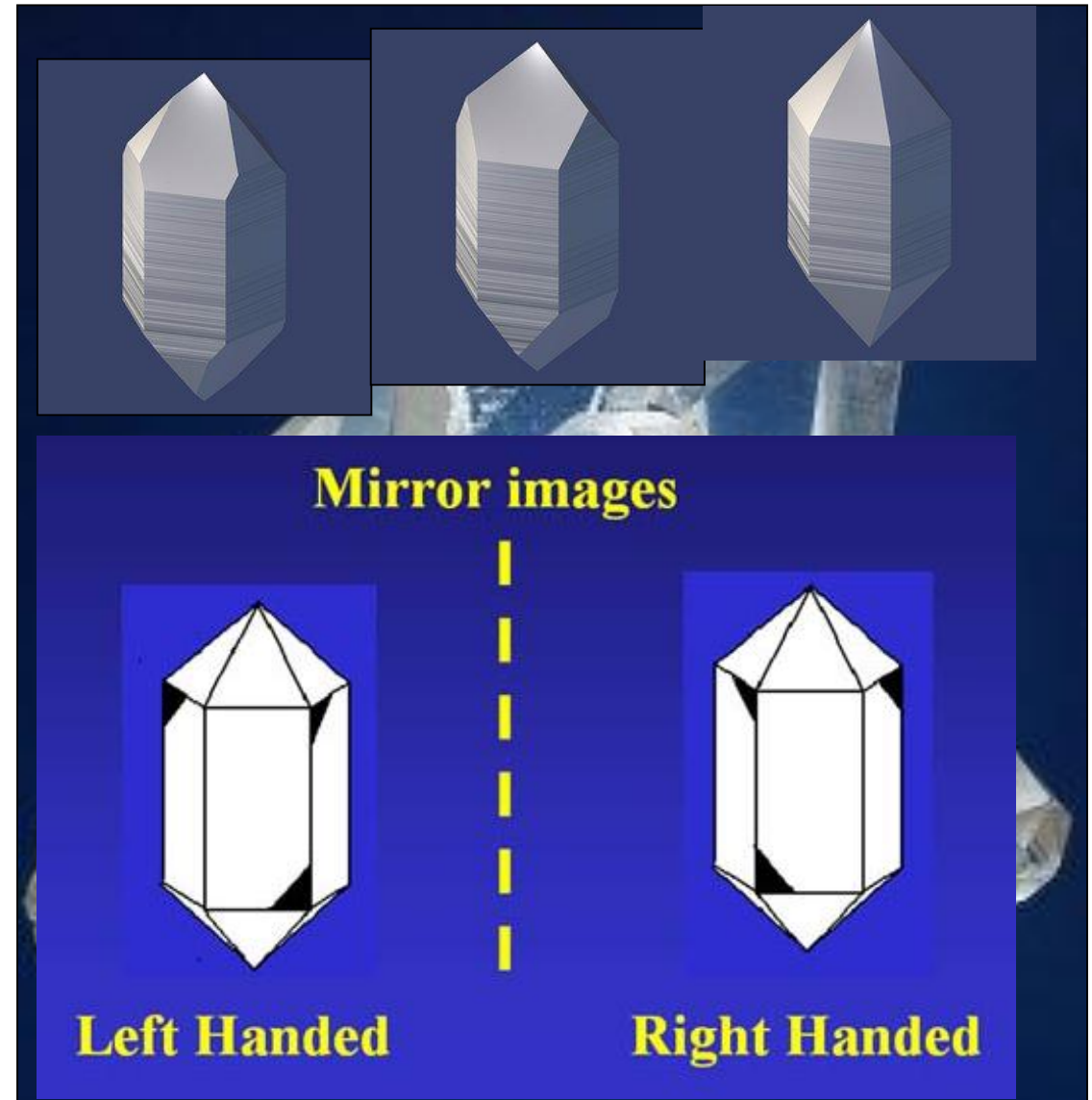


FIG. 11.45. (continued) (c) Coesite structure showing four-membered tetrahedral rings that lie parallel to (001). (d) Structure of stishovite, with Si in octahedral coordination with oxygen, projected on (100) (a, b, c, and d after J. J. Papike, and M. Cameron, 1976, Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest. *Reviews of Geophysics and Space Physics* 14: 37–80.)



