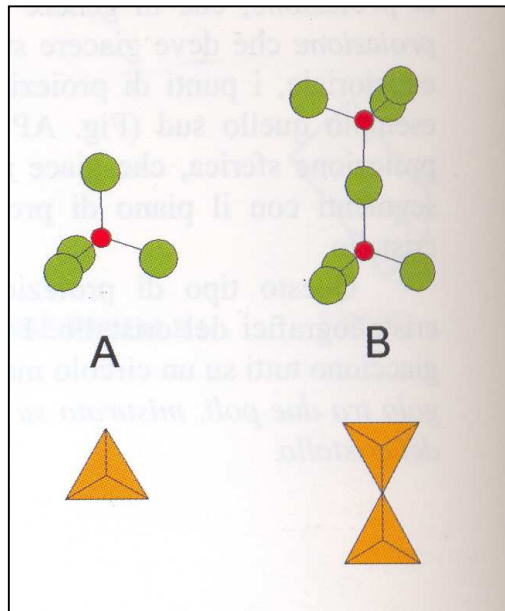


Silicati

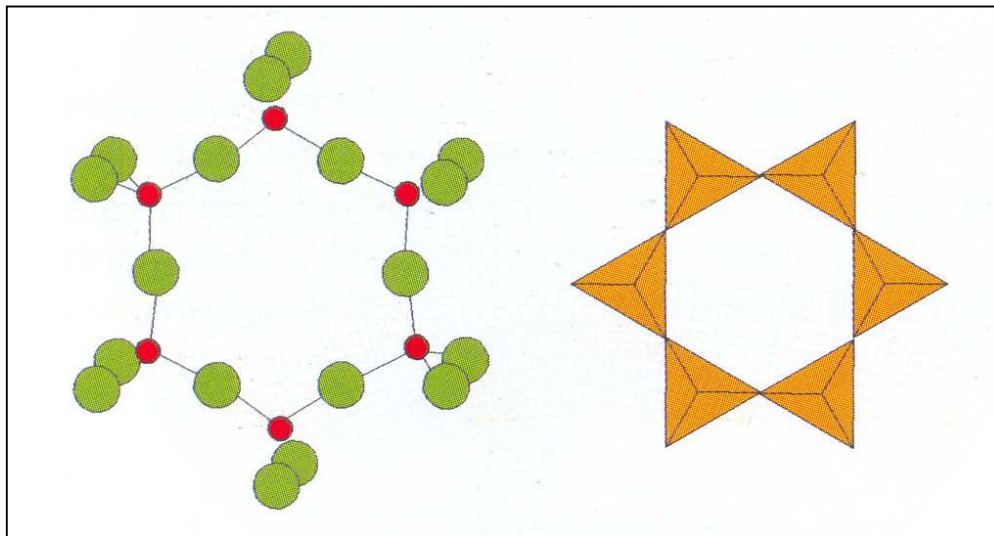
I silicati costituiscono oltre il 90% della crosta terrestre. Nello stadio ortomagmatico si formano i tipici minerali delle rocce: olivina, pirosseni, anfiboli, miche, feldspati, feldspatoidi e quarzo. Nello stadio pegmatitico-pneumatolitico si possono formare anche silicati meno comuni con elementi rari: di litio (spodumene, lepidolite, zinnwaldite), di berillio (berillo), a boro (tormalina, axinite, datolite), a fluoro (topazio), di zirconio (zircone). Nello stadio idrotermale, tipici minerali sono le zeoliti, alcuni minerali argillosi. Nei processi metamorfici si possono formare i granati, cianite, andalusite, sillimanite, epidoti, staurolite. Per il processo sedimentario, nei vari stadi di alterazione, deposizione e diagenesi, i tipici minerali sono quelli argillosi, ma si possono produrre anche altri silicati.

Verso il 1930 Machatschki e Bragg hanno proposto una classificazione dei silicati basata sul tipo strutturale e in particolare sulle modalità di concatenamento dei tetraedri. I tetraedri Si-O possono essere isolati oppure polimerizzarsi, cioè riunirsi ad altri tetraedri in gruppi discreti o ad estensione indefinita, ma sempre attraverso l'unione di vertici. Fra i vari ioni presenti nei silicati, un caso particolare è quello dell'alluminio: il suo rapporto radiale è prossimo a quello critico di separazione fra la coordinazione tetraedrica e quella ottaedrica e pertanto può assumerle entrambe. È quindi possibile che possa sostituire il silicio nel tetraedro oppure fungere da catione "normale".

