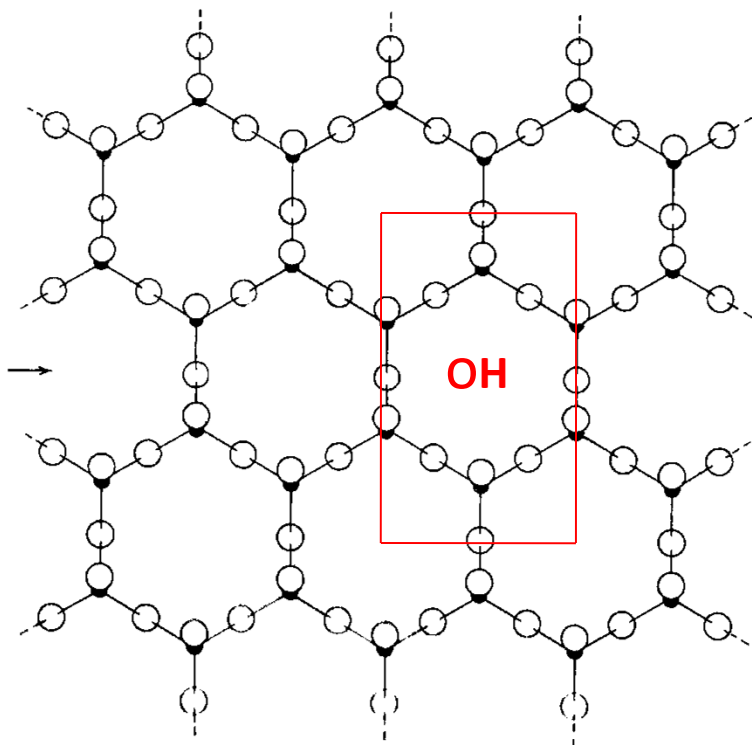


Fillosilicati

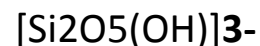
da φύλλον = foglia



Silicati a fogli di tetraedri

I tetraedri sono legati tra di loro in modo da formare fogli che si estendono all'infinito nel piano. Al centro degli anelli esagonali, alla stessa quota degli O apicali, ci sono gruppi OH- .

Formula dell'unità strutturale (in figura)



In genere si prende la formula doppia



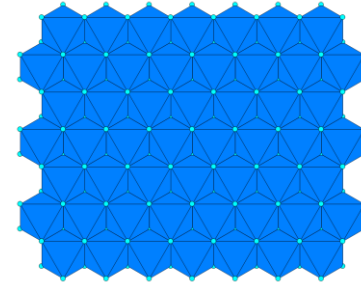
La simmetria esagonale dello strato può essere abbassata dal modo con cui si sistemano i cationi e gli altri strati. Solo cationi con n.° di coordinazione 6 (ottaedrica) possono legarsi agli ioni O apicali e agli OH.

Questa struttura giustifica la simmetria, l'abito lamellare e la perfetta sfaldatura basale dei fillosilicati.

Allo strato tetraedrico (T) si sovrappone
uno strato ottaedrico (O) che può essere:

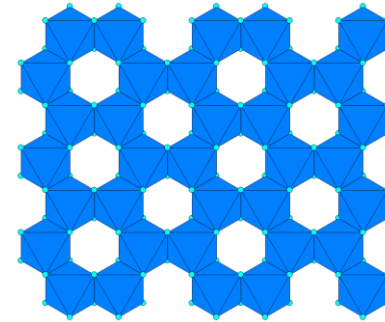
triottaedrico - o brucitico

tipo brucite $Mg(OH)_2$ → catione bivalente



diottaedrico - o gibbsitico

tipo gibbsite $Al(OH)_3$ → catione trivalente



Si forma così un foglietto. I fillosilicati sono costituiti da foglietti a due o più strati:

A due strati T- O : caolinite, minerali del serpentino

A tre strati T- O -T : talco, pirofillite

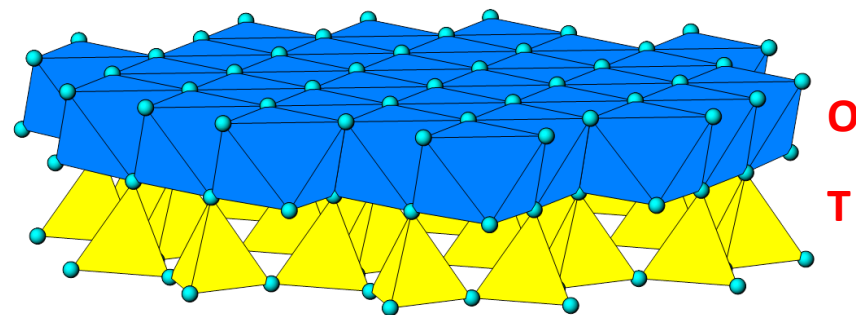
A tre strati T- O -T con cationi interstrato: mica muscovite, mica biotite, minerali argillosi

A quattro strati T- O -T + O : cloriti

1. Fillosilicati a due strati T-O

Caolinite $\text{Al}_4(\text{OH})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ triclinica

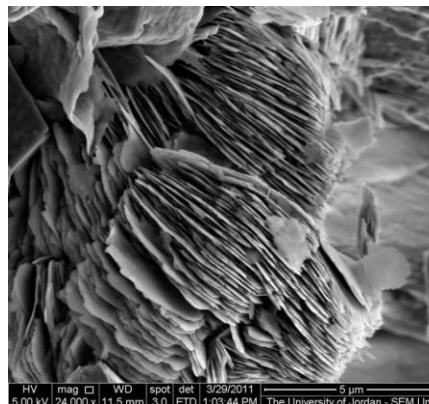
Struttura: uno strato di tetraedri SiO_4 sovrastato da uno strato diottaedrico $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$
I foglietti T-O si sovrappongono, tenuti insieme da legami idrogeno: sfaldatura molto facile



Placchette microscopiche pseudoesagonali, aggregate in masse compatte di tipo argilloso.

Durezza 2-2.5, untuosa al tatto. Da alterazione idrotermale o superficiale di feldspati potassici.