III.5.A. OKSIDI AO_2 – NISKOTEMPERATURNI KREMEN - α - SiO_2

- **KRISTALNI SUSTAV:** heksagonski
- **KRISTALNI RAZRED:** 32
- **PROSTORNA GRUPA:** $P3_12$ (lijevi) / $P3_22$ (desni - morfološki)
- **HABITUS:** čest je u vidu kristala, kao masivan, zrnat, agregati, sigast, konkrecije, geode.
- **KRISTALI** → samostalni i u druzama.
- kristali su potpuno razvijeni, prirasli na podlogu, kratko- do dugoprizmatski, igličasti, te izduženi duž k.o. c.
- *karakteristično za kremen je da su plohe heksagonske prizme 1. položaja horizontalno prutane. Često su terminirane pozitivnim i negativnim romboedrom → ako su podjednako razvijeni simuliraju heksagonsku dipiramidu*
- mogu biti skeletno razvijeni ili enantiomorfni → morfološki lijevi i desni kvarc



III.5.A. OKSIDI AO_2 – NISKOTEMPERATURNI KREMEN - α - SiO_2

- KRISTALNI SUSTAV: heksagonski
- KRISTALNI RAZRED: 32
- PROSTORNA GRUPA: $P3_12$ (lijevi) / $P3_22$ (desni - morfološki)
- HABITUS: čest je u vidu kristala, kao masivan, zrnat, agregati, sigast, konkrecije, geode.
- KRISTALI → samostalni i u druzama.
- kristali su potpuno razvijeni, prirasli na podlogu, kratko- do dugoprizmatski, igličasti, te izduženi duž k.o. c.
- karakteristično za kremen je da su plohe heksagonske prizme 1. položaja horizontalno prutane. Često su terminirane pozitivnim i negativnim romboedrom → ako su podjednako razvijeni simuliraju heksagonsku dipiramidu
- mogu biti skeletno razvijeni ili enantiomorfni → morfološki lijevi i desni kvarc
- karakteristični su sraslaci:
 - Brazilski zakon
 - Dauphinejski zakon
 - Japanski zakon

• Brazilski



• Dauphinejski



• Japanski



III.5.A. OKSIDI AO_2 – NISKOTEMPERATURNI KREMEN - α - SiO_2

- **TVRDOĆA:** 7.
- **GUSTOĆA:** 2,65.
- **KALAVOST:** praktično nema.
- **LOM:** školjkast do poluškoljkast kod kristala, ravno školjkast kod masivnih agregata, neravan do kukičast kod fibrozni agregata.
- **BOJA I CRT:** Bijel, bezbojan, siv, žut, ljubičast, ružičast, crn. Uzroci obojenja su različiti – od uklopaka do defekata u strukturi. Kriptokristalasti varijeteti mogu biti obojeni još i plavkasto, zeleno, smeđe, crveno. Crt je bijel.
- **SJAJ:** na plohama kristala staklast do mutan, na lomu mastan do voštan.
- **NAČIN POJAVLJIVANJA:** najčešći mineral koji se nalazi u sastavu mnogih stijena i rudnih ležišta. Najljepši primjerci se nalaze u pegmatitima.
- **LOKALITETI:** lijepi kristali ili druze nađeni su u Japanu, Rusiji (Ural, Sibir), Madagaskaru (kristal obujma 8 m!)...
- **POSEBNA SVOJSTVA:** optički je aktivna supstanca, te pokazuje svojstvo piezo- i piroelektriciteta.



III.5.A. OKSIDI AO_2 – NISKOTEMPERATURNI KREMEN - α - SiO_2

- poznat je čitav niz varijeteta kremen:
 - makrokristalni varijeteti
 - mikro- do kriptokristalni varijeteti → *kalcedon*: submikroskopska do mikroskopska vlakanca raspoređena u obliku siga, konkrecija, geoda, bubrega ili žilica s voštanim sjajem



MAKROKRISTALNI KREMEN – GORSKI KRISTAL (PROZIRAC)



- bezbojan, proziran
- u pegmatitima Brazila (Minas Gerais), u SZ Rumunjskoj u pješčenjacima (Maramureš) ("marmaroški dijamanti")



MAKROKRISTALNI KREMEN – AMETIST



- ljubičast
- obično su slobodni vrhovi kristala intenzivnije obojeni
- boju mu daje Fe^{3+} koji se kao nečistoća nalazi na mjestu Si^{4+} pa zračenjem prelazi u Fe^{4+} (kratkog trajanja) te se između njega i kisika događa prijenos naboja koji uzrokuje boju
- ima ga najviše u Brazilu (Rio Grande do Sul)