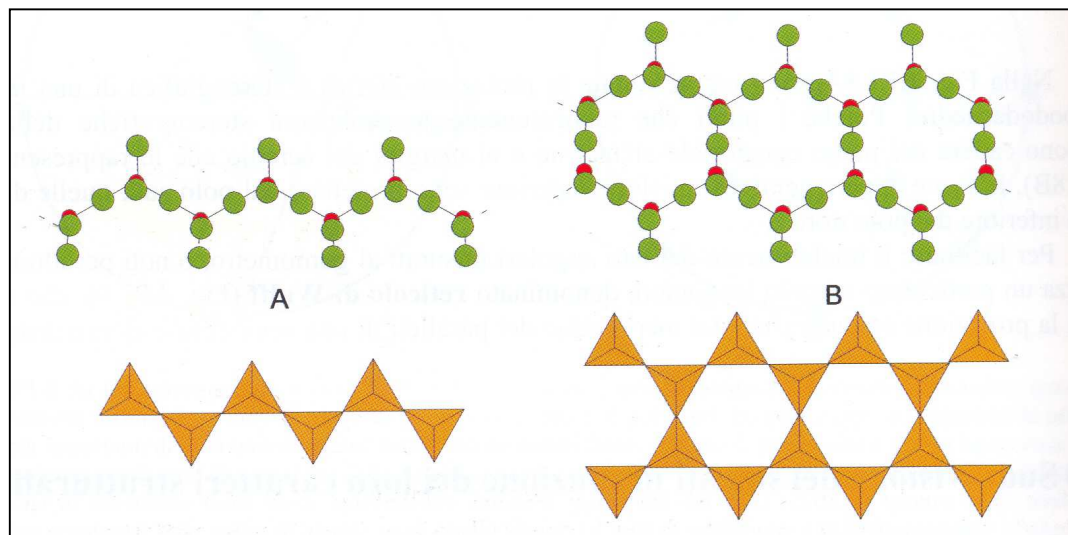


Il tetraedro Si-O può essere isolato (FIG. A), si hanno allora i NESOSILICATI nei quali il radicale è $(\text{SiO}_4)^{4-}$

I SOROSILICATI più comuni hanno un doppio tetraedro $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ (FIG. B) ma sono possibili anche altri gruppi non ciclici, ad es. tre tetraedri $(\text{Si}_3\text{O}_{10})^{8-}$

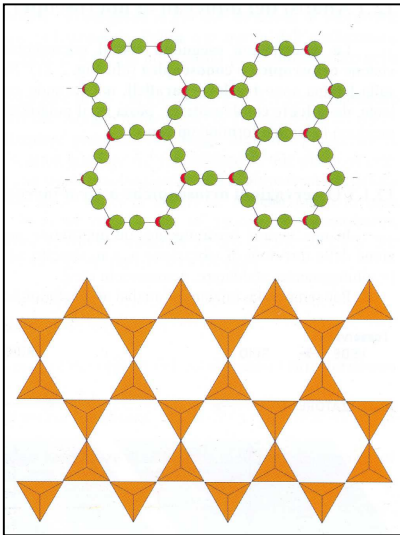


Il collegamento di tre o più tetraedri, in numero finito, è comunemente assicurato da una disposizione ad anello: si passa ai CICLOSILICATI con anelli di tre $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$, quattro $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$, sei $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$, nove $(\text{Si}_9\text{O}_{27})^{18-}$.