Componente principale del **caolino**, formazione sedimentaria, usato in più industrie: ceramica, cartaria, edilizia, farmaceutica.



al microscopio elettronico

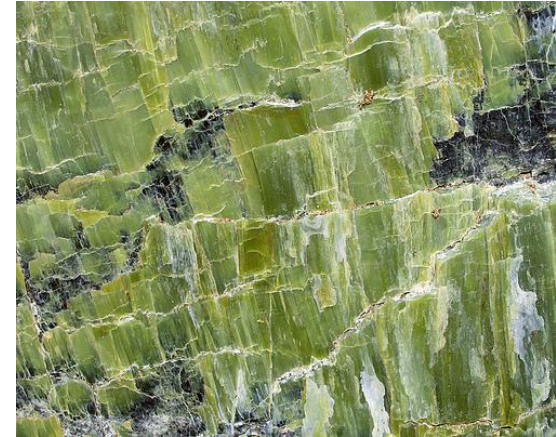
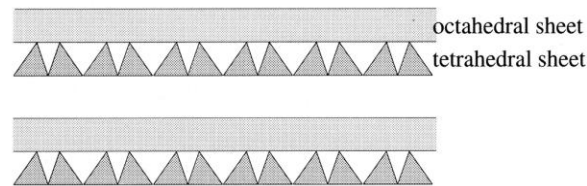
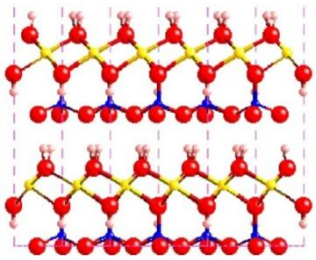
Dickite, nacrite: politipi monoclini della caolinite, che differiscono per impilamento dei foglietti T-O

Gruppo del Serpentino $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$: Lizardite, Antigorite, Crisotilo

Minerali comuni e diffusi. I tre polimorfi differenziano per la configurazione dei foglietti T-O, in quanto lo strato O ha dimensioni laterali maggiori dello strato T. Esistono anche politipi di ciascun termine.

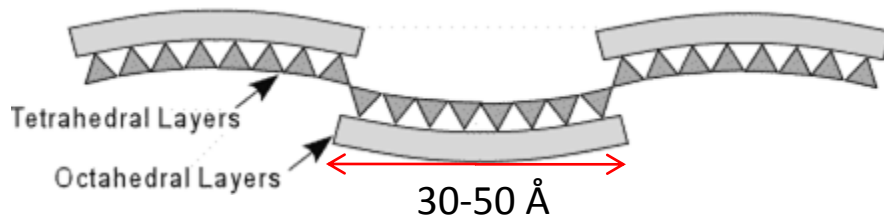
Lizardite monoclina, massiva, in vene, grana fine

Disposizione planare del foglietto T-O: ottenuta per sostituzione Al-Si nello strato T.



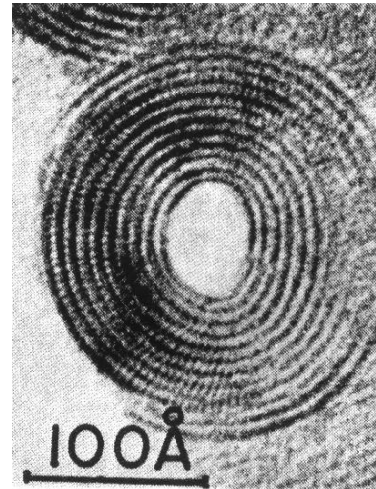
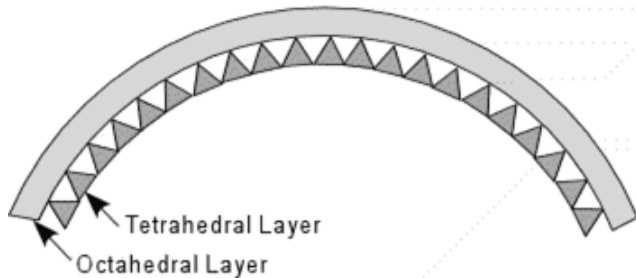
Antigorite monoclina, lamellare, massiva, verde scuro

Disposizione ondulata dei foglietti, lo strato O è sempre esterno



Crisotilo monocino, ortorombico, fibroso

Disposizione arrotolata dei foglietti T-O su se stessi fino ad anelli concentrici: la curvatura imposta dallo strato O non è compensata come in lizardite e antigorite. Il che spiega il carattere fibroso.



Fibra di crisotilo
vista al microscopio
elettronico (SEM)

Colore verde, lucentezza sericea

Uso: componente principale (90-95%) dell'asbesto commerciale. Vaste applicazioni, ora vietate (nocivo se inalato)

Genesi. I minerali del serpentino si formano per alterazione di olivine e pirosseni femici di rocce ultrabasiche

2. Fillosilicati a tre strati T-O-T

Talco $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ monocino $2/m$

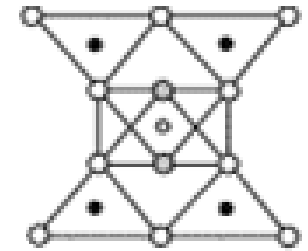
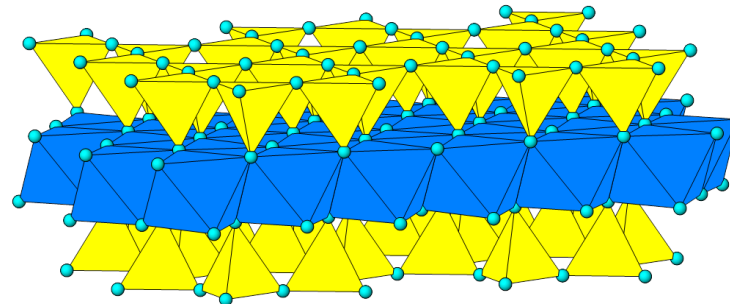
Struttura:

due strati tetraedrici ribaltati a sandwich su uno triottaedrico di $\text{MgO}_3(\text{OH})_3$

Tra foglietto e foglietto legami di van der Waals →

durezza 1

facilissima sfaldatura basale



In masse compatte, colore verde pallido, traslucido.

Minerale metamorfico (alterazione idrotermale di rocce ultrabasiche ricche di magnesio → *steatite*).

Resistente al calore, agli acidi, bassa conducibilità termica ed elettrica.

Numerose applicazioni industriali: refrattario, lubrificante, riempitivo, ...



3. Fillosilicati T- O -T con cationi interstrato → Gruppo delle **MICHE**

Catione interstrato → K^+ , più raramente Na^+ e Ca^{2+} , dovuto alla sostituzione di Si^{4+} con Al^{3+}

Numerosi politipi di varia simmetria (più comuni 2/m).