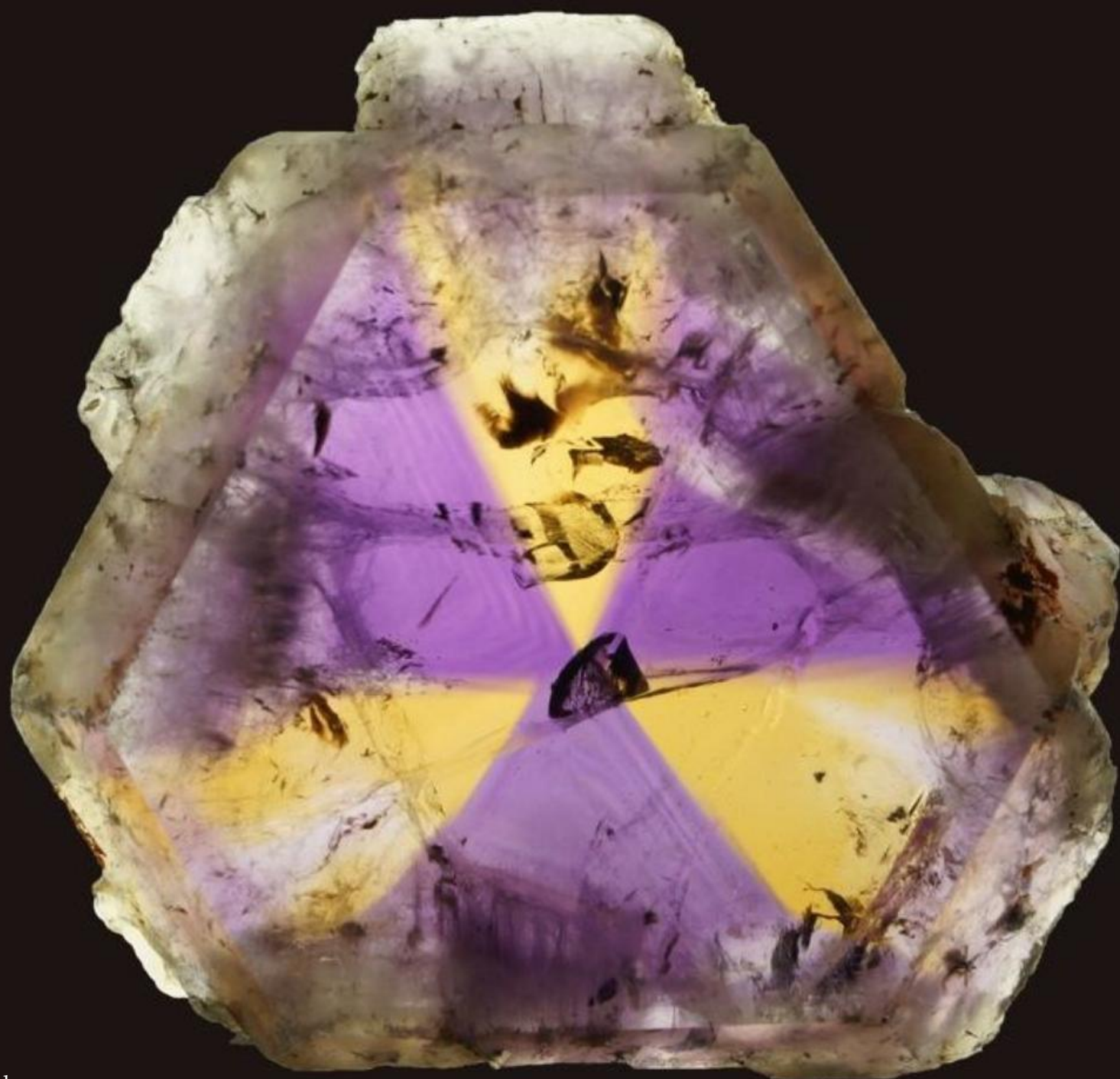
MAKROKRISTALNI KREMEN – CITRIN

- žut
- zagrijavanjem ametista (ljubičastog) može se dobiti citrin (žut)



AMETRIN





MAKROKRISTALNI KREMEN – ČAĐAVAC (RAUCH KVARC)



- siv, smeđ
- na takvim primjercima može se javiti dikroizam: žućkasto i crvenkasto smeđ /smeđ
- dolazi u pegmatitima i nižetemperaturnim hidrotermalnim žilama, u žilama alpskog tipa; ima ga u Hrvatskoj u pegmatitnim žilama Moslavačke gore