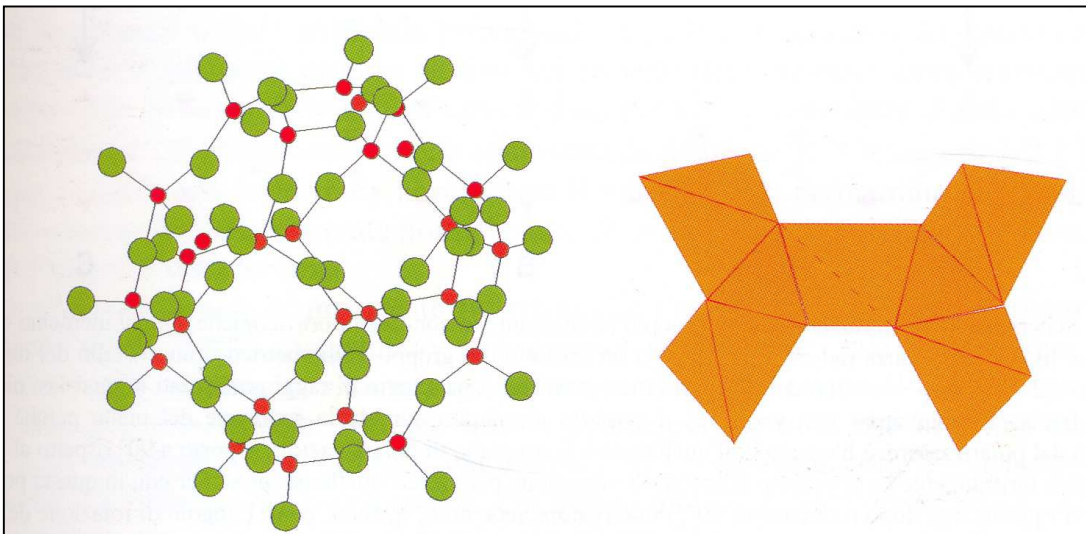


Il concatenamento dei tetraedri può avvenire non solo in gruppi discreti, ma in maniera indefinita in una, due o tre dimensioni. Lo sviluppo indefinito in una dimensione conduce agli INOSILICATI. I tetraedri possono essere riuniti secondo catene singole (FIG. A) producendo un rapporto $\text{Si}:\text{O}=1:3$. La periodicità può essere di due tetraedri come nei pirosseni $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ e più raramente di tre, cinque o sette.

Un'altra possibilità è la riunione di due catene a costituire un nastro come negli anfiboli, con periodicità due $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ e più raramente di tre, cinque o sette.



I FILLOSILICATI presentano uno sviluppo bidimensionale indefinito dei tetraedri $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$ generalmente a maglia esagonale.



Un'impalcatura tridimensionale dei tetraedri conduce ai TECTOSILICATI nei quali ogni ossigeno è in compartecipazione a due tetraedri producendo un radicale SiO_2 .

NESOSILICATI

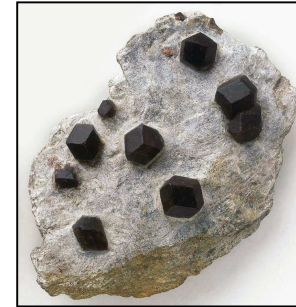
La struttura è basata su tetraedri isolati, la disposizione è molto compatta così che i vari minerali presentano elevati valori di rifrangenza, durezza e densità.

OLIVINA ($\text{Mg, Fe}_2\text{SiO}_4$) è la soluzione solida completa tra forsterite e fayalite. L'olivina è costituente essenziale delle peridotiti, fondamentale in molti gabbri e basalti. L'olivina si altera facilmente in serpentino, clorite e iddingsite. Le varietà perfettamente trasparenti sono usate come gemme di discreto valore, in particolare quella giallo-oro che prende il nome di *crisolito*.



GRANATI

L'*almandino* è tipico degli scisti di metamorfismo regionale. Il *piropo* è tipico di rocce ultrabasiche e di eclogiti. La *spessartina* si rinviene in giacimenti metasomatici di manganese ed in scisti di basso metamorfismo. La *grossularia* è caratteristica di rocce calcaree di metamorfismo termico e regionale al pari dell'*andradite*. Il raro granato a Cr, *uvarovite*, è presente in alcune serpentiniti, associato a cromite.



Piropo	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	11.53 Å
Almandino	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	11.52 Å
Spessartina	$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	11.61 Å
Grossularia	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	11.85 Å
Uvarovite	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$	11.97 Å
Andradite	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	12.04 Å



ZIRCON ZrSiO_4

Lo zirconio è un comunissimo minerale accessorio di rocce magmatiche, specie acide, e di molte rocce metamorfiche dalle quali per la sua resistenza all'alterazione passa arricchendosi nelle rocce sedimentarie clastiche. L'elevata durezza, la lucentezza adamantina determinano l'uso delle varietà limpide e trasparenti come pietre preziose.



SILICATI DI ALLUMINIO

Sotto questo nome si comprendono i silicati che presentano Al in specifiche coordinazioni diverse dalla tetraedrica.

