

I SILICATI

Una mineralogia sistematica, in particolare dei silicati, che prescindendo dalla struttura cristallina è monca e in fondo priva di senso, perché la struttura condiziona la morfologia e le proprietà fisiche.

Si premette pertanto una sintesi riassuntiva delle nozioni fondamentali di cristallografia dei silicati, esplicitamente svolti nella sezione a questi dedicata, cui si rimanda.

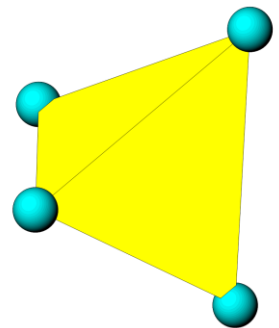
Come si disse, la questione della classificazione dei minerali silicatici fu risolta quando si conobbe la struttura cristallina grazie all'analisi con i raggi X, e questo avvenne nella seconda metà del 1900.

Risultò un quadro inaspettato, che permise una **classificazione semplice e razionale dei minerali silicatici**, che con circa 600 specie rappresentano circa il 95% della crosta terrestre.

1. In tutti i silicati un atomo di silicio è sempre legato a quattro atomi di ossigeno disposti ai vertici di un tetraedro: **SiO₄**

→ è il modello tetraedrico

conseguenza del rapporto $r(\text{Si}^{4+})/r(\text{O}^{2-}) = 0.30$, cui corrisponde numero di coordinazione $n = 4$.



2. Gli ioni Si^{4+} possono essere sostituiti da ioni Al^{3+} (cfr. i raggi ionici: $0.51 \text{ \AA}$ per Si^{4+} , $0.42 \text{ \AA}$ per Al^{3+} , per cui $r(\text{Al}^{3+})/r(\text{O}^{2-}) = 0.43$.
La sostituzione non può superare il 50% degli ioni Si.

3. La grande varietà dei minerali silicatici dipende:

- i) dal modo con cui si legano tra loro i tetraedri SiO_4 ;
- ii) dai cationi introdotti per compensare le cariche negative e la sostituzione Si^{4+} - Al^{3+} ;
- iii) dalla possibilità delle numerose vicarianze.

Cationi: Mg, Fe, Al, Mn, Cr, Ti, Li ($r_i < 0.80 \text{ \AA}$) con n° di coordinazione 6
Na, Ca, K, Sr, Ba, Rb, Cs ($r_i \geq 0.97 \text{ \AA}$) con n° di coordinazione da 7 a 12

I tetraedri SiO_4 possono essere isolati, oppure condividere uno, due, tre, quattro vertici - mai un lato e tanto meno una faccia, a causa delle forte repulsione tra i cationi Si^{4+} .

Sulla base del modo di concatenarsi dei tetraedri SiO_4 si hanno i gruppi strutturali:

Nesosilicati

Sorosilicati

Ciclosilicati

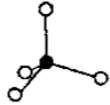
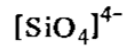
Inosilicati

Fillosilicati

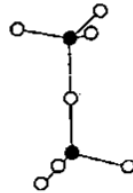
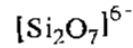
Tectosilicati

La diversa concatenazione condiziona: struttura, morfologia, abito, proprietà fisiche, proprietà ottiche e stabilità dei corrispondenti minerali.

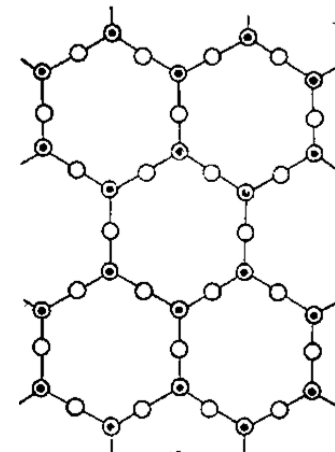
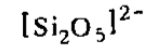
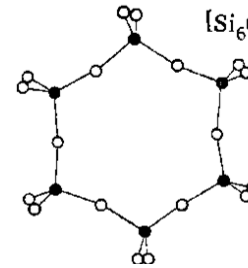
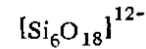
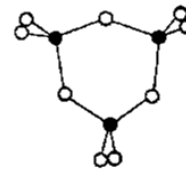
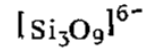
Neso