III.5.A. OKSIDI AO_2 – NISKOTEMPERATURNI KREMEN - α - SiO_2

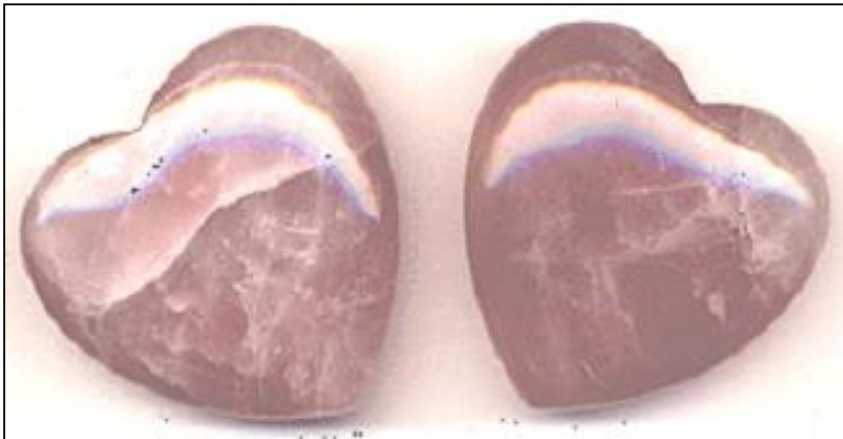
MAKROKRISTALNI KREMEN – MORION



▪ crn



MAKROKRISTALNI KREMEN – RUŽIČNJAK (ROZE KVARC)



- ružičast
- ružičastu boju daju mu uklopci rutila (TiO_2)
- dolazi u najmlađim dijelovima pegmatitnih žila; npr. kod mjesta Araçuaí (u blizini Governador Valadares, Minas Gerais, Brazil)



MAKROKRISTALNI KREMEN – BJELUTAK (MLIJEČNJAK)



- bijel
- bijelu boju daju mu fluidni uklopci; naziva se i žilni kremen jer najčešće dolazi u žilama, ima ga na Medvednici



MAKROKRISTALNI KREMEN – AVENTURIN



- zelenkast, smečkast
- zelenkastu boju mu daju uklopci fuksita (kromni tinjac), smečkastu boju mu daju uklopci pirita i goethita
- AVENTURIZIRANJE - optički efekt, svjetlucanje; uzrokovano refleksijom sa ploha fuksita



MAKROKRISTALNI KREMEN – FERUGINOZNI KREMEN



- žut, smeđ, crven
- boju mu daju uklopljeni željezoviti minerali



MAKROKRISTALNI KREMEN – SAGENIT (VENERINA KOSA)



- uklopci rutila u kremenu
- ako su iglice rutila debele i izdužene, tj. vidljive golim okom u kristalu prozirca, onda se to naziva Venerina kosa ili sagenit



MAKROKRISTALNI KREMEN – UKLOPCI ZLATA U KREMENU



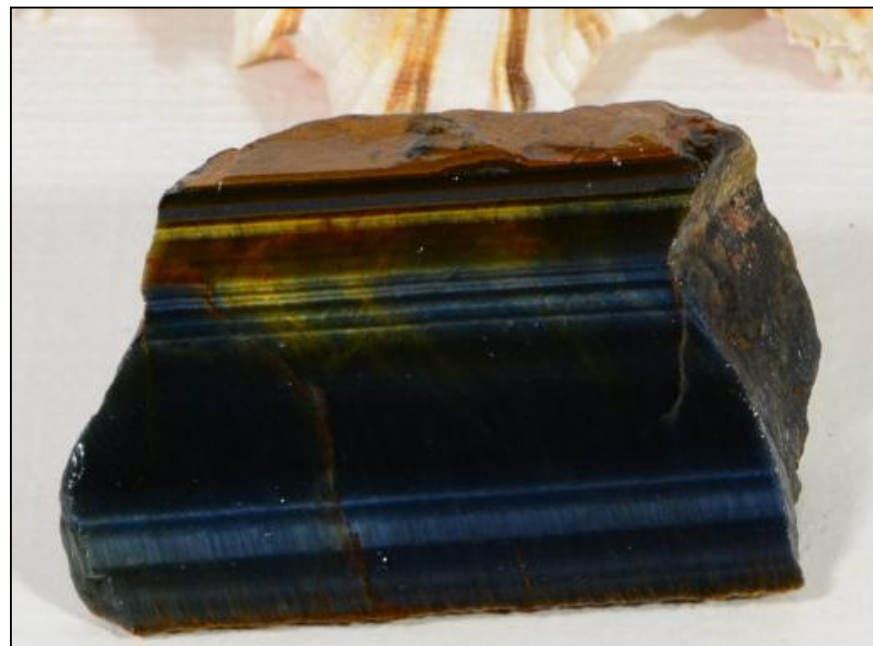
MAKROKRISTALNI KREMEN S UKLOPCIMA

MAČJE OKO



- proziran kremen, s mutnim sjajem žute, smečkaste, sivkastozelene do zelene boje