Facile sfaldatura basale (001). Laminette pseudoesagonali, elastiche.

Facili vicarianze: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Ti^{4+} nello strato triottaedrico

Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} nello strato diottaedrico

Pertanto le miche → piuttosto soluzioni solide

Costituenti essenziali di varie rocce (igneo, metamorfiche, sedimentarie)

Muscovite o mica chiara (diottaedrica) **$KAl_2[AlSi_3O_{10}(OH)_2]$** monoclina

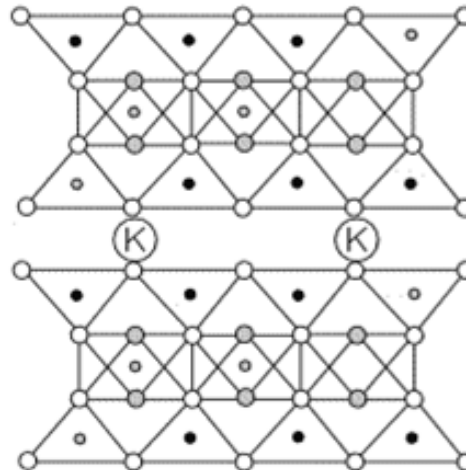
2/m

Nella stessa struttura:

Al^{3+} in coordinazione 4 e 6.

In pegmatiti acide, graniti, micascisti, gneiss, sedimenti detritici (la muscovite è poco alterabile).

Usi: industria elettrica per condensatori, isolante, ecc.



Biotite o mica scura (triottaedrica) $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ monoclina

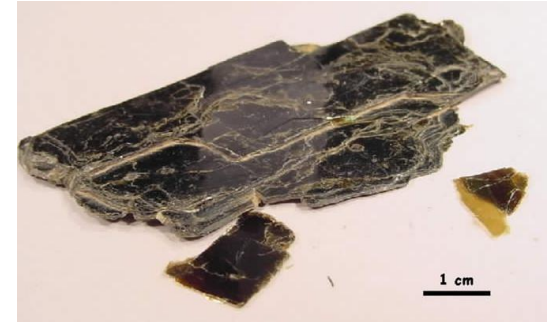
2/m

Colore: tende al verde scuro, bruno e nero all'aumentare di Fe.

In numerose rocce eruttive (graniti, sieniti, dioriti), importante costituente di rocce metamorfiche (scisti, ...).

Facilmente alterabile in clorite (ossidazione di Fe^{2+} !).

Il termine ricco di Mg (flogopite) è preferito per le sue qualità alla muscovite nelle applicazioni elettriche.



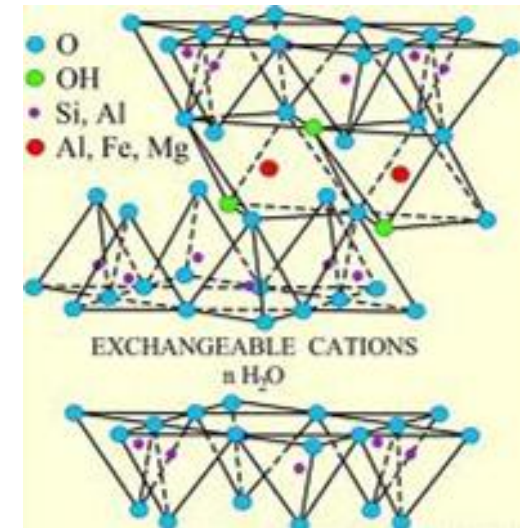
Gruppo dei Minerali argillosi

- a due strati – caolinite
- a più strati con acqua intercalata : T- O - T + n H₂O + K+
montmorillonite (diottaedrica)
vermiculite (triottaedrica, simile al talco)
illite (simile alla muscovite)

Presenza di un numero variabile di molecole di H₂O tra gli strati (con espandibilità dei foglietti) e di cationi scambiabili tra foglietto e foglietto (potere di scambio ionico)

Importanti minerali sedimentari, caratterizzati da grana molto fine, altamente plastici, costituenti delle **argille** → formazione contenente più minerali.

Grande importanza pedologica e industriale.



montmorillonite

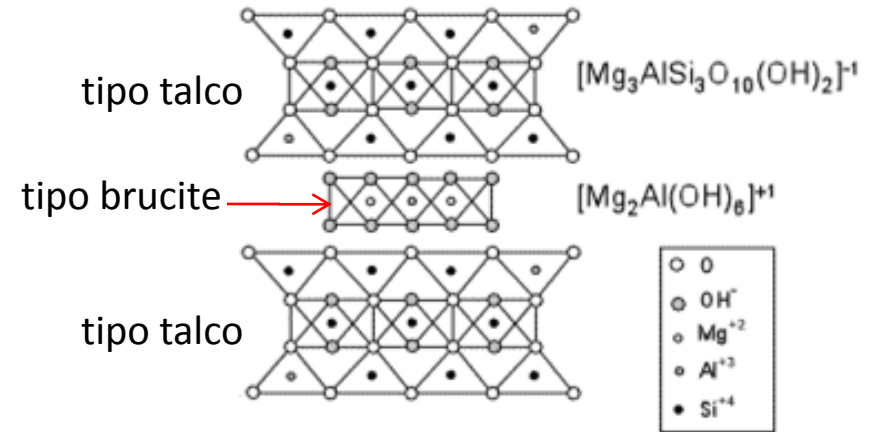
4. Fillosilicati a 4 strati T-O-T + O

Gruppo delle Cloriti $Y_6[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_8$ in genere monocline $2/m$
 $Y = Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{3+}$

Minerali a strati misti, formato da successione di strati strutturalmente tipo talco e tipo brucite
Sono note specie diverse, ma la distinzione è piuttosto arbitraria (penninite, clinocloro,...).

Abito lamellare e/o tabulare (pseudo-esagonale),
aggregati a scaglie
Sfaldabile in lamine flessibili, plastiche
Colore verde (di qui il nome)

In rocce metamorfiche di basso grado (scisti verdi), in rocce ignee (alterazione idrotermale di minerali di Fe e Mg), in sedimenti



Tectosilicati

da τεκτον = architettura

Silicati ad impalcatura tridimensionale di tetraedri, tutti collegati tra di loro per i vertici.