Soro

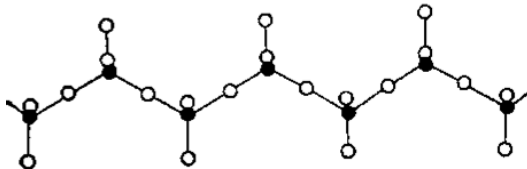
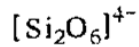
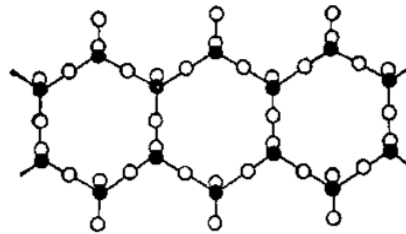
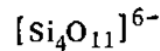


Ciclo



Fillo

Ino



A grandi linee:

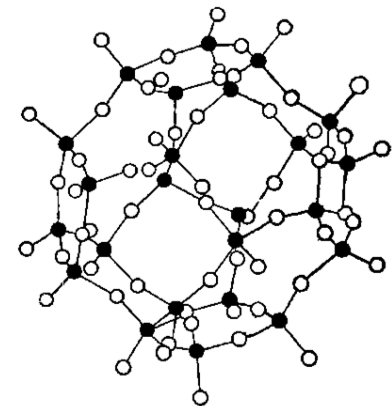
Nesosilicati → strutture più compatte, abito poliedrico equidimensionale, più alta simmetria e densità, più alti indici di rifrazione, sfaldatura imperfetta.

Ciclosilicati → simmetria determinata dal numero dei tetraedri, abito prismatico allungato e striato.

Inosilicati → legami forti Si-O nella direzione delle catene, cristalli prismatici allungati, aciculari, fibrosi, sfaldatura parallela alle catene.

Fillosilicati → simmetria esagonale o pseudoesagonale, cristalli appiattiti, abito lamellare, sfaldatura molto facile.

Tectosilicati → struttura aperta, bassa densità, bassi indici di rifrazione



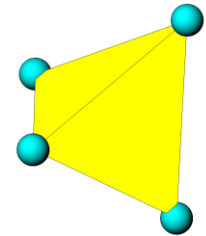
Tecto

Nesosilicati

(da νησος = isola)

Formula base $[\text{SiO}_4]^{4-}$

Silicati con tetraedri isolati $[\text{SiO}_4]^{4-} \rightarrow$ legati a cationi di dimensioni medie, la cui posizione determina struttura e simmetria. Simmetria in genere alta. Densità elevata.



Minerali : olivina, granati, zircone, topazio, staurolite

Gruppo delle Olivine o Peridoto $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ ortorombica
mmm



Soluzione solida di

forsterite $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$

fayalite $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$

Rari i cristalli, per lo più masse granulari.

Colore verde-oliva, da bruno a nero nella fayalite.

Gli atomi di O $\rightarrow$ assetamento quasi esagonale compatto

Costituente essenziale di rocce eruttive basiche e ultrabasiche (peridotiti, gabbri, basalti).

Di facile alterazione: la forsterite in serpentino e talco, la fayalite in ossidi e idrossidi di ferro (iddingsite).

Il **peridoto**, usato come gemma



Gruppo dei Granati

formula generale



cubici $m\bar{3}m$

A = Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} n°

coordinazione 8

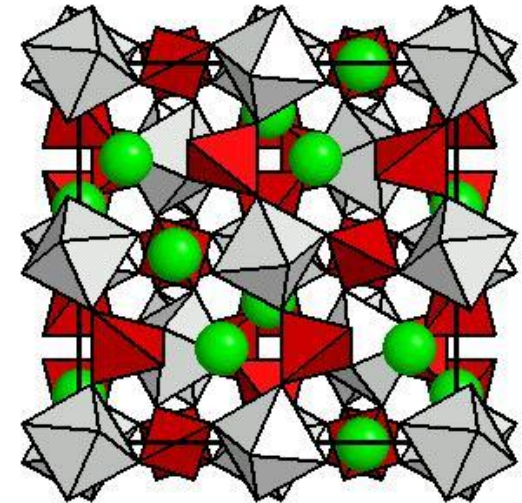
B = Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}

n° coordinazione

6

Struttura:

tetraedri rossi SiO_4 , ottaedri grigi BO_6 ,
gli ioni verdi **A** hanno raggio ionico maggiore di **B**



Comuni i rombododecaedri e trapezoedri. Anche in masse granulari arrotondati.