SOKOLOVO OKO



- proziran kremen plavkaste boje

TIGROVO OKO



- žuti, smeđi i žutosmeđi



III.5.A. OKSIDI AO_2 – NISKOTEMPERATURNI KREMEN - α - SiO_2

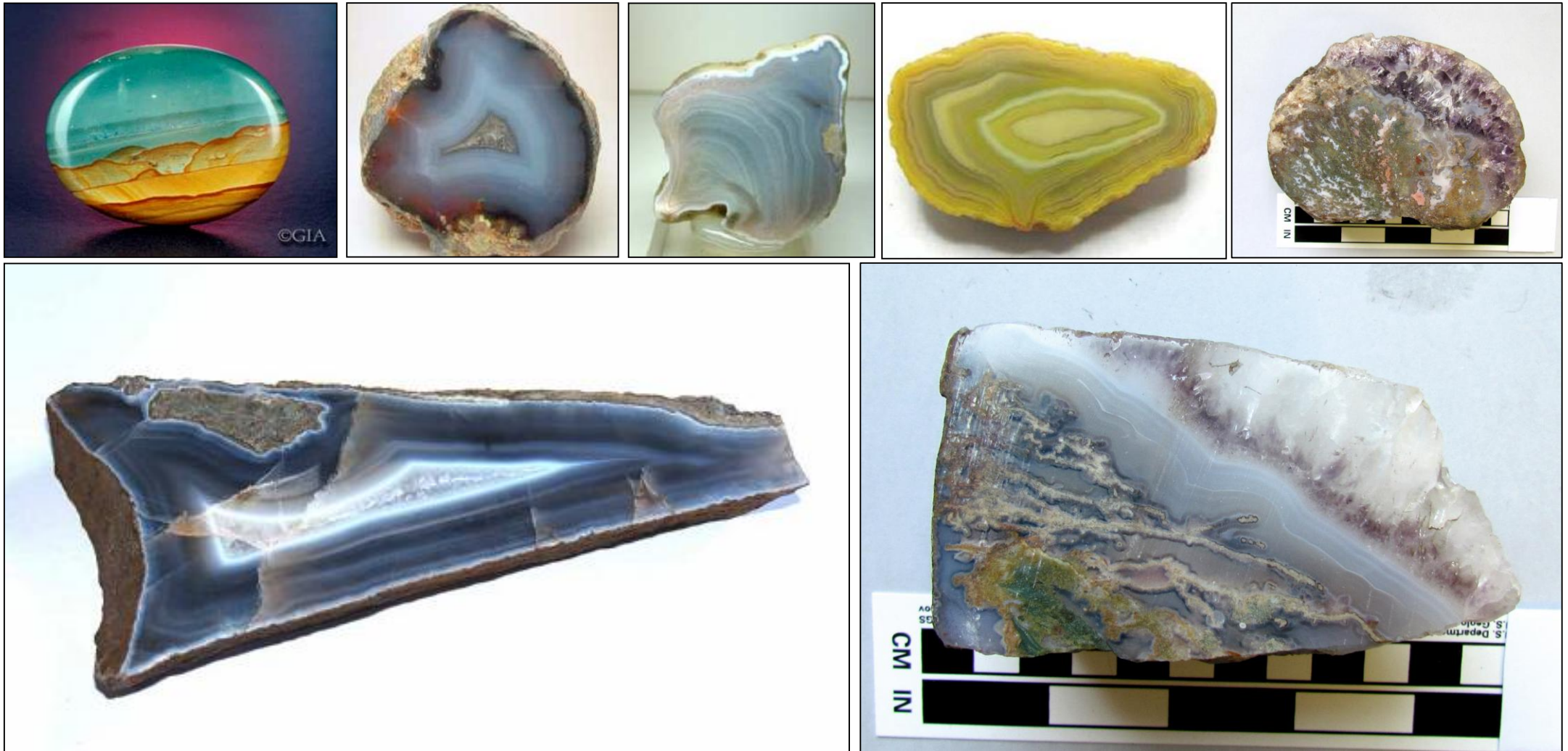
MIKRO – DO KRIPTOKRISTALNI KREMEN

- mikro- do kriptokristalni varijeteti → *kalcedon*: submikroskopska do mikroskopska vlakanca raspoređena u obliku siga, kongrecija, geoda, bubrega ili žilica s voštanim sjajem



III.5.A. OKSIDI AO_2 – NISKOTEMPERATURNI KREMEN - α - SiO_2

MIKRO – DO KRIPTOKRISTALNI KREMEN - AHAT



- zonalno svinut kalcedon s različito obojenim zonama
- Brazil, pokrajini Idar Oberstein (blizu Frankfurta, Njemačka), Lepoglava



III.5.A. OKSIDI AO_2 – NISKOTEMPERATURNI KREMEN - α - SiO_2

MIKRO – DO KRIPTOKRISTALNI KREMEN

KARNEOL



- poput mesa, smeđecrven do žut

PRAZEM (PRAS, KRIZOPRAS)