CIANITE $\text{Al}_2^{\text{VI}}\text{O}(\text{SiO}_4)$, i cristalli sono in genere allungati secondo l'asse verticale. È un minerale di metamorfismo regionale su rocce pelitiche, di media temperatura e alta pressione.

ANDALUSITE $\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{VO}}(\text{SiO}_4)$, è un minerale di rocce metamorfiche, soprattutto di contatto a media temperatura su rocce argillose

SILLIMANITE $\text{Al}^{\text{VI}}(\text{Al}^{\text{IV}}\text{SiO}_5)$. In realtà è un inosilicato. È un minerale di rocce pelitiche sottoposte a un metamorfismo termico e regionale di alto grado.



SORO- e CICLOSILICATI

Questi nomi vengono dati ai composti nei quali compaiono gruppi discreti di tetraedri, rispettivamente non ciclici e ciclici, cioè ad anello. Non si hanno costituenti fondamentali delle rocce ma solo componenti secondari come gli epidoti e la cordierite, o addirittura accessori come berillo e tormalina.

GRUPPO DELL'EPIDOTO

Comprende minerali monoclini e rombici con ampie sostituzioni isomorfe. Tra i termini monoclini ricordiamo la CLINOZOISITE $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$. Gli epidoti sono importanti minerali di metamorfismo regionale.

La ZOISITE è una modificazione rombica.

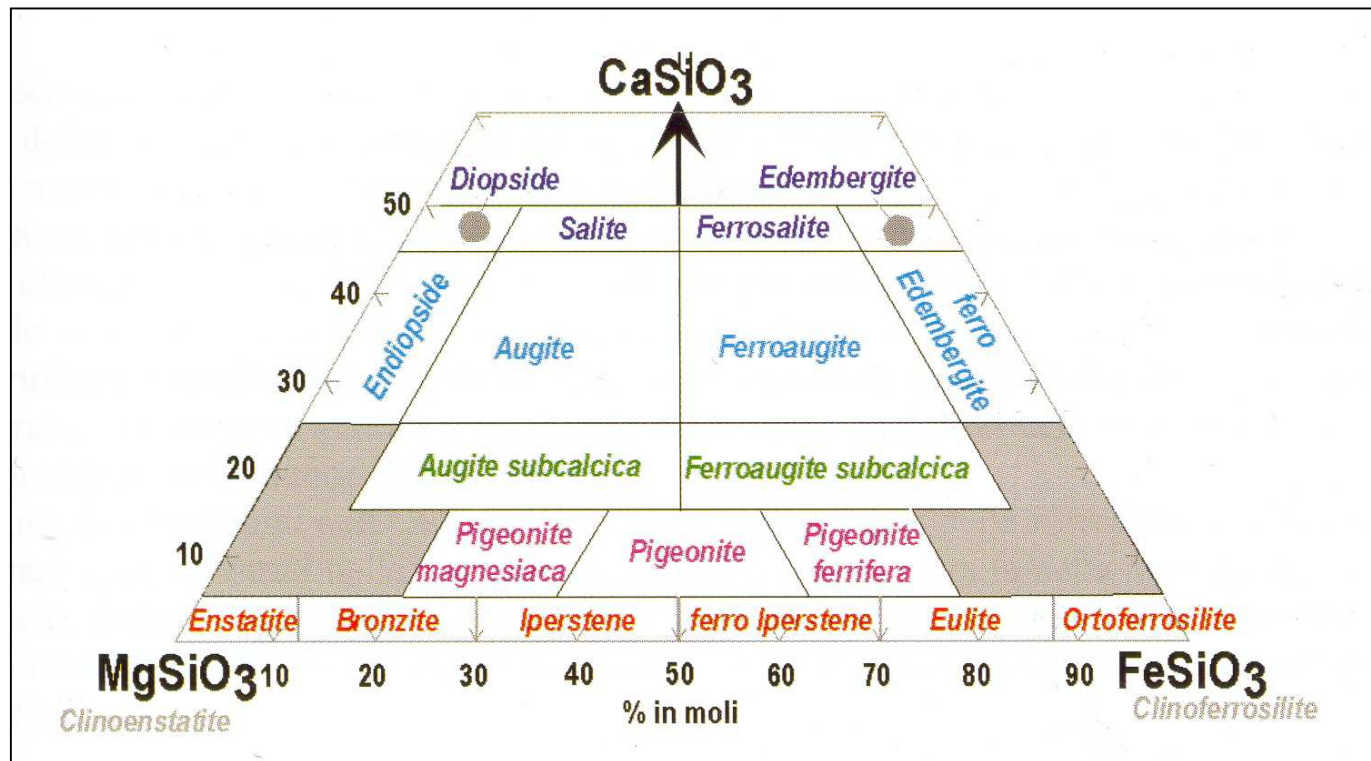
BERILLO $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$. Presenta una struttura con anelli di sei tetraedri Si-O che si ripetono lungo l'asse verticale così da determinare dei canali. Nei larghi canali possono trovare posto quantità variabili, ma sempre piccole, di grossi ioni come Na, K, Rb, Cs e anche di acqua. Lo smeraldo è la varietà verde che deve il suo colore alla presenza di Cr e V. L'acquamarina deve il suo colore alla presenza di ferro ferroso. Sono minerali di origine pegmatitica.