Colori, densità (tra 3.58 e 4.32), indici di rifrazione (tra 1.71 e 1.89) molto diversi, in funzione della composizione – possibilità di ampie vicarianze

Durezza alta, da 6.5 a 7.5

Sfaldatura assente

Tipici di rocce metamorfiche; anche in rocce eruttive e in sabbie.



rombododecaedro

Usi: come abrasivo (buona durezza).

Le varietà belle e trasparenti: come gemme.

I granati si possono raggruppare in due serie, alluminiferi e calcici:
nei primi il catione bivalente (Mg, Fe, Mn) ha $r_i < 0.80 \text{ \AA}$, nei secondi il Ca ha $r_i \approx 1 \text{ \AA}$.

Le due serie possono formare tra di loro soluzioni solide limitate.

I termini puri: rari in natura. Per lo più miscele isomorfe

Serie dei granati contenenti **Al³⁺** - acronimo **Piralspite**

$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ **piropo** – colore rosso scuro

$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ **almandino** – colore rosso bruno

$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ **spessartina** – colore rosa, rosso giallo-bruno

con vicarianza completa tra Mg e Fe²⁺, e tra Fe²⁺ e Mn; parziale tra Mg e Mn



piropo



almandino



spessartina

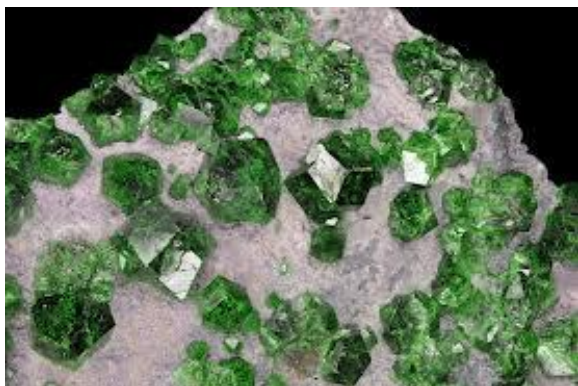
Serie dei granati contenenti **Ca²⁺** - acronimo **Ugrandite**

$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ **uvarovite** - colore verde

$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ **grossularia** – colore bianco, verdolino (uva spina), marrone

$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ **andradite** – colore giallo, grigio bruno, nero

con vicarianza totale tra Al e Fe³⁺, parziale con Cr³⁺



Uvarovite



grossularia



andradite

Zircone $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ tetragonale 4/mmm

Cristalli prismatici rozzi, grani irregolari. Alto peso specifico (4.68). Durezza 7.5. Lucentezza adamantina. Alti indici di rifrazione (1.9-2.0). Colore sul bruno, rosso-arancione.

Contiene elementi radioattivi (U, Th, ...), vicarianti di Zr: disintegrandosi, causano distorsioni strutturali con parziale amorfizzazione della struttura → **stato metamittico** cui corrispondono densità e indici di rifrazione inferiori. Il riscaldamento rigenera lo stato cristallino.

Minerale accessorio diffuso in rocce ignee; comune in sedimenti fluviali e costiere (molto duro e resistente all'alterazione); anche in rocce metamorfiche.

Usi: estrazione di Zr, usato nei reattori nucleari; determinazione dell'età delle rocce (anche della Terra).



Topazio $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{OH}, \text{F})_2$

ortorombica mmm

Abito prismatico, spesso striato.

Elevata durezza. Incolore, bianco, azzurro, giallo.

Genesi pegmatitica.

Usi: come gemma.