- boje zelene jabuke, relativno proziran

HELIOTROP (ENG. BLOODSTONE)



- tamnozeleni kalcedon + narančastocrveni jaspis



III.5.A. OKSIDI AO_2 – NISKOTEMPERATURNI KREMEN - α - SiO_2

MIKRO – DO KRIPTOKRISTALNI KREMEN

JASPIS



- 20 i više % primješanog stranog materijala, uglavnom željeznih oksida i hidrata

PLAZMA



- različite nijanse zelene boje, manje prozirna od prazema



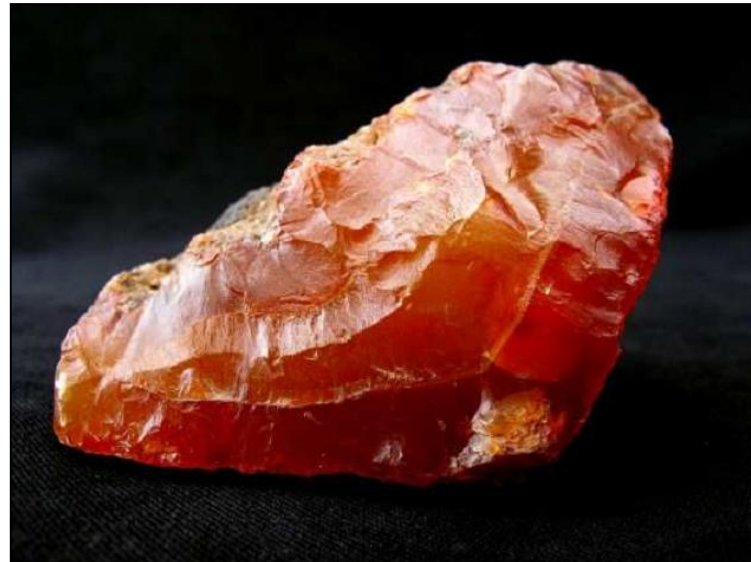
MIKRO – DO KRIPTOKRISTALNI KREMEN

ONIKS



- kalcedon s jasno vidljivom zonalnošću (smeđi i bijeli, crni i bijeli)

SARD



- smečkasto crven, jednoliko obojen kalcedon, uglavnom tvrđi i tamniji od karneola

SARDONIKS



- izmjena sarda i oniksa



III.5.A. OKSIDI AO_2 – VISOKOTEMPERATURNI KREMEN - β - SiO_2

- Polimorfna modifikacija stabilna od 573°C do 870°C
- **KRISTALNI SUSTAV:** heksagonski
- **KRISTALNI RAZRED:** 622
- **PROSTORNA GRUPA:** $C62_2$ / $C62_4$
- **HABITUS:** kristali su uvijek dipiramidalni s vrlo skraćenom prizmom ili bez nje.
- **TVRDOĆA:** 7.
- **GUSTOĆA:** 2,53 na 600°C .
- **KALAVOST:** dobra po {101}, a po {100} ima lučenje.
- **LOM:** školjkast.
- **BOJA I CRT:** bijela, mliječnobijela, sive, bezbojan. Crt je bijel.
- **SJAJ:** staklast.
- **NAČIN POJAVLJIVANJA:** u šupljinama kiselih eruptiva (npr. riolita).
- **LOKALITETI:** Japan, Rumunjska...



III.5.A. OKSIDI AO_2 – POLIMORFNE MODIFIKACIJE SiO_2

POLIMORFNE MODIFIKACIJE SiO_2

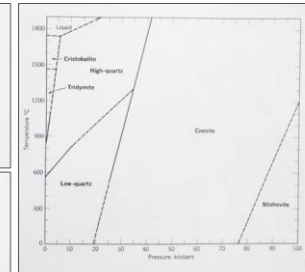
TABLE 11.3 Polymorphs of SiO_2

Name	Symmetry	Space Group	Specific Gravity	Refractive Index (Mean)
Stishovite*	Tetragonal	$P4_1/mnm$	4.35	1.81
Coesite	Monoclinic	$C2/m$	3.01	1.69
Low (α) quartz	Hexagonal	$P6_3/21$ (or $P6_3$)	2.65	1.55
High (β) quartz	Hexagonal	$P6_3/21$ (or $P6_3$)	2.53	1.54
Aciclic quartz [†]	Tetragonal	$P4_2/m$ (or $P4_2$)	2.50	1.52
Low (α) tridymite	Monoclinic or Orthorhombic	$C2/m$ (or $C2$)	2.26	1.47
High (β) tridymite	Hexagonal	$P6_3/mmc$	2.22	1.47
Low (α) cristobalite	Tetragonal	$P4_2/m$ (or $P4_2$)	2.32	1.48
High (β) cristobalite	Isometric	$Fd\bar{3}m$	2.20	1.48

*Data polymorphs with Si in octahedral coordination with oxygen.
†Data polymorphs with Si in octahedral coordination with oxygen.