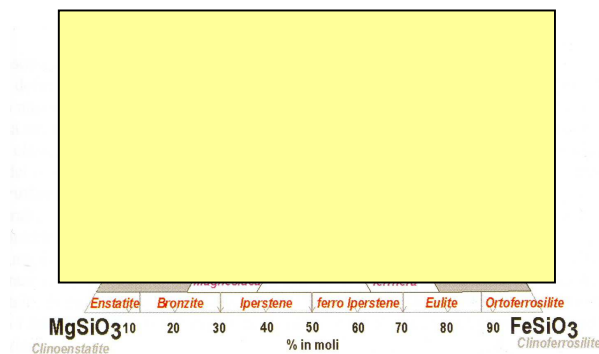
INOSILICATI

PIROSSENI

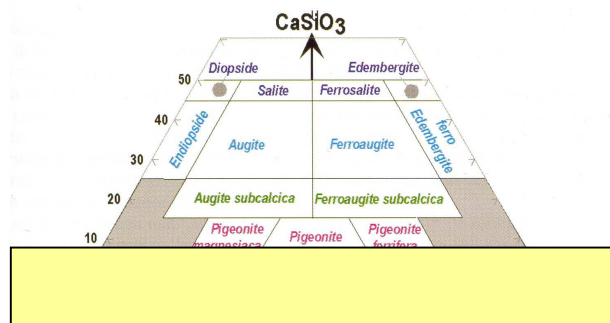
Sono il più importante gruppo di minerali ferromagnesiaci delle rocce con importanti sostituzioni isomorfe. La formula generale può essere scritta $X^{VI-VIII}Y^{VI}Z_2^{IV}O_6$, dove Z è la posizione tetraedrica, detta anche T, occupata da Si e Al; Y una posizione ottaedrica, che può ospitare cationi medio-piccoli (Al, Fe^{3+} , Cr, Ti, Mg, Fe^{2+} , Mn); X in coordinazione 6 (ottaedrica) oppure 8 (cubica), che comprende cationi medio-grandi (Mg, Fe^{2+} , Mn, Li, Ca, Na).

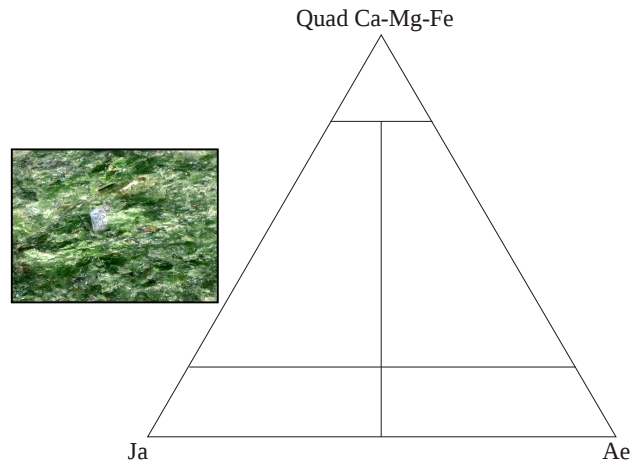


I più comuni pirosseni sono riferibili alla porzione inferiore del diagramma triangolare MgSiO_3 - FeSiO_3 - CaSiO_3 avente forma di trapezio ai cui vertici sono DIOPSIDE $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, HEDENBERGITE $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, ENSTATITE $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ e FERROSILITE $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. In prossimità della base si presentano gli ortopirosseni. La porzione centrale è scarsamente rappresentata dalla pigeonite, un particolare clinopirosseno tipico di rocce vulcaniche. Le augiti, contenendo sensibili quantità di Al, non sono completamente rappresentate dal diagramma. Gli ortopirosseni sono relativamente frequenti in rocce basiche e ultrabasiche, metamorfite e nelle meteoriti.



