

GIUSEPPE ROSSI *

I QUASI TETTOSILICATI

Premessa

Con l'etichetta, peraltro non ufficiale, di « quasi tettosilicati » vengono contrassegnati alcuni minerali (Tabella 1) i quali, pur avendo i titoli necessari per essere

TABELLA 1

	Formula Chimica	ρ	$\bar{\rho}$	Gr. Sp.
NETTUNITE	$\text{LiNa}_2\text{K}(\text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{TiO})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}$	1.625	2.50	Cc
SARCOLITE	$\text{Na}_2\text{Ca}_6\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{23}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})(\text{S}, \text{P})\text{O}_4$	1.850	3.40	I4/m
	$\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$	1.850	3.40	C2mm
USSINGITE	$\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8\text{OH}$	1.875	3.50	$\text{P}\bar{1}$
BAVENITE	$\text{Ca}_4(\text{BeOH})_2\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{26}$	1.922	3.69	Cmcm
TUHUALITE	$(\text{Na}, \text{K})_2(\text{Fe}^{3+})_2^{\text{VI}}(\text{Fe}^{2+})_2^{\text{IV}}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{H}_2\text{O}$	1.937	3.75	Cmca
LEIFITE	$\text{Na}_6\text{Si}_{16}\text{Al}_2(\text{BeOH})_2\text{O}_{39}$	1.975	3.90	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$
WENKITE	$(\text{Ba}, \text{K})_4(\text{Ca}, \text{Na})_6\text{Si}_{11}\text{Al}_9\text{O}_{41}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3\text{H}_2\text{O}$	1.975	3.90	$\text{P}\bar{6}2\text{m}$
BARYLITE	$\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	2.400	5.60	Prma
BERTRANDITE	$\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$	2.750	7.00	$\text{Cmc}2_1$
FENACITE	Be_2SiO_4	3.000	8.00	$\text{R}\bar{3}$

* C.N.R. Centro di Studio per la Cristallografia Strutturale - Via Bassi, 4 - 27100 Pavia.

considerati «tettosilicati», possiedono delle caratteristiche strutturali che inducono molti mineralogisti a non inserirli a pieno diritto in quella importante famiglia di silicati. Verranno esaminate queste caratteristiche strutturali per vedere se esse sono tali da non permettere di classificare questi minerali come «tettosilicati». Prima però sarà opportuno discutere sull'uso appropriato del termine «tettosilicati» in una classificazione dei silicati che sia il più possibile generale e flessibile. Verranno in seguito messe in rilievo le peculiarità delle strutture di questo gruppo di minerali e le caratteristiche che essi hanno in comune con altri silicati.

Perchè «quasi» tettosilicati?

Tutti i minerali della Tabella 1 sono caratterizzati da una impalcatura tridimensionale di tetraedri. I tetraedri condividono solo vertici e mai spigoli o facce. Che cosa allora provoca riluttanza a chiamarli «tettosilicati»? Alcuni (i primi 8 della Tabella 1) hanno il «difetto» di avere dei tetraedri con vertici non condivisi. Ciò, da una parte provoca quello che viene chiamata una interruzione dell'impalcatura tridimensionale (in inglese si suole usare il termine «interrupted frameworks»), dall'altra implica un coefficiente di condivisione c inferiore a 2 (C minore di 4) caratteristico dei «tettosilicati» (ZOLTAI, 1960; CODA, 1969). I rimanenti tre minerali hanno il «difetto» opposto: contengono ossigeni condivisi da più di due tetraedri. Questo fatto porterebbe a chiamare questi minerali «iper-tettosilicati» se per i primi si usa il termine «quasi tettosilicati».

Prima di vedere se le caratteristiche dette sopra sono tali da portare a classificare questi silicati in modo diverso per esempio dal quarzo, dai feldspati, dalle zeoliti, ecc., sarà opportuno spendere qualche parola sull'uso del termine «tettosilicati».