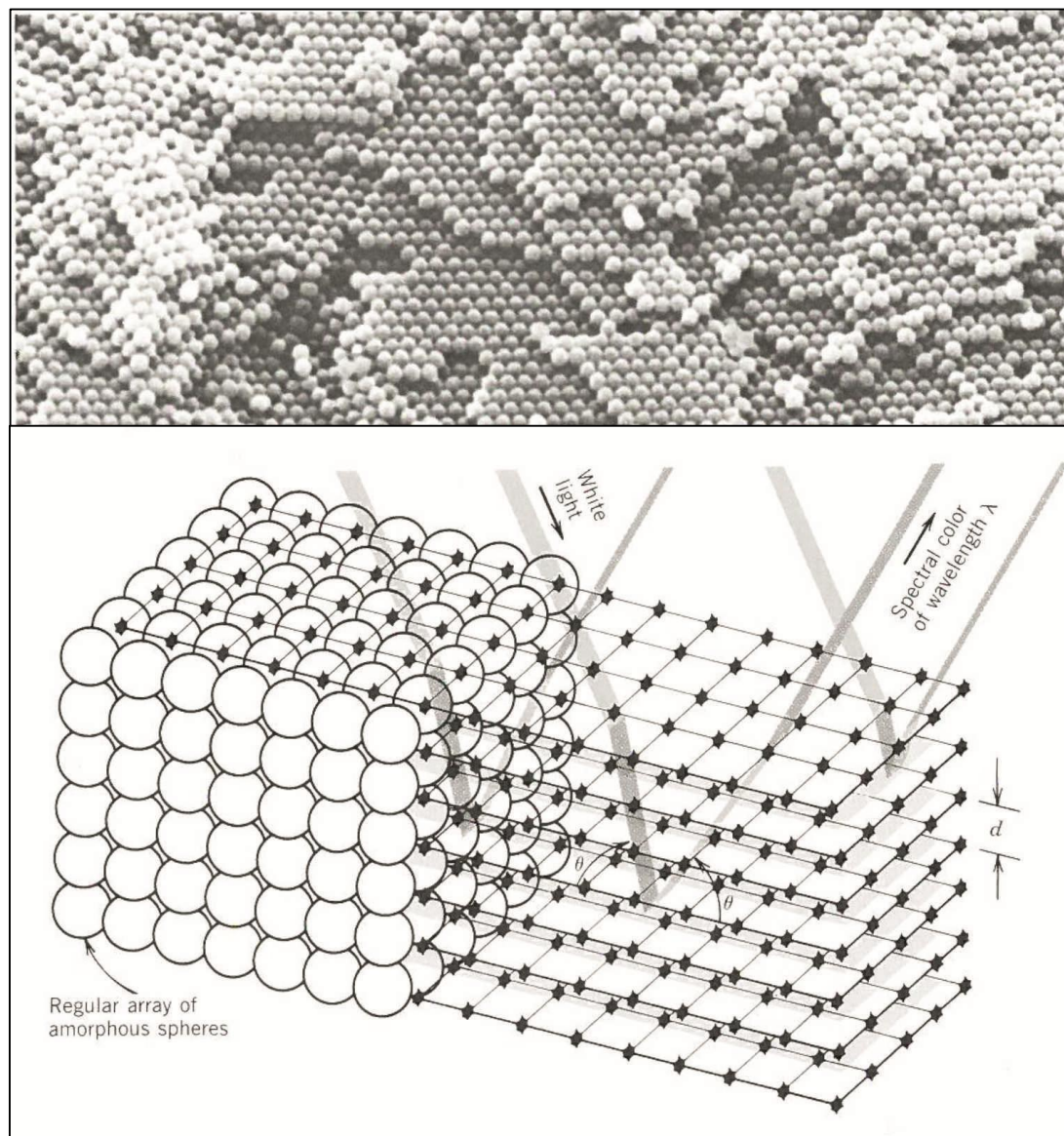
TABLE 11.4 Inversion Temperatures for Displacive Transformations in Some SiO_2 Polymorphs

High-T Polymorph	Minimum Crystallization T for Stable Form at 1 Atmosphere P	Inversion to Low-T Form at 1 Atmosphere P
High cristobalite	1470°C	-268°C
High tridymite	870°C	-120 – 140°C
High quartz	573°C	573°C



OPAL ($\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$)