Alcune colorazioni sono artificiali.



Staurolite $(\text{Fe}^{2+})_2 \text{Al}_9 [\text{SiO}_4]_4 (\text{O}, \text{OH})_2$

monoclina 2/m

Cristalli prismatici, spesso geminati.

Vicarianze: $\text{Fe}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$; $\text{Al}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$

Colore da bruno-rosso al nero.

Frequente in rocce metamorfiche (scisti, gneiss) ricche di Al.



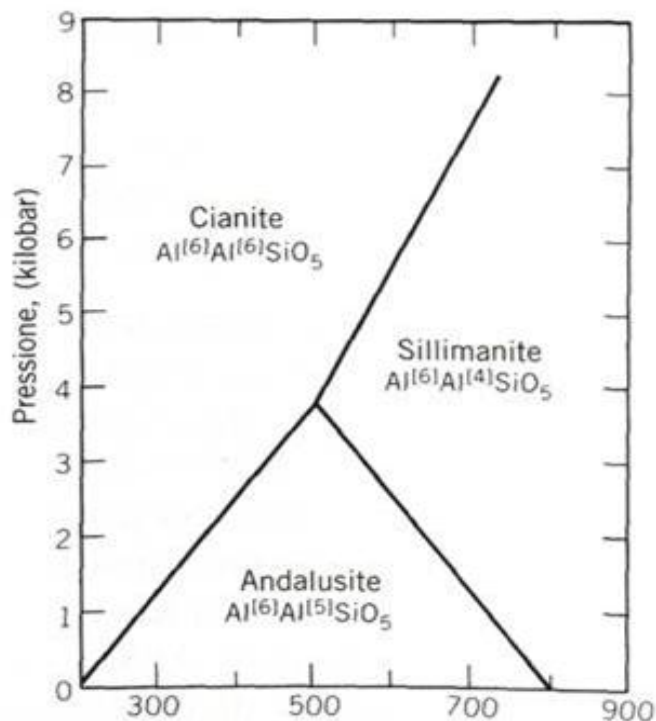
piano di geminazione $\{031\}$ $\{231\}$ (croce di sant'Andrea) trigeminato

Gruppo di Al_2SiO_5

tre modificazioni: cianite, andalusite, sillimanite

- differiscono per la diversa coordinazione dell'Al e le proprietà fisiche
- minerali tipici di rocce metamorfiche

Ecco il diagramma di stato che dà i campi di stabilità delle tre fasi (sono anche indicate le coordinazioni dell'Al (4, 5, 6) in ciascuna delle tre fasi):



Cianite: stabile ad alte pressioni

Andalusite: stabile a moderate o basse pressioni e temperature

Sillimanite: stabile ad alte temperature

Cianite triclina

In cristalli prismatici
appiattiti e aggregati radiali
Densità 3.5-3.7 (la più densa)
Durezza 5-7 su (100) – detta
per questo anche **distene**
Colore bianco, blu tipico
in gneiss e micascisti



Andalusite ortorombica mmm

In cristalli prismatici pseudo-
tetragonali. Densità 3.1-3.2 -
Durezza 7.5
Colore da bianco a grigio a marrone
chiaro

Chiastolite varietà con inclusioni



Sillimanite ortorombica

In genere fibrosa o aciculare
Densità 3.3 - Durezza 6-7
Colore da bianco a marrone
Minerale di metamorfismo
regionale formata a $T > 550-600^{\circ}\text{C}$

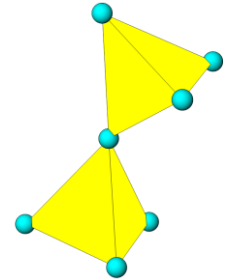
Sorosilicati

(da σωροσ = gruppo)

Formula base



Silicati costituiti da due tetraedri uniti tra loro: un tetraedro condivide un vertice con un altro tetraedro costituendo il gruppo $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$



Epidoti $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ monoclini 2/m

Il gruppo comprende termini rombici (zoisite) e monoclini (clinozoisite, epidoto, piemontite, allanite) in cui sono presenti gruppi SiO_4 e Si_2O_7 e varie vicarianze.

