

RIASSUNTI

STRUNZ H.* - *Classification of the neso- and sorosilicates.*

« The great majority of the speakers was rejecting a geometrical-structural classification in favour of one based on a chemical-structural basis. Members felt that we were concerned with mineralogy which needed different and wider considerations than purely crystallographic ones » (IMA Commission on Mineral Data and Classification, Novosibirsk 1978).

The chemical-structural classification was extended to twelve classes: I. Elements, II. Sulfides, II. Halides, IV. Oxides, Hydroxides, V. Arsenites, Selenites, Tellurites, VI. Nitrates, VII. Carbonates, VIII. Borates, IX. Sulfates etc., X. Phosphates etc., XI. Silicates, XII. Organic compounds. (Proposal appreciated by the mentioned IMA Commission, Moscow 1984). ROSE (1852) and DANA (1892) also classified the halides before the simple and complex oxides. Cf. H. STRUNZ (*).

XI. *Silicate Class.* Six divisions (with subdivisions α , β , γ etc.):

- A. *Nesosilicates.* (α) only insular SiO_4 anions, groups 1-7. (β) SiO_4 and nonsilicate anions O, OH, F and/or H_2O , groups 1-18. (γ) SiO_4 and complex nonsilicate anions CO_3 , SO_4 , BO_3 , BO_4 , etc. or complex cations UO_2 , groups 1-12.
- B. *Sorosilicates.* (α) only Si_2O_7 anions, groups 1-9. (β) Si_2O_7 and nonsilicate anions O, OH, F and/or H_2O , groups 1-12. (γ) anions Si_2O_{10} , Si_2O_{12} , etc., groups 1-8. (δ) mixed silicate anions $\text{SiO}_4 + \text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{SiO}_4 + \text{Si}_2\text{O}_{10}$, etc., groups 1-7.
- C. *Cyclosilicates.* (α) rings Si_3O_8 . (β) rings Si_4O_{12} , double rings Si_6O_{20} , branched tetragonal rings. (γ) rings Si_6O_{18} , double rings $\text{Si}_{12}\text{O}_{40}$, branched hexagonal rings. (δ) rings Si_8O_{24} , Si_8O_{27} , $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$, etc., also mixed silicate anions.
- D. *Inosilicates.* (α) two-tetrahedron repeat, single, double, triple chains. (β) three-, five-, seven-tetrahedra repeat, single, double branched chains. (γ) four-, six-, twelve-tetrahedra repeat, single double chains. (δ) loop chains, tubular chains. (ϵ) transitional structures ino-phylo-silicates.
- E. *Phyllosilicates.* (α) tetragonal and pseudotetragonal layers. (β) mica-type layers, also with regular interstratification. (γ) kaolinite-type layers. (δ) pyrosmalite, palygorskite-type layers, etc. (ϵ) hydride layers, double-sheet layers, etc.

F. *Tectosilicates.* (α) without nonsilicate anions: nepheline-, leucite-, feldspar-type structures, etc. (β) with nonsilicate anions: cancrinite-, sodalite-, scapolite-, scapolite-type structures, etc. (γ) zeolites.

The sequence in the subdivisions of A and B is with increasing cation radii (Mineralogische Tabellen 1941), resp. with increasing coordination number. A complete classification of A and B will be circulated in the IMA Commission on Mineral Data and Classification (1986) and can be asked from the author.