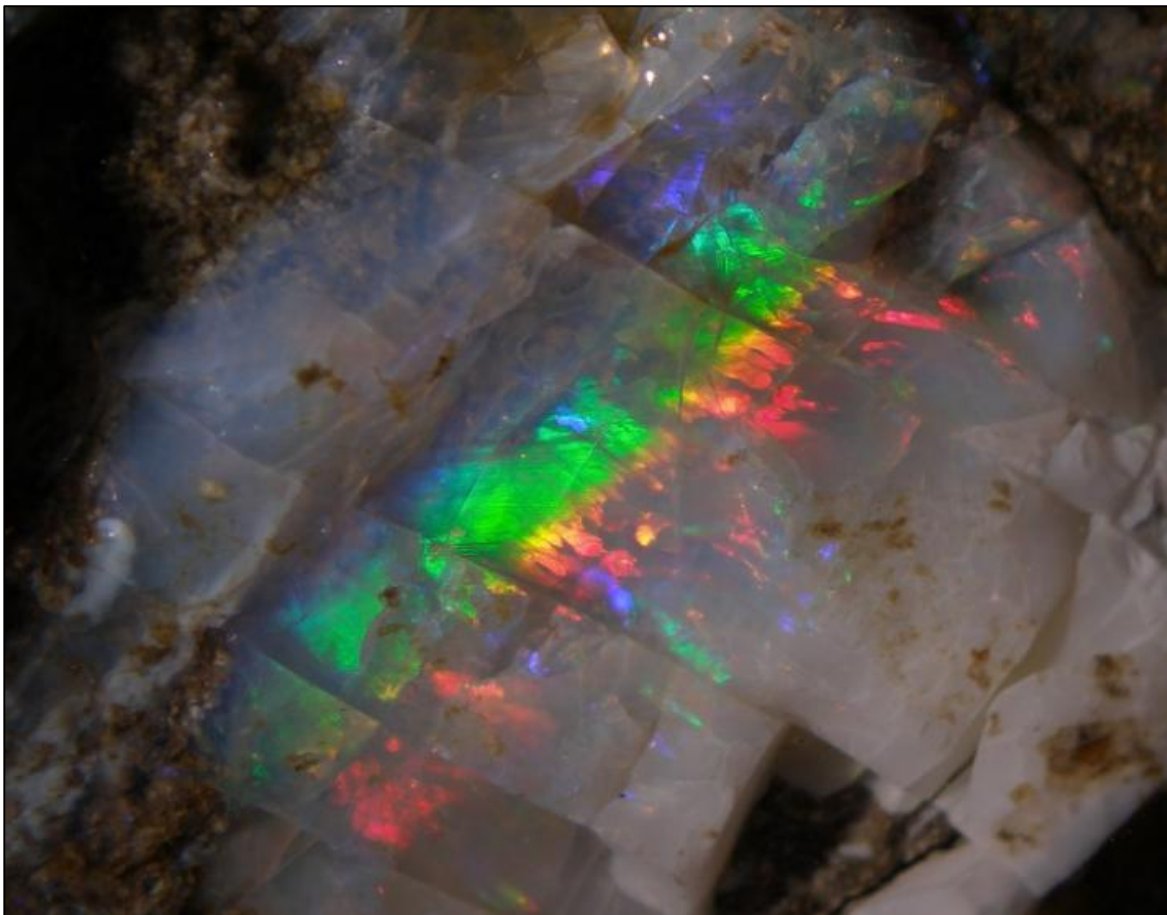
- **AMORFNI VARIJETET:** n označava nedefiniranu količinu vode (5 do 10 %)
- **STRUKTURA:** gusto pakirane sferne čestice amorfno SiO_2 (heksagonska ili kubična gusta slagalina). Prostor između sfernih čestica zauzimaju zrak ili voda.
- **HABITUS:** masivan, u vidu stalaktita, bubrežast.
- **BOJA I CRT:** bezbojan, (mliječno)bijel, svijetle nijanse žute, crvene, smeđe, zelene, sive i plave boje. Tamnije boje dolaze od nečistoća. Vatreni opal je narančast.
- **SJAJ:** staklast, smolast, mastan.
- **NAČIN POJAVLJIVANJA:** ispunjava šupljine u sedimentnim stijenama, žile u magmatskim stijenama te može zamijeniti organsku tvar u fosiliziranom drveću, školjkama i kostima
- **LOKALITETI:** još od 19. st. Australija je glavni proizvođač opala (Cooper Peddy), Brazil, Meksiko, JAR, ...



Preuzeto iz Klein (2008)



OPAL ($\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$)



Preuzeto <https://www.mindat.org/photo-93123.html>



Preuzeto <https://www.mindat.org/photo-556897.html>



OPAL ($\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$)



OPAL ($\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$)