Epidoto: spesso in cristalli prismatici anche aciculari, striati secondo l'asse z.

Colore verde pistacchio (→ pistacite), verde bottiglia, bruno scuro, in funzione del contenuto in Fe.

Tipici di rocce metamorfiche e anche prodotti di alterazione idrotermale di plagioclasii calcici, tranne l'allanite che si trova anche in rocce intrusive acide e pegmatiti.



Vesuviana o idocrasio $\text{Ca}_{10}(\text{Mg,Fe})_2 \text{Al}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]_2 [\text{SiO}_4]_5(\text{OH})_4$ tetragonale
4/mmm

Struttura cristallina e composizione complessa per la presenza di gruppi (SiO_4) e (Si_2O_7) e per le vicarianze: Ca-Na, Mg-Mn, Al-Fe, Al-Ti, OH-F.

Spesso in cristalli prismatici tozzi, con piramidi tronche, evidente simmetria tetragonale
Colore dal verde al rosso bruno. Frattura irregolare.

Genesi: tipica del metamorfismo di contatto (tra calcari impuri e fusi magmatici).

Usi: anche come gemma



Ciclosilicati

(da κύκλος = cerchio)

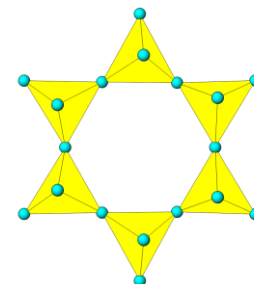
Formula base **$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$**

Silicati in cui i tetraedri sono legati tra di loro a formare anelli: ogni tetraedro condivide due vertici con altri due tetraedri.

Anelli a tre tetraedri **$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$** , a quattro **$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$** , a sei **$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$** .
I primi hanno simmetria trigonale, i secondi tetragonale, i terzi esagonale (o pseudo-esagonale).

I ciclosilicati con sei anelli sono più comuni degli altri.

Hanno strutture aperte con canali normali al piano dell'esagono.



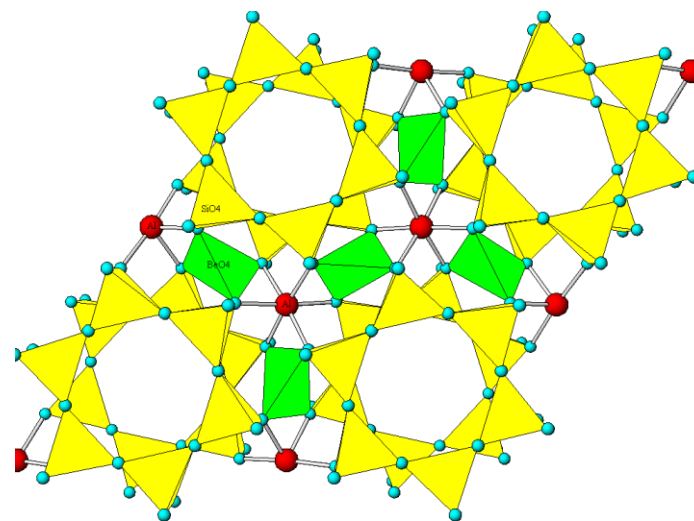
Berillo **$\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$** esagonale 6/mmm

Struttura proiettata su (0001)

Be: coordina 4 atomi di O (tetraedri distorti, verdi)

Al: cerchietti rossi (coordinazione 6, ottaedrica)

Nei canali: ioni alcalini (Na, K, Cs), anioni (OH, F), acqua, gas



Berillo (cont.) - Cristalli prismatici, anche in masse granulari.