GOTTARDI G.* - *La classificazione dei minerali.*

Un rapporto completo sulla storia della classificazione dei minerali è stato fatto da STRUNZ (1984). I minerali possono essere classificati sulla base della loro composizione puramente chimica o della loro struttura o di entrambe. La più comune classificazione puramente chimica è l'« Index » di Hey; questo « Index » è certamente un mezzo utile per ogni studioso dei minerali, ma non è mai stato considerato, nemmeno dal suo autore, un modo fondamentale e pratico per classificare i minerali. Una classificazione puramente strutturale è stata proposta da Lima-de-Faria (1983); il suo criterio è quello di raggruppare le strutture inorganiche per tipo delle loro unità strutturali (structural units = SU), che possono essere atomi isolati, gruppi finiti, catene, strati o impalcature tridimensionali. Gli atomi, che fanno parte di una struttura senza essere parte delle SU, sono detti interstiziali e sono considerati separatamente. Chimismo e struttura sono entrambi alla base della maggior parte delle classificazioni proposte ed usati attualmente, anche se in modo non esplicito. Strunz adotta il doppio criterio nelle sue « Tabellen »; egli suddivide i minerali chimicamente in 9 classi, e poi li raggruppa strutturalmente all'interno di ciascuna classe; il suo ottimo intuito gli ha permesso di sviluppare la classificazione più adottata; ma gli stessi criteri con classi chimiche analoghe sono presenti in trattati anche molto antichi, nei quali all'interno di ciascuna classe sono raggruppati minerali con la stessa simmetria e la stessa morfologia, ed è così anticipato il concetto di « eguale struttura ». Vediamo quali punti di vista possono essere utili nel lavoro futuro.

Per prima cosa, una classificazione strutturale è inevitabile oggi, ma ha lo svantaggio di porre nella stessa casella galena e salgemma: perciò è necessaria una preventiva suddivisione nelle 9 classi di Strunz, od in altre simili. Secondo, se noi vogliamo mettere nella stessa casella i minerali con stessa struttura, dobbiamo definire chiaramente cosa significa « struttura uguale ». I poliedri a bassa coordinazione (lato sensu) sono certamente molto importanti in questo contesto, e quelli a coordina-

(*) H. STRUNZ (1984): *A Historical Review on Modern Mineral Classifications.* - Proceeding of the 28th International Geological Congress, Vol. 10, pp. 65-112, VNU Science Press, Utrecht, The Netherlands. - In Russian by Academia Nauk CCCP, Moscow (1984). - In Chinese by Academia Sinica, Beijing (1985).

zione elevata non lo sono, ma qual'è il limite tra la coordinazione elevata e quella bassa? E poi, se triangoli, tetraedri ed ottaedri sono i poliedri « accettati » per definire l'uguaglianza di strutture, dobbiamo usarli tutte e tre? Una volta fatte queste scelte, tutto deve essere riferito a questi elementi, e come simmetria si deve considerare quella topologica (aristosimmetria di Megaw) riferita a questi elementi nel modo in cui sono collegati nella struttura oggetto di studio. Infine non dobbiamo dimenticare che il nostro scopo finale è la classificazione dei minerali (od in generale delle strutture inorganiche): quindi ogni elenco di strutture possibili sarà utile come base di discussione, ma si deve evitare di sovraccaricare la classificazione di caselle corrispondenti a strutture possibili mai trovate in cristalli naturali. Per la stessa ragione, la classificazione di classi diverse ma simili per certi aspetti, (come borati e silicati, potrebbe anche essere organizzata in modo leggermente differente, come del resto è stato fatto sinora.

* Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Modena.

LIEBAU F.* - *Structural analogies between silica and water.*

Structural analogies between SiO_2 and H_2O are well known: tridymite is isotypic with ice I_b , cristobalite with ice I_c , and keatite with ice III and IX. Recently these analogies have been extended to clathrate compounds: melanophlogite, $46\text{SiO}_2 \cdot 2(\text{CH}_4, \text{N}_2) \cdot 6(\text{N}_2, \text{CO}_2)$, is isotypic with the type I clathrate hydrates, $46\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{M}^{12} \cdot 6\text{M}^{14}$, synthetic dodecasil 3C, $136\text{SiO}_2 \cdot 16\text{M}^{12} \cdot 8\text{M}^{14}$, with the type II clathrate hydrates, $136\text{H}_2\text{O} \cdot 16\text{M}^{12} \cdot 8\text{M}^{14}$, and synthetic dodecasil 1H, $34\text{SiO}_2 \cdot 5\text{M}^{12} \cdot 1\text{M}^{14}$, with a new clathrate hydrate of corresponding composition.