Se si adotta, come sembra opportuno, la classificazione dei silicati proposta da Zoltai, è improprio usare il termine «tettosilicati». Lo si usa di fatto per comodità poichè la classificazione di Bragg-Machatschki, dalla quale il termine è stato preso, è ancora pienamente valida e utile se è applicata ai silicati più importanti e diffusi. È però un termine restrittivo che tradotto nel linguaggio della classificazione di Zoltai suonerebbe così: «silicati con collegamenti illimitati di tetraedri con sviluppo tridimensionale aventi un coefficiente di condivisione c uguale a 2». Si tratta quindi di vedere se i minerali della Tabella 1 sono classificabili come silicati con collegamenti illimitati di tetraedriti con sviluppo tridimensionale (tipo 5 di Zoltai). La risposta, a mio parere, è sì.

Se prendiamo in esame il primo «difetto», cioè il fatto che c sia minore di 2, ci rendiamo conto che questo è un difetto solo se si parla di «tettosilicati». Infatti è stato messo in evidenza da diversi autori che il coefficiente di condivisione non è un carattere sufficiente a definire il tipo strutturale. L'esempio della cosiddetta α -celsiana, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, è particolarmente significativo: questo composto, pur avendo

tutti gli ossigeni condivisi ($c = 2$, $C = 4$) non è un silicato con impalcatura tridimensionale di tetraedri e quindi neppure un «tettosilicato», ma un silicato a strati. D'altra parte lo stesso Zoltai, nello stabilire i limiti del coefficiente di condivisione per i vari tipi di silicati, aveva ipotizzato, per i silicati con collegamenti tridimensionali di tetraedri, un limite inferiore di 1,75, cioè minore di 2.

Anche il termine «interrupted framework» che viene normalmente usato per questi silicati appare poco appropriato. Infatti esso evoca l'idea che il collegamento tridimensionale di tetraedri sia interrotto, cioè non illimitato.

Quindi la corretta classificazione dei minerali 1-8 della Tabella 1 dovrebbe essere quella di «silicati con collegamenti illimitati di tetraedri con sviluppo tridimensionale» corrispondente al tipo 5 di Zoltai. A questa classificazione essi hanno diritto nè più nè meno dei «tettosilicati» di Bragg-Machatschki. Ovviamente (e lo si vedrà descrivendo le strutture) si potranno fare ulteriori distinzioni, come del resto è previsto da Zoltai, in sottotipi e in famiglie sulla base degli indici di molteplicità e dei coefficienti di condivisione.

Come si è detto, il «difetto» presentato dagli ultimi tre minerali della Tabella 1 è quello di avere ossigeni condivisi da più di due tetraedri (al massimo tre). È indiscutibile che anche questi minerali sono caratterizzati da collegamenti illimitati di tetraedri con sviluppo tridimensionale. Sorgono però delle difficoltà quando si tratta di calcolare il coefficiente di condivisione in modo da mettere in evidenza che ci sono degli ossigeni condivisi da più di due tetraedri. Infatti i coefficienti di condivisione sono stati definiti:

$$c = 1 + \frac{x}{4T} \quad \text{oppure} \quad C = \frac{x}{T}$$

dove x è il numero di ossigeni condivisi e T è il numero di tetraedri. Una piccola modifica nel modo di calcolare c e C permette di tenere conto anche degli ossigeni condivisi da tre tetraedri:

$$c = 1 + \frac{x+y}{4T} \quad \text{oppure} \quad C = \frac{x+y}{T}$$

dove y è il numero di vertici condivisi fra tre tetraedri. In pratica è come contare due volte questi vertici. Nel caso in cui $y=0$ tutto rimane come prima. Se y è diverso da zero, nel caso di silicati con impalcature tridimensionali di tetraedri, c è maggiore di 2 e C è maggiore di 4. Il caso limite è rappresentato dalla fenacite Be_2SiO_4 nella quale tutti gli ossigeni sono condivisi da tre tetraedri: $c = 3$ e $C = 8$. La modifica proposta permette di aggiungere a c e C degli altri significati: c è anche il numero medio di cationi tetraedrici ai quali gli ossigeni sono collegati e C è anche il numero medio di tetraedri ai quali un tetraedro è collegato. Queste definizioni rimangono valide per tutti i tipi di silicati: per esempio nei tettosilicati di Bragg-Machatschki $c = 2$ e due sono i cationi tetraedrici legati a ciascun ossigeno; $C = 4$ e quattro sono i tetraedri legati a ciascun tetraedro.