Durezza 7.5-8; frattura concoide

Genesi: in pegmatiti di graniti, anche in filoni ipotermali

Numerose varietà colorate, pregiate come pietre preziose:



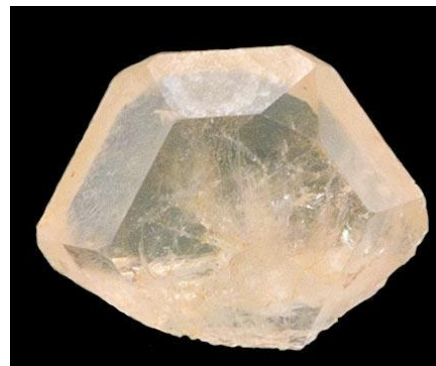
acquamarina



smeraldo



eliodoro



morganite

Tormalina formula generale $\text{XY}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{OH})_4$ trigonale 3m

Composizione complessa per vicarianze:

X = Na, Ca; **Y** = Mg, Fe, Ti, Cr, Al, Li

Cristalli prismatici allungati e striati lungo z, in aggregati fascicolati. Durezza 7.5

Colori molto diversi, anche nello stesso cristallo: rosa (rubellite), verde (verdelite); zonature. La più comune è quella nera (schorl: NaFe_3).

Piezoelettrica e piroelettrica. Frattura concoide. Inalterabile.

Genesi. Frequente in pegmatiti granitiche, anche in scisti e rocce detritiche



Inosilicati (da $\iota\nu\sigma\varsigma$ = fibra)

Silicati formati da catene di tetraedri, che possono essere semplici o doppie

Catene semplici, tipiche dei pirosseni $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$

Ogni tetraedro condivide due vertici con i tetraedri vicini, con formazione di catene che si estendono all'infinito (teoricamente) in una direzione, presa come asse z .

Le catene sono collegate tra di loro dai cationi: n° di coordinazione 6 o 8, con possibilità di vicarianze.

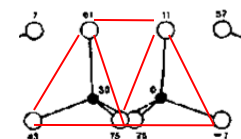
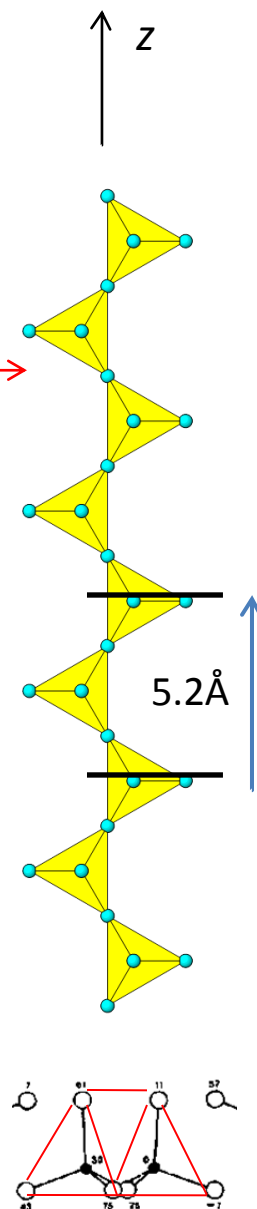
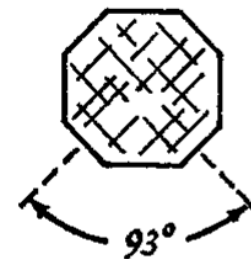
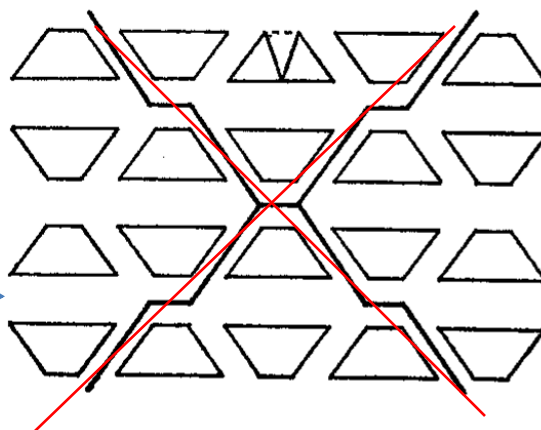
Formula generale $\text{X Y} [\text{Si}_2\text{O}_6]$

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

$\text{Y} = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}$

Struttura di un pirosseno proiettata secondo l'asse z . Ogni trapezio $\rightarrow$ una catena pirossenica. Le catene sono affiancate e tenute insieme dai cationi sistemati tra le basi dei trapezi.