Gruppi di minerali: silice, feldspati, feldspatoidi, zeoliti

Gruppo della silice **SiO₂** - il più semplice tectosilicato

Numerosi polimorfi

Fasi stabili:

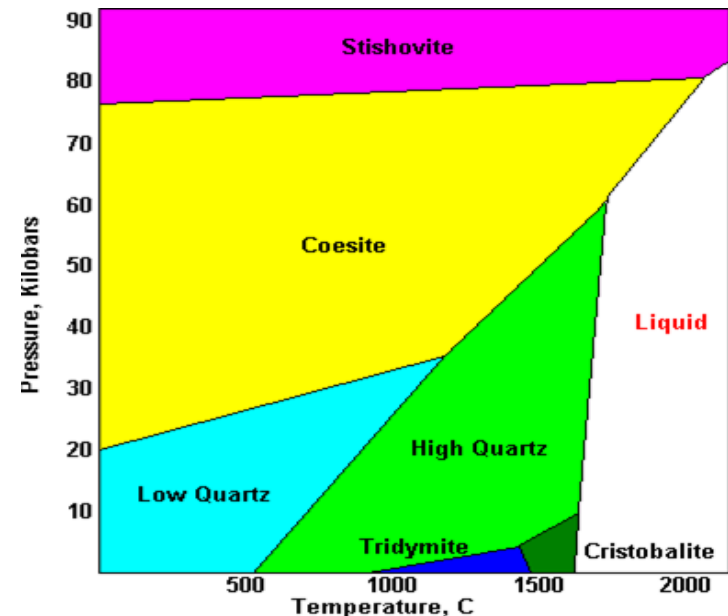
quarzo α , quarzo β , tridimite β , cristobalite β ,
coesite, stishovite

Fasi metastabili:

tridimite α , cristobalite α

In tutte queste fasi il Si ha **coord. Tetraedrica (4)**,
ma nella **stishovite coord. Ottaedrica (6)** a causa
dell'elevatissima pressione

Una varietà amorfa, la **silice**



Queste fasi si distinguono per il modo con cui i tetraedri si collegano per formare il cristallo.

Di conseguenza cambiano la simmetria e le proprietà fisiche:

densità, durezza, indici di rifrazione, campo di stabilità.

Quarzo α trigonale 32

Minerale molto comune e diffuso. Puro al 100%. $D = 2.6 \text{ g/cm}^3$

Abito di solito prismatico con striature orizzontali. Cristalli destri e sinistri.

Frattura concoide. Durezza 7, ma fragile. Piezoelettrico.

Per lo più incolore, varietà diversamente colorate. Trasparente. Lucentezza vitrea

Usi: in edilizia, come fondente in metallurgia, per produzione di vetri, ceramiche, refrattari, abrasivo, riempitivo, per crogioli e capsule



quarzo ialino o cristallo di rocca, trasparente



quarzo affumicato



ametista



quarzo citrino



quarzo rosa

Quarzo β esagonale



Cristobalite tetragonale



Tridimite rombica



Calcedonio

Termine generico → diverse varietà micro/criptocristalline fibrose di quarzo, con pori submicroscopici

Agata: struttura a bande colorate. Onice

Diaspro: opaco, rosso, bruno per inclusioni di ossidi di ferro

Legno fossile. Occhio di tigre: quarzo pseudomorfo di crocidolite

Selce: opaco, in noduli o masse, primo utensile per manufatti

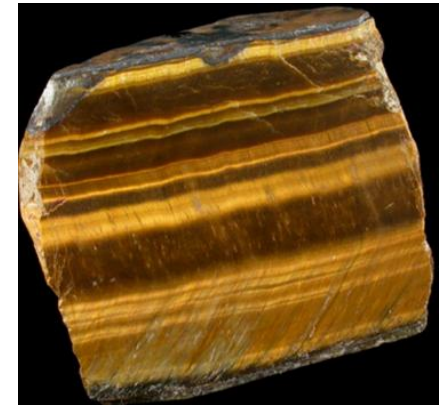
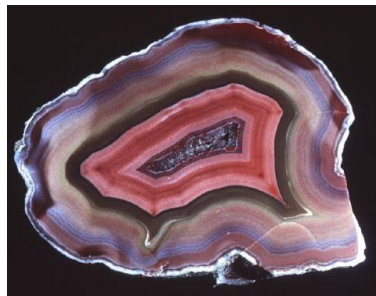
Corniola: rosso-bruna



corniola



agata



occhio di tigre

Opale $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (acqua 3-20%)

In genere amorfo

Per deposito da soluzioni
colloidal di silice a bassa T

Costituente di diatomee, radiolari

Varietà: diversamente colorate

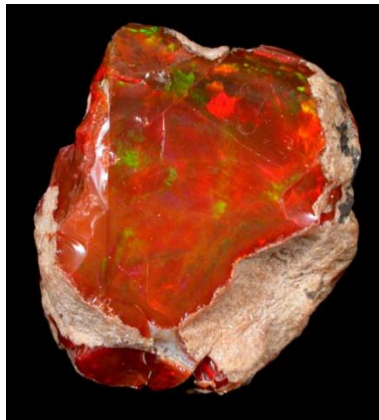
opale comune, bianco latte, giallo

opale di fuoco, riflessi rosso-arancio

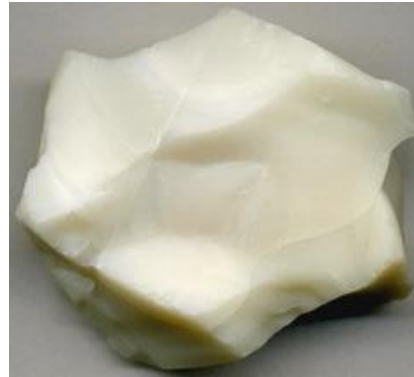
opale xiloide, legno fossilizzato

ialite, incolore

geyserite



Opale
di fuoco



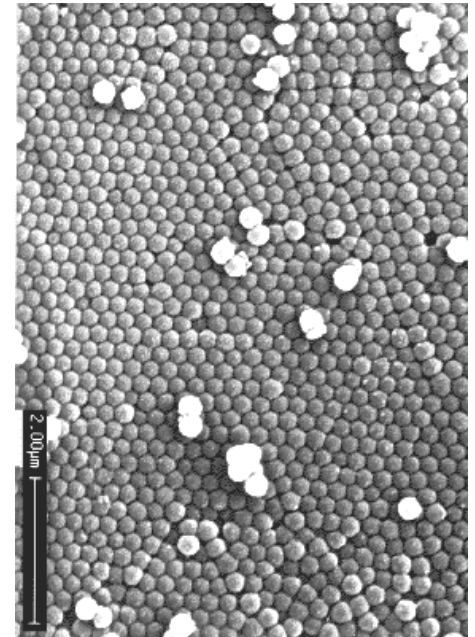
opale comune



Opale nobile

Opale nobile, varietà iridescente costituita da microsferette di silice del diametro di circa 3000 \AA disposte in assetamento esagonale compatto. La luce, con λ tra 4000 e 7800 \AA , incidendo sulla superficie subisce diffrazione, di qui l'iridescenza