Here M^n are neutral molecules enclathrated in polygonal cages having n faces. These polymorphs of SiO_2 and H_2O have 3-dimensional 4-connected frameworks of $[\text{SiO}_4]$ and $[\text{OH}_4]$ tetrahedra, respectively.

The experimental densities (d_T^{sp} , measured in number of tetrahedra per $1000 \text{ \AA}^3$) of isotypic polymorphs of SiO_2 and H_2O show a nearly linear correlation according to the equation:

$$d_T^{\text{sp}}(\text{SiO}_2) = 0.5246 d_T^{\text{sp}}(\text{H}_2\text{O}) + 5.0015.$$

Densities of different structure types can be compared on a relative density scale d_T^{rel} , that is based on comparisons with $d_T^{\text{sp}}(\text{SiO}_2)$ and $d_T^{\text{sp}}(\text{H}_2\text{O})$ derived for the least dense phase, clathrate hydrate type VI, from the above linear equation.

In the H_2O system four types of structures are formed:

- (I) $d_T^{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O}) < 1.21$: the 3-dim. 4-conn. frameworks contain polyhedral cavities in which other molecules are enclathrated to stabilize the frameworks (hetero-clathrates);
- (II) $1.21 < d_T^{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O}) < 1.73$: these ice polymorphs have the ordinary 3-dim. 4-conn. frameworks (non-clathrates);
- (III) $1.73 < d_T^{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O}) < 1.88$: each of these phases has one 3-dim. 4-conn. framework. Densification is achieved by some $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$ bonds interpenetrating rings of the framework (auto-clathrates);
- (IV) $d_T^{\text{rel}}(\text{SiO}_2) > 1.88$: further densification is achieved by interpenetration of two identical 3-dim. 4-conn. frameworks (iso-clathrates).

In the SiO_2 system there are three types of structures:

- (I) $d_T^{\text{rel}}(\text{SiO}_2) < 1.15$: hetero-clathrates as in the H_2O system;
- (II) $1.15 < d_T^{\text{rel}}(\text{SiO}_2) < \text{ca. } 1.9$: non clathrates as in the H_2O system;
- (III) $d_T^{\text{rel}}(\text{SiO}_2) > \text{ca. } 1.9$: stishovite in which silicon is octahedrally coordinated by six oxygen atoms.

Densification of the tetrahedral frameworks of the hetero-clathrates and the non-clathrates is accompanied by a decrease of the mean Si-O-Si bond angle in silica and, possibly, the mean $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$ angle in H_2O . It is, in addition accompanied by a decrease of the minimum ring size within the frameworks. Further densification by means of interpenetration is possible for H_2O but not for SiO_2 frameworks because the hydrogen atom of an interpenetrating $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$ bond is small enough to be located in the plane of an $[\dots \text{H} \dots \text{O}]_n$ ring; whereas, the oxygen atom of the Si-O-Si bond is too large to fit into the free space of an $[\text{O-Si}]_n$ ring with $n = 6$ or 8 .

Higher densification of SiO_2 is achieved in stishovite by an increase of the coordination number of Si towards oxygen, which is identical to the number of bonds from Si to O, from 4 to 6. In contrast, in the densest auto-clathrates ice VII and VIII the number of hydrogen bonds from one oxygen to its neighbours is 4 whereas the coordination number of oxygen towards oxygen is 8.

This suggests that a hypothetical super-dense ice modification might exist which has a close-packed arrangement of oxygen atoms. If the $\text{O} \dots \text{O}$ distance is $2.5 \text{ \AA}$, then its relative framework density would be about 3.85. It is undecided whether the recently discovered ice X is this phase or not.

* Mineralogisches Institut der Universität, 2300 Kiel, Germany.