I minerali berylite, bertrandite e fenacite vengono normalmente classificati nei testi di mineralogia come sorosilicati e nesosilicati nonostante il fatto che gli autori delle relative determinazioni strutturali li descrivano in termini di collegamenti illimitati di tetraedri con sviluppo tridimensionale. Ciò nasce dalla riluttanza a considerare il berillio come catione tetraedrico al pari del silicio e dell'alluminio. Numerosi esempi come quello dei minerali leucofanite, melifanite e melilite oppure quello del berillo e della cordierite indicano che se non si considera il berillo come catione tetraedrico al pari del silicio si può incorrere in inutili complicazioni ed anche in errori nella classificazione. Se e in che misura il berillio sia vicariante del silicio costituisce un problema che, in questo contesto, è di poca importanza. È importante invece sottolineare che il berillio e il silicio che si trovano così spesso insieme nei silicati, hanno un ruolo strutturale identico come cationi tetraedrici. Quindi, poichè la classificazione strutturale dei silicati è basata sul modo di collegarsi dei tetraedri, anche i minerali citati sono da considerare silicati con collegamenti illimitati di tetraedri con sviluppo tridimensionale.

Le strutture

Il gruppo di minerali in esame appare piuttosto eterogeneo sia dal punto di vista chimico che da quello cristallografico. Tuttavia si cercherà, da una parte, di mettere in luce le relazioni che legano alcuni di essi tra loro e con altri silicati, dall'altra di dare maggiore rilievo a particolari strutturali che nella descrizione delle singole strutture non erano stati sufficientemente sottolineati.

Nettunite. La nettunite (CANNILLO et al., 1966), tra i silicati qui descritti, è forse quello che meglio mette in risalto le caratteristiche di flessibilità della classificazione di Zoltai. La struttura della nettunite è costituita non da una, ma da due impalcature tetraedriche tridimensionali che si intrecciano senza che fra esse si abbiano ossigeni condivisi. L'unità fondamentale di queste impalcature è una specie di gabbia formata da due anelli di 18 tetraedri e da quattro di 14 tetraedri. Il collegamento tra le due impalcature di tetraedri avviene attraverso cationi ottaedrici. È interessante notare come il coefficiente di condivisione sia più basso ($c = 1,625$, $C = 2,50$) del limite previsto da Zoltai (1,75) per questo tipo di silicati. La nettunite è, per ora, l'unico rappresentante del sottotipo « doppie impalcature tridimensionali » che Zoltai non aveva previsto.

Rb₈Si₁₀O₂₃. Questo composto presenta un particolare interesse poichè la sua struttura è collegabile a quella della tridimite. Infatti (SCHICHL et al., 1973) se si considera la struttura idealizzata della tridimite, costituita da strati composti di anelli di sei tetraedri, e si elimina da ogni anello un tetraedro, si ottiene la struttura idealizzata di questo composto.

Sarcolite. La sarcolite era stata messa in relazione con il gruppo della scapolite per certe somiglianze chimiche e cristallografiche. In realtà le strutture sono completamente diverse. La struttura della sarcolite (GIUSEPPETTI et al. 1975) può essere descritta sulla base di strati di anelli di 8 tetraedri. Gli anelli sono disposti a due livelli (la differenza di quota lungo c è circa 2,4 Å) intorno agli assi quaternari. Gli anelli dei due livelli sono uniti fra loro direttamente lungo la direzione c e attraverso gruppi Si_2O_7 nella direzione a . Tali gruppi, giacenti su piani di simmetria, uniscono fra loro strati adiacenti in modo da formare una impalcatura tridimensionale di tetraedri. Sono presenti quattro ossigeni non condivisi in ogni anello e due in ogni gruppo Si_2O_7 .