→ usato come gemma



Gruppo dei feldspati

Nei **tectosilicati** → **vicarianza Si⁴⁺- Al³⁺** (fino al 50%)

accompagnata da inserimento nella struttura di ioni di grosse dimensioni ($r \geq 1 \text{ \AA}$):
K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Ba²⁺

che impongono la simmetria: monoclina i più grossi (K, Ba), triclina i più piccoli (Na, Ca)

Ecco gli **importantissimi** allumino-silicati (con il simbolo e tra parentesi la classe cristallina):

K⁺[AlSi₃O₈] Or **sanidino** (2/m), **ortoclasio** (2/m), **microclino** (-1)

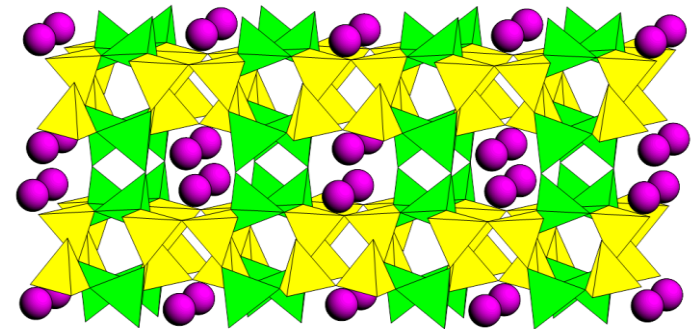
Na⁺[AlSi₃O₈] Ab **albite** (-1)

Ca²⁺[Al₂Si₂O₈] An **anortite** (-1)

Modello di struttura

Tutti gli atomi di O dei tetraedri sono condivisi in modo da formare un reticolato tridimensionale di legami.

I cationi (Na, K, Ca, Ba) si sistemano negli ampi interstizi della struttura e sono coordinati dagli atomi di O.



Vediamo brevemente i singoli termini

K[AlSi3O8] esiste in tre fasi sanidino , ortoclasio , microclino



Sanidino monocino 2/m
Cristalli tabulari.
Fase di alta T. In rocce vulcaniche



Ortoclasio monocino 2/m
Cristalli prismatici tozzi.
Fase di media T. In rocce eruttive acide
(graniti, .., pegmatiti)



Microclino
Triclino -1
fase di bassa T
In pegmatiti, vene
idrotermali, rocce
metamorfiche.
Amazzonite, varietà
verde



K [AlSi3O8] Or e Na[AlSi3O8] Ab → feldspati alcalini

Formano soluzioni solide complete solo ad alte temperature.

A circa $T < 660^\circ\text{C}$ la reciproca solubilità diminuisce

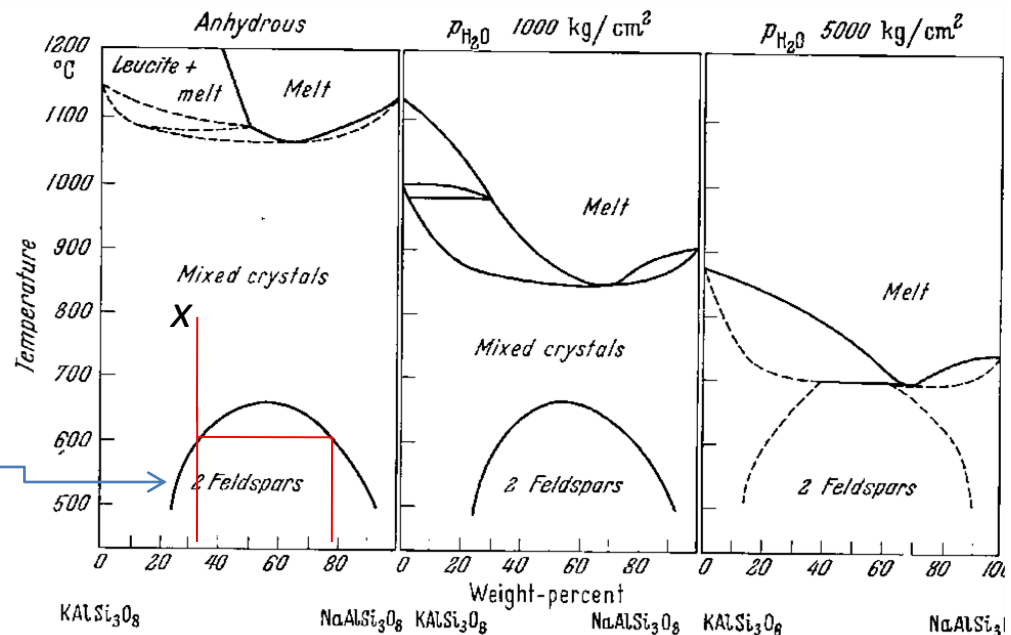
→ smescolamento (separazione) della soluzione solida in due feldspati.

Diagramma di stato del sistema Or-Ab in condizioni anidre (a sinistra) e in presenza di vapor acqueo a due diverse pressioni (a destra).

La presenza di vapore acqueo abbassa notevolmente i campi di esistenza delle fasi, ma sembra non influenzare la curva di smescolamento.

Curva di smescolamento:

dalla fase unica x si separano a 600°C circa due fasi: una più ricca di K, l'altra di Na. Entrambi sono soluzioni solide.