La PIGEONITE, clinopirosseno a modesto contenuto di calcio, tipico di rocce vulcaniche, è metastabile a bassa temperatura e spesso si scinde in ortopirosseno e augite in lamelle fittamente alternate. Fra i pirosseni a calcio, DIOPSIDE e HEDENBERGITE formano una soluzione solida completa abbastanza diffusa in rocce basiche, ultrabasiche e alcaline, mentre nelle rocce metamorfiche prevalgono i termini più magnesiaci. Il pirosseno calcico di gran luna più frequente è l'AUGITE costituente fondamentale delle rocce basiche e presente anche in rocce ultrabasiche e metamorfite. La sua composizione chimica è molto complessa con ampie sostituzioni cationiche in tutte e tre le posizioni cationiche.





I pirosseni sodico-calcici hanno una diffusione più limitata rispetto a quelli a calcio. L'ONFACITE $(\text{Ca}, \text{Na})\text{AlSi}_2\text{O}_6$ è tipica delle eclogiti, rocce metamorfiche di alta pressione, l'EGIRINAUGITE $(\text{Ca}, \text{Na})\text{FeSi}_2\text{O}_6$ è caratteristica di rocce magmatiche alcaline. I pirosseni a sodio sono caratterizzati da minime sostituzioni entro i tetraedri così che le composizioni chimiche reali si avvicinano molto a quelle teoriche. La GIADEITE $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ è un tipico minerale metamorfico di alta pressione, l'EGIRINA $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ è molto diffusa nelle rocce magmatiche alcaline. Lo SPODUMENE $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ è il pirosseno di Li e si trova in pegmatiti.



ANFIBOLI

Sono un altro importantissimo gruppo di minerali cui è possibile assegnare una formula generale

$W_{0-1}X_2Y_5[(Z_4O_{11})OH]_2$. Z è la posizione tetraedrica occupata da Si e Al; Y può ospitare cationi medio-piccoli (Mg, Fe^{2+} , Mn, Ti, Fe^{3+}); X comprende cationi medio-grandi (Na, Ca, Li, Mn, Mg, Fe^{2+}), quella W solo cationi grandi (Na, K). La classificazione degli anfiboli si basa sull'occupazione di X individuando sostanzialmente tre tipi di anfiboli:

1. Anfiboli a Fe-Mg, tipo antofillite, con assenza di Ca, Na e Al
2. Anfiboli a Ca, tipo orneblenda, con ampie sostituzioni interessanti tutte le posizioni
3. Anfiboli a Na, tipo glaucofane, con assenza di Ca e possibilità di ampie occupanze di W.

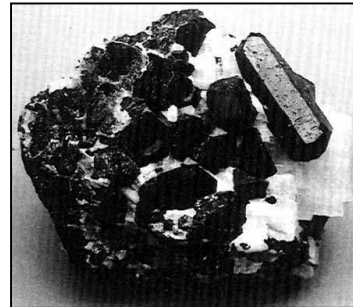
		W	X	Y	Z	
Ca + Na < 1,33						
Anfiboli a Fe-Mg	<i>Antofillite</i>		Mg ₇		Si ₈	} rombici
	<i>Gedrite</i>		Mg ₅ Al ₂		Si ₆ Al ₂	
	<i>Holmquistite</i>		Li ₂ Mg ₃ Al ₂		Si ₈	
	<i>Cummingtonite</i>		Mg ₇		Si ₈	
	<i>Grunerite</i>		Fe ₇		Si ₈	
Ca + Na > 1,33						
Ca > 0,67						
Anfiboli a Ca	<i>Tremolite</i>		Ca ₂	Mg ₅	Si ₈	} orneblende
	<i>Fe-actinolite</i>		Ca ₂	Fe ₅	Si ₈	
	<i>Tschemmackite</i>		Ca ₂	Mg ₃ Al ₂	Si ₆ Al ₂	
	<i>Edenite</i>	Na	Ca ₂	Mg ₅	Si ₇ Al	
	<i>Pargasite</i>	Na	Ca ₂	Mg ₄ Al	Si ₆ Al ₂	
	<i>Kaersutite</i>	Na	Ca ₂	Mg ₄ Ti	Si ₆ Al ₂	
Ca < 0,67						
Anfiboli a Na-Ca	<i>Winchite</i>		CaNa	Mg ₄ Al	Si ₈	
	<i>Barrossite</i>		CaNa	Mg ₃ Al ₂	Si ₇ Al	
	<i>Richterite</i>	Na	CaNa	Mg ₅	Si ₈	
	<i>Katophorite</i>	Na	CaNa	Mg ₄ Al	Si ₇ Al	
	<i>Taramite</i>	Na	CaNa	Mg ₃ Al ₂	Si ₆ Al ₂	
Na > 1,33						
Anfiboli a Na	<i>Glaucofane</i>		Na ₂	Mg ₃ Al ₂	Si ₈	
	<i>Riebeckite</i>		Na ₂	Fe ₂ ²⁺ Fe ₂ ³⁺	Si ₈	
	<i>Eckermanite</i>	Na	Na ₂	Mg ₄ Al	Si ₈	
	<i>Arfvedsonite</i>	Na	Na ₂	Fe ₄ ²⁺ Fe ₂ ³⁺	Si ₈	