Ussingite. L'impalcatura tridimensionale dell'ussingite (ROSSI et al., 1974) è formata dal collegamento di catene di tetraedri con molteplicità 4 parallele al lato c . Due tetraedri hanno un ossigeno non condiviso. Uno di questi ossigeni appartiene a un gruppo ossidrilico che dà luogo a un forte legame idrogeno (2,50 Å) con l'altro ossigeno non condiviso. Data la notevole analogia chimica con l'albite, è naturale domandarsi se, unendo i due tetraedri con i vertici non condivisi, si otterrebbe una struttura simile a quella dei feldspati. La risposta è però negativa: in quel caso si avrebbe un tettosilicato formato dal collegamento di catene uguali a quelle della narsarsukite.

È opportuno rilevare che la sarcolite e l'ussingite, oltre a essere interessanti dal punto di vista strutturale, presentano una certa importanza mineralogica e petrografica. La sarcolite che, come si è detto, non ha relazioni strutturali col gruppo della scapolite, è presente in luogo di questa in calcari metamorfosati del Vesuvio ed è analoga alla scapolite nel presentare larghe cavità occupate da anioni come OH^- , SO_4^{--} , PO_4^{3-} , CO_3^{--} e da molecole d'acqua.

L'ussingite è uno dei principali prodotti degli ultimi stadi della cristallizzazione di certe sieniti nefeliniche come quelle di Lovozero, U.R.S.S., e di Ilimaussaq, Groenlandia. L'ussingite è l'ultimo silicato a cristallizzare nelle pegmatiti di Lovozero (VLASOV et al., 1966) ed insieme ad essa non c'è mai l'albite. Inoltre l'ussingite è molto diffusa come prodotto di processi di metasomatismo per i quali si parla di ussingitizzazione invece che di albitizzazione.

La *tuhualite* presenta una struttura costituita da catene doppie collegate fra di loro da atomi di ferro in coordinazione tetraedrica. Due ossigeni su 15 non sono condivisi e appartengono a tetraedri al centro dei quali stanno atomi di silicio (MERLINO, 1974).

La *bavenite* (CANNILLO et al., 1966) e la *leifite* (CODA et al., 1974) pur essendo caratterizzate da impalcature tetraedriche completamente diverse, presentano interessanti analogie: 1) le impalcature tridimensionali di entrambe sono basate su catene di tetraedri a molteplicità due; le dimensioni del lato b della cella della bavenite (5,0 Å) e del lato c di quella della leifite (4,85 Å) rendono manifesta questa

analogia; 2) in entrambi i minerali è presente il berillio legato al fluoro o a un gruppo ossidrilico. Come avviene in altri casi, il berillio tende a legarsi, competitivamente rispetto al silicio, al fluoro e all'ossidrile che formano vertici non condivisi.

La struttura della *wenkite* (MERLINO, 1974a) è caratterizzata da gabbie di tetraedri unite lungo la direzione c a formare colonne simili a quelle che si riscontrano nella offretite e in altre zeoliti. La *wenkite* e l'offretite si differenziano per il modo con cui si collegano le colonne di tetraedri: mentre nell'offretite ogni colonna è direttamente collegata ad altre tre, nella *wenkite* tre colonne sono collegate fra loro da un tetraedro con un vertice non condiviso.

Le strutture della *barylite* e della *bertrandite* possono essere descritte come impacchettamenti esagonali compatti di sfere nei quali sono occupate solo cavità tetraedriche. Nella *barylite* (CANNILLO et al., 1969) anche il bario, che ha un raggio ionico uguale a quello dell'ossigeno, fa parte dell'impacchettamento compatto. L'unità strutturale fondamentale è un anello trigonale costituito da sei tetraedri. Questi anelli si uniscono a formare dei nastri nella direzione a mentre nella direzione b il collegamento non può avvenire direttamente per la presenza del bario che interrompe lo strato di ossigeni. Si ha allora la formazione di un altro nastro a un livello più basso. I tetraedri del secondo nastro hanno come ossigeni basali quelli che erano ossigeni apicali nel nastro precedente. I nastri si uniscono lungo la direzione c attraverso ossigeni condivisi da tre tetraedri a formare una impalcatura tridimensionale.