La linea spezzata: direzioni di sfaldatura $\rightarrow$ piani (110) a circa 90° - carattere distintivo rispetto agli anfiboli



Sono noti pirosseni rombici e pirosseni monoclini

Orto-pirosseni ferro-magnesiaci mmm

Enstatite $\text{Mg}_2 [\text{Si}_2\text{O}_6]$
Ferrosilite $\text{Fe}_2 [\text{Si}_2\text{O}_6]$ } $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 [\text{Si}_2\text{O}_6]$ soluzione solida

Cristalli prismatici rari, massivi, lamellari. In rocce eruttive basiche e ultrabasiche, anche ultrametamorfiche. Anche in meteoriti.



enstatite

Clino-pirosseni calcici monoclini 2/m

Diopside $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
Hedenbergite $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ } $\text{Ca} (\text{Mg}, \text{Fe}) [\text{Si}_2\text{O}_6]$ soluzione solida

Cristalli prismatici tozzi, massivi, colonnari. Tipici di rocce metamorfiche, anche in rocce ignee.

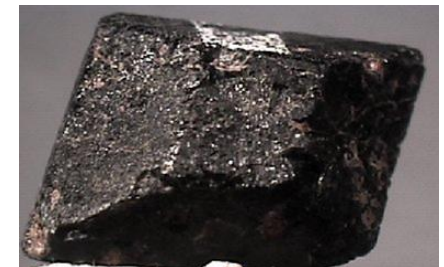


diopside

Augite $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Ti})_2 [(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ soluzione solida

Il più comune pirosseno, importante minerale femico di rocce ignee basiche (basalti) e intrusive (gabbri, peridotiti). Cristalli prismatici tozzi.

In questi pirosseni il colore si incupisce con il contenuto in ferro (Fe^{2+} verde bottiglia, Fe^{3+} ruggine) passando da verdolino fino a bruno scuro.



augite

Clino-piroseni alcalini monoclini 2/m

Giadeite $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$

Rari cristalli, masse compatte

Quasi sempre pura. Colore bianco, verde. Densità alta ($d=3.3$)

In rocce metamorfiche di alta pressione e bassa T

Costituente con l'anfibolo nefrite della giada



Spodumene $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$

Cristalli allungati, tabulari, striati

Colore bianco, grigio, rosa, verde

In pegmatiti granitiche ricche di Li

Uso: minerale del litio

Varietà color lilla trasparente : kunzite
usata come gemma



kunzite

Catene doppie, tipiche degli **anfibioli** $[(\text{Si}_4\text{O}_{11})\text{OH}]^{7-}$

Formula generale **$\text{W X}_2 \text{Y}_5 [\text{Z}_4\text{O}_{11}(\text{OH})]_2$**