* In corsivo i termini più importanti.

Negli anfiboli ferromagnesiaci compaiono due serie polimorfe, quella rombica dell'antofillite e quella monoclinica cummingtonite-grunerite. La prima è limitata alla porzione magnesiaca perché oltre il 50% in composto ferroso, si passa alla seconda. Questi anfiboli non sono particolarmente abbondanti e sono costituenti di rocce metamorfiche. Si presentano in masse fibrose bianche, verdi fino a brune.



Tra gli anfiboli a calcio i più comuni sono le orneblende, che possono essere considerate come soluzioni solide di diversi termini estremi più o meno teorici. L'orneblenda ha un'ampia diffusione. Può riscontrarsi in tutte le rocce intrusive, dai graniti, alle dioriti, ai gabbri, alle peridotiti. Nelle rocce metamorfiche regionali è tipica delle anfiboliti. Nelle rocce effusive, soprattutto andesiti, si riscontra un anfibolo intensamente colorato di bruno che è detto orneblenda basaltica.



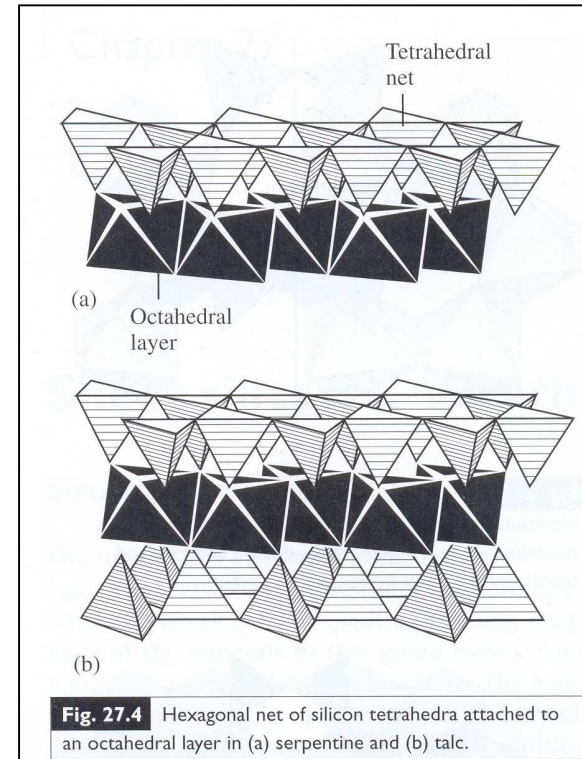
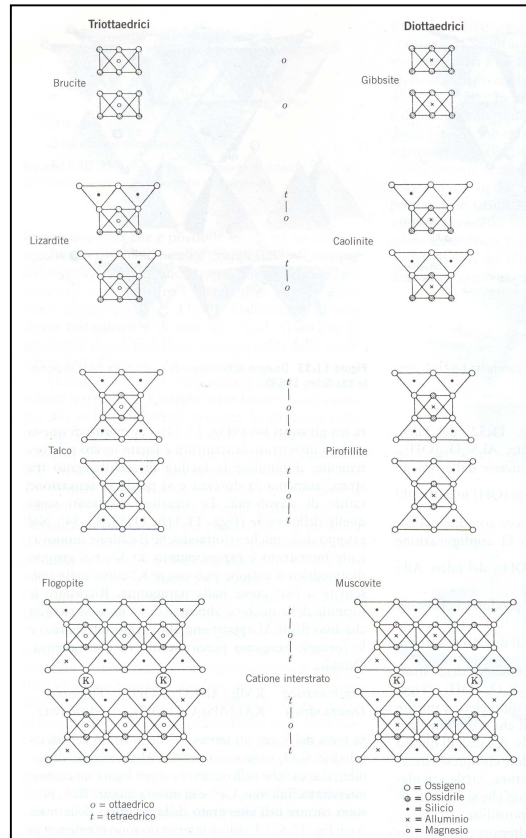
Negli anfiboli sodici i cationi alcalini, sodio ma in minima quantità anche potassio, possono entrare o in posizione X come in glaucofane e riebeckite, oppure occupare anche le posizioni vacanti. I cristalli sono in genere allungati secondo l'asse verticale con colori variabili dal grigio azzurro al blu, al bruno fino al nero. Il glaucofane è un tipico minerale di metamorfismo regionale, componente essenziale degli scisti a glaucofane, mentre la riebeckite è un costituente di graniti alcalini e sieniti.