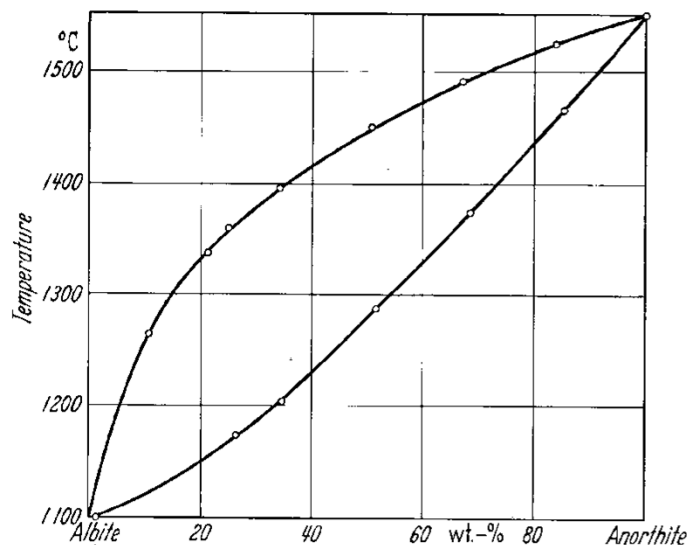


Usi: nell'industria ceramica (produzione di gres, porcellana), come fondente.
L'amazonite in ornamentazione e come gemma.

Na[AlSi3O8] Ab e Ca[Al2Si2O8] An

→ plagioclasì sodico-calcici

Serie isomorfa caratterizzata da solubilità completa allo stato solido.



I vari termini assumono nomi diverse in funzione del contenuto in albite (o anortite):

Albite	100-90 % di Ab
Oligoclasio	90-70
Andesina	70-50
Labradorite	50-30
Bytownite	30-10
Anortite	10- 0

I più abbondanti componenti presenti in tutti i tipi di rocce – meno frequenti nelle sedimentarie.

L'albite è comune anche in pegmatiti, l'anortite è la più rara.

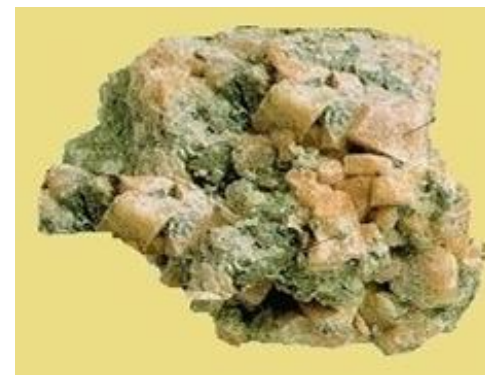
Cristalli tabulari, spesso gemmati. Incolori, bianchi, grigi, anche



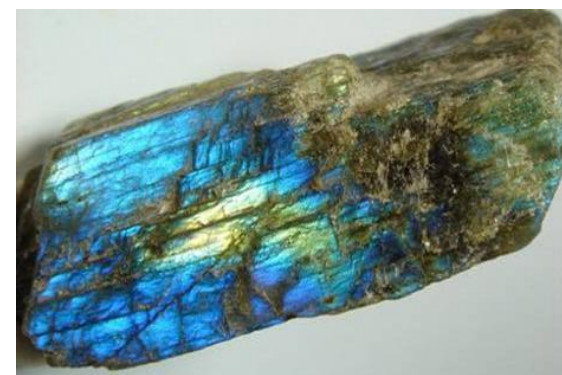
Pietra della luna, varietà opalescente di Ab e oligoclasio



Ab



An



Labradorite, iridescente per finissime lamelle parallele alla sfaldatura {010}

Feldspati alcalini e Plagioclasti sodico-calcici

sono in relazione di isomorfismo per le vicarianze Si-Al, Na-Ca, Na-K.

Le relazioni tra i tre componenti a $T \approx 800^\circ\text{C}$ è rappresentata nel diagramma ternario

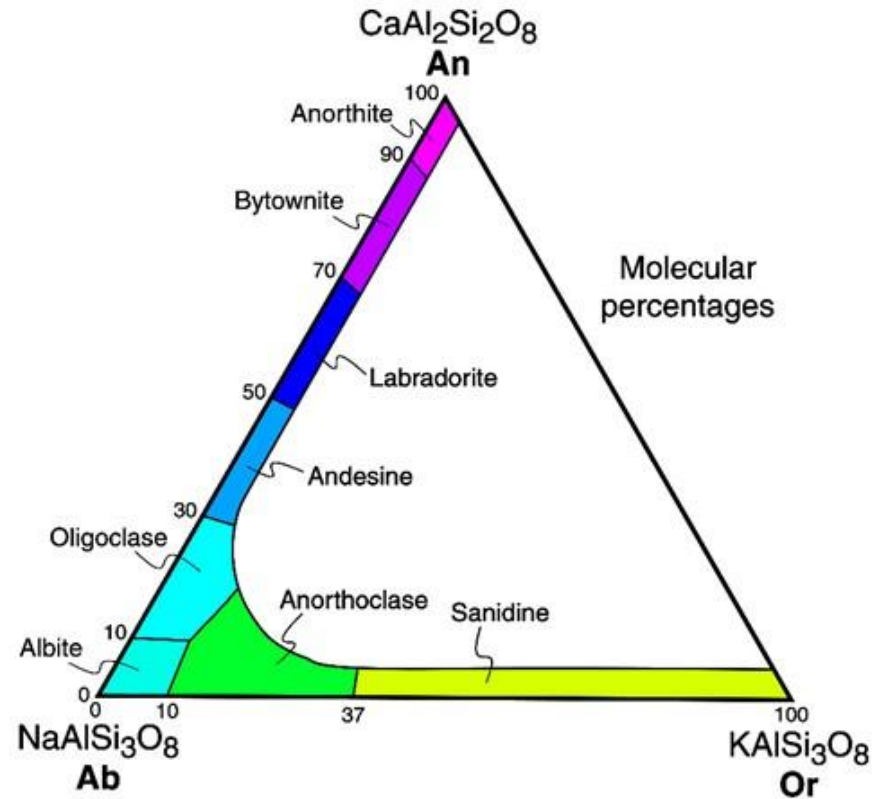
An-Ab-Or:

soluzione solida completa tra An e Ab,
soluzione solida completa tra Ab e Or,
soluzione solida molto limitata tra Or e An

Ogni fase contiene sempre tre cationi (Ca, Na, K) in rapporti diversi, ed è un plagioclasio sodico-calcico o un feldspato alcalino.

La vicarianza diminuisce con la T.

Un punto dello spazio bianco corrisponde alla coesistenza di due fasi: un feldspato alcalino e un plagioclasio.



Questi silicati sono i più abbondanti e diffusi minerali della crosta terrestre, costituenti essenziali di numerose, importantissime rocce.

Altri tectosilicati: i **feldspatoidi**

così detti perché sostituiscono i feldspati in rocce povere di silice
Alta simmetria (cubici o esagonali). Bassa densità. Facilmente attaccati da acidi.