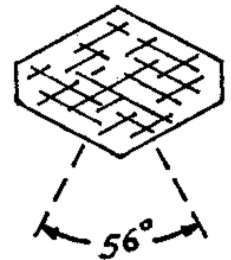
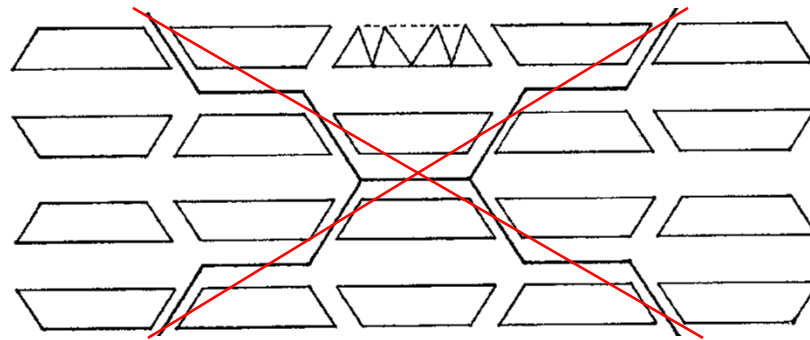
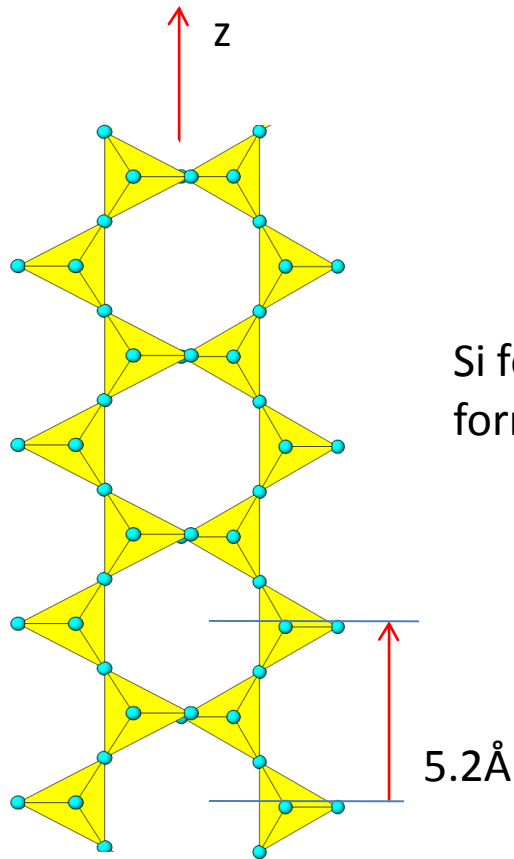
W: Na, o sito vacante

X: Ca, Na, K

Y: Mg, Fe, Al, Ti, Mn

Z: Si, Al

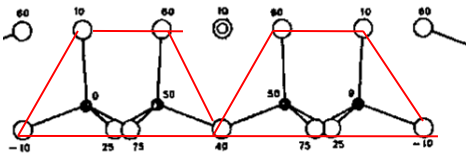
Si formano in ambiente ricco d'acqua, a T inferiori a quelle di formazione dei pirosseni



Struttura di un anfibolo vista lungo l'asse z.

Ogni trapezio → una catena doppia, legata alle altre dai cationi sistemati tra le basi dei trapezi.

La linea spezzata rappresenta le direzioni di sfaldatura che macroscopicamente corrispondono ai piani 110, con angoli di $\approx 56^\circ$ (o 120°)



Sono noti anfiboli ortorombici e anfiboli monoclini

Anfiboli ortorombici mmm

Antofillite $X_2 Y_5 [Si_4O_{11}(OH)_2]$

Lamellare, fibrosa. Colore grigio, beige, bruno
In rocce metamorfiche (scisti, gneiss)



Anfiboli monoclini calcici 2/m

Tremolite $Ca_2Mg_5 [Si_4O_{11}(OH)_2]$

Attinoto $Ca_2(Mg,Fe)_5 [Si_4O_{11}(OH)_2]$

In cristalli prismatici, spesso in aggregati colonnari.
Tipici minerali metamorfici di contatto

Tremolite: colore bianco, verdolino



Attinoto: colore verde più o meno intenso (→ ruolo del Fe)

Una varietà: la **nefrite**, in masse compatte, componente
della **giada**



Orneblenda $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_5 [(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}(\text{OH}, \text{F})_2]$ 2/m

Cristalli prismatici, colonnari, fibrosi
Grande variabilità di composizione. Colore da verde (o. comune) a bruno (*orneblenda basaltica*). Importante e diffuso minerale. Comune in rocce magmatiche, metamorfiche di contatto e regionali



Anfiboli monoclini sodici

Glaucofane $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2 [\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_2]$

Vicarianze: Mg-Fe²⁺, Al-Fe³⁺.

Cristalli aciculari, aggregati. Colore: da blu lavanda a nero con aumento del Fe. In rocce metamorfiche (scisti) di bassa T e alta p



Riebeckite $\text{Na}_2\text{Fe}_3\text{Fe}_2 [\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_2]$

In rocce eruttive alcaline e pegmatiti

Varietà asbestiforme: **Crocidolite** (o asbesto blu)

Più pericolosa dell'amianto di serpentino

Le fibre sostituite da quarzo → **occhio di tigre** →