FILLOSILICATI

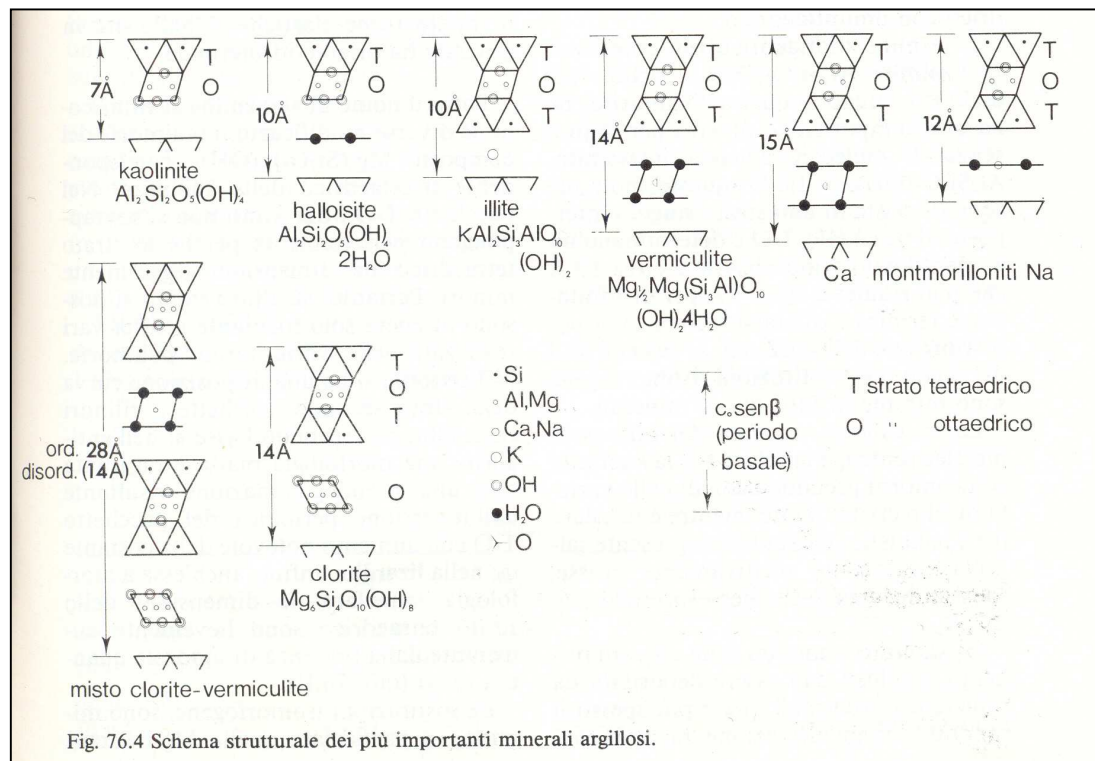
La disposizione indefinita dei tetraedri ZO_4 su due dimensioni è suggerita