Leucite $K[AlSi_2O_6]$

Nefelina $Na[AlSiO_4]$

Sodalite $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$



Leucite $K[AlSi_2O_6]$

cubica a $T > 625^\circ C$, tetragonale $< 625^\circ$

Comuni i cristalli icositetraedrici (= leucitoedro)

Bianco latte – grigia



Nefelina $Na_3(Na,K)[Al_4Si_4O_{16}]$ esagonale

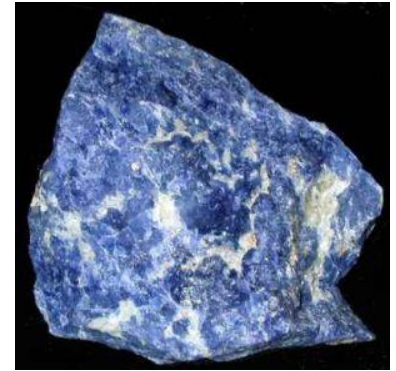
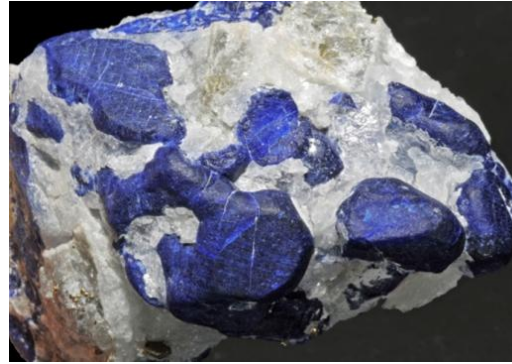
Rari cristalli prismatici. Granulare, massiva.

Incolore, bianca.

In sieniti (rocce eruttive) nefeliniche

Sodalite $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ cubica -43m

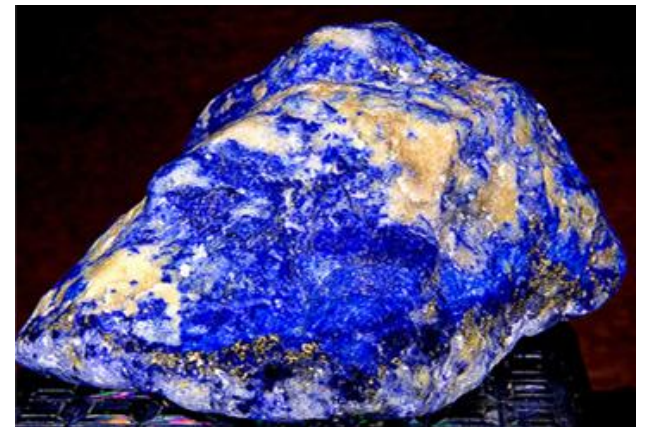
Rari cristalli rombododecaedrici,
massiva, in granuli.
Colore blu, anche bianco, grigio.
Nella struttura presenti larghe cavità
occupate da ioni Cl^- .
In sieniti nefeliniche, trachiti
Uso: ornamentale



Gruppo della sodalite:

Lazurite $(\text{Na,Ca})_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4,\text{S},\text{Cl})_2$ cubica -43m

Colore blu intenso. Stessa struttura della sodalite. Nelle grandi cavità gli anioni $\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl}$. Minerale raro metamorfico. Componente del **lapislazuli** insieme con calcite, pirite e altri minerali. Usi: gemma, pietra ornamentale.



Altri tectosilicati: **zeoliti**

Sono allumino-silicati idrati di metalli alcalini (Na, K) e alcalino-terrosi (Ca, Ba, Sr, Mg).

I tetraedri [(Al, Si)O₄] formano una struttura tridimensionale aperta con ampi canali in cui trovano posto i cationi e le molecole d'acqua.

L'acqua, debolmente legata ("acqua zeolitica"), è facilmente espulsa per riscaldamento senza che l'impalcatura sia modificata. La zeolite disidratata può riassorbire l'acqua, anche molecole di gas (H₂S, NH₃, CCl₄, Ar, Ne, Xe, ecc.) – di qui l'uso delle zeoliti come "setacci molecolari" per separare miscugli di gas.

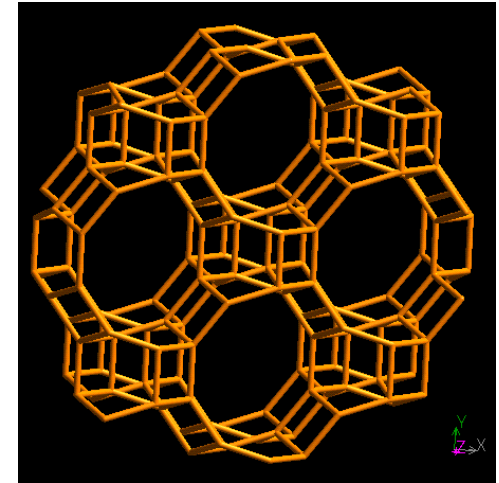
I cationi, legati alle molecole d'acqua e ai tetraedri, possono essere facilmente scambiati: immergendo una zeolite di Na in un'acqua dura (ricca di ioni Ca), avviene lo scambio $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$, con addolcimento dell'acqua.

Completamente disidratate, le zeoliti offrono una enorme superficie interna su cui si fanno avvenire reazioni di *cracking* degli idrocarburi: attività catalitica.

Bassa densità (1.9-2.4), bassi indici di rifrazione (1.47-1.55)

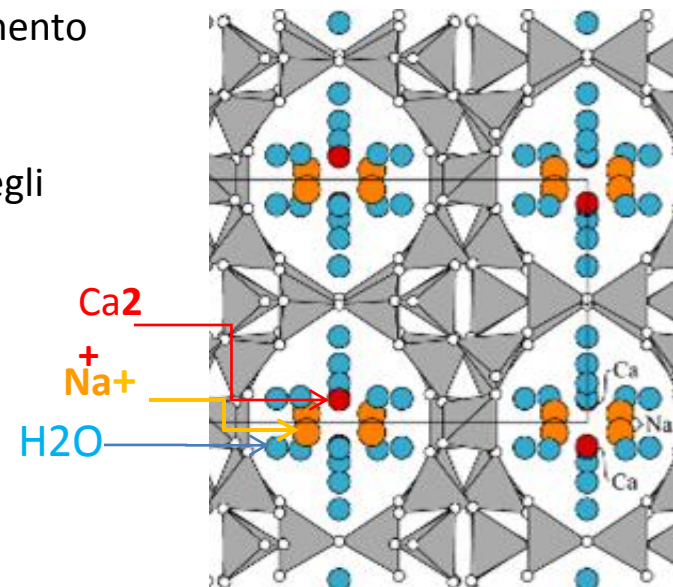
Genesi. Da ambiente ricco d'acqua, a T e P basse, per alterazione di feldspati e feldspatoidi. In rocce vulcaniche e metamorfiche.

Sono note almeno 25 specie.



Struttura di una zeolite.

Sono indicati solo gli atomi di Si e di Al (atomi di ossigeno omessi).

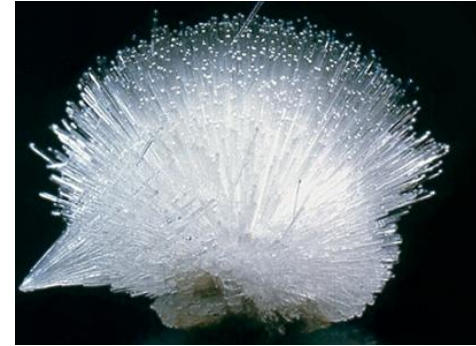


Si distinguono tre famiglie di zeoliti:

1. Zeoliti fibrose

Natrolite $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ortorombica

I tetraedri SiO_4 - AlO_4 formano catene parallele, legate lateralmente, per cui cristalli spesso aciculari, per lo più raggiati. Incolore, bianco. In cavità basaltiche



2. Zeoliti lamellari

Heulandite $(\text{Ca},\text{Na})_2[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ monoclina

Cristalli prismatici pseudorombici, tabulari. Sfaldatura perfetta. Incolore, bianca, rossiccia. In cavità di rocce basiche



Stilbite $(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ monoclina

Cristalli tabulari, aggregati fascicolati. Colore bianco. Lucentezza perlacea. In cavità di basalti.



3. Zeoliti isometriche

Cabasite $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trigonale

Cristalli romboedrici, spesso geminati. Con altre zeoliti in cavità basaltiche. Nella struttura grandi canali (diametro 3.9\AA) \rightarrow può funzionare da setaccio molecolare (trattiene le molecole più grosse).



Faujasite $\text{Na}_2\text{Ca} [\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
cubica

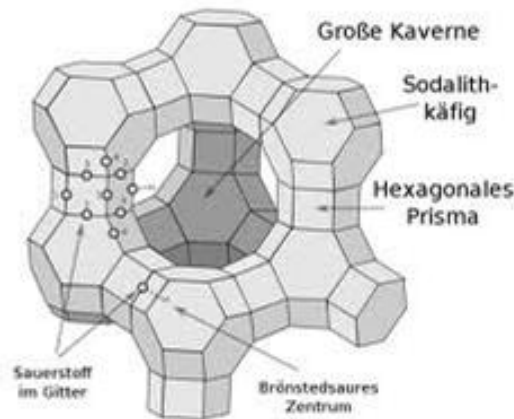
Cristalli ottaedrici. In cavità vescicolari di basalti e lave con altre zeoliti.

Nella struttura: grossi canali perpendicolari (diametro 7.4\AA) e una “supergabbia” interna (diametro 12\AA). Oggi le faujasiti, come altre zeoliti, per le necessità industriali sono

sintetizzate in grandi quantità.

Zeoliti sintetiche: preparate appositamente per le loro proprietà, dovute ai larghi canali interni.

Usi molteplici: come setacci molecolari, agenti disidratanti e assorbenti, scambiatori ionici, catalizzatori (cracking del petrolio)



Termina qui la rassegna dei minerali che aveva lo scopo di introdurre all'affascinante mondo dei minerali e delle loro forme cristallizzate.

Ci sarebbe ancora molto da dire su minerali e cristalli. Anzi, di qui può partire lo spunto per ricerche e approfondimenti:

1. Minerali radioattivi
2. Minerali come pietre preziose
3. Minerali per l'edilizia
4. Minerali per la siderurgia
5. Minerali per l'elettronica
6. Minerali e salute
7. Minerali e vita (biomineralogia)
8. Minerali per l'arte
9. Minerali e cultura
10. Minerali extraterrestri
11. Minerali e religione
12. Genesi e metodi di sintesi di minerali e cristalli
13.
14. e infine per chi colleziona anche francobolli → lo splendido volume *"I minerali nei francobolli"* a cura della Soc. Ital. di Miner. e Petrol., Felici Editore, Pisa, 1998

Alcuni testi di mineralogia

- Altaba M.F., Tanelli G. (1993) - *Mineralogia*. Atlanti Scientifici Giunti. GGE Firenze.
- Baronnet A. (1992) – *Mineralogia*. Hoepli, Milano.
- Berry L.G., Mason B., Dietrich R.V. (1983) - *Mineralogy*, 2°ed., W.H. Freeman Company, USA.
- Bloss F.D. (1971) - *Crystallography and Crystal Chemistry. An Introduction*. Holt, Rinehart, Winston, USA.
- Bonatti S., Franzini M. (1984) - *Cristallografia Mineralogica*. Bollatti Boringhieri, Torino.
- Borchardt-Ott W. (1995) - *Crystallography*, II ed., Springer, Germania.
- Cipriani C., Garavelli C. (1987) - Carobbi: *Cristallografia Chimica e Mineralogia Speciale*. USES Ediz. Scient. Firenze.
- Đud'a R., Rejl L. (1986) – *Minerals of the World*. Spring Books.
- Gottardi G. (1982) - *I Minerali*. Boringhieri, Torino.
- Hurlbut C.S., Klein C. (1977) - *Manual of Mineralogy* (after J. D. Dana), 19° ed., John Wiley & Sons, USA.
- Johnsen O., *Guida ai minerali del mondo*. Zanichelli, 2006.
- Klein C. (2004) – *Mineralogia*. Zanichelli, Bologna
- Mottana A., Crespi R., Liborio G. (1998) - *Minerali e Rocce*. Mondadori.
- Mazzi F., Bernardini G.B. (1994) - Carobbi: *Fondamenti di Cristallografia e Ottica Cristallografica*. USES Firenze.
- Nesse W. D. (2000) - *Introduction to Mineralogy*. Oxford University Press, USA.
- C. Palache, H. Berman, C. Frondel (1963) - *The System of Mineralogy*, New York.
- Tarbut E.J., Lutgens F.K., Tase D. (1999) - *Earth. An Introduction to Physical Geology*. 6° ed., Prentice Hall.