Nella *bertrandite* (SOLOV'eva e BELOV, 1965) l'unità strutturale di base è ancora l'anello trigonale di sei tetraedri che, in questo caso, sono tutti rivolti dalla stessa parte. Gli anelli formano degli strati paragonabili a quelli di una mica. Gli strati si collegano fra loro lungo c attraverso ossigeni condivisi fra tre tetraedri. Nella *bertrandite* solo una posizione tetraedrica rimane vacante: se fosse occupata si avrebbe la struttura della *bromellite* BeO .

La struttura della *fenacite* (ZACHARIASEN, 1972) presenta un notevole grado di compattezza, ma non è basata su un « close packing » esagonale di ossigeni. Gli ossigeni sono disposti in due strati che presentano zone molto affollate e zone poco affollate. La differenza di quota fra i due strati è di soli 1,4 Å. L'unità strutturale fondamentale è una catena con periodicità tre nella quale si alternano due tetraedri di berillio e uno di silicio. Le catene sono unite lateralmente a formare una impalcatura tridimensionale di tetraedri nella quale ogni ossigeno è condiviso tra due atomi di berillio e uno di silicio.

BIBLIOGRAFIA

- CANNILLO E., A. CODA e G. FAGNANI (1966) - *The Crystal Structure of Bavenite*. Acta Cryst., 20, 301-309.
CANNILLO E., F. MAZZI e G. ROSSI (1966) - *The Crystal Structure of Neptunite*. Acta Cryst., 21, 200-208.

- CANNILLO L., A. DAL NEGRO e G. ROSSI (1969) - *On the Crystal Structure of Barylite*. Rendiconti S.I.M.P., XXVI, 53-62.
- CODA A. (1969) - *La classificazione di alcuni silicati secondo Zoltai*. Rendiconti S.I.M.P., XXV, 195-226.
- CODA A., L. UNGARETTI e A. DELLA GIUSTA (1974) - *The Crystal Structure of Leifite*. Acta Cryst., B 30, 396-401.
- GIUSEPPETTI G., F. MAZZI e C. TADINI (1975) - *The Crystal Structure of Sarcolite*. T.M.P.M. In corso di stampa.
- MERLINO S. (1974) - *Tubualite Crystal Structure*. Science, 166, 1399-1401.
- MERLINO S. (1974 a) - *The Crystal Structure of Wenkite*. Acta Cryst., B 30, 1262-1266.
- ROSSI G., V. TAZZOLI e L. UNGARETTI (1974) - *The Crystal Structure of Ussingite*. Amer. Mineral., 59, 335-340.
- SCHICHL H., H. VOLLENKLE e A. WITTMANN (1973) - *Die Kristallstruktur von $Rb_8Si_{10}O_{28}$* . Monatshefte für Chemie, 104, 854-863.
- SOLOV'eva L. P. e N. V. BELOV (1965) - *Precise Determination of the Crystal Structure of Bertrandite $Be_4Si_2O_7(OH)_2$* . Soviet Physics-Crystallography, 9, 458-460.
- VLASOV K. A., M. V. KUZ'MENKO e E. M. ES'KOVA (1966) - *The Lovozero Alkali Massif*. Oliver and Boyd, Edinburgh and London.
- ZACHARIASEN W. H. (1972) - *Refined Crystal Structure of Phenacite Be_2SiO_4* . Soviet Physics-Crystallography, 16, 1021-1025.
- ZOLTAI T. (1960) - *Classification of silicates and other minerals with tetrahedral Structures*. Amer. Mineral., 45, 960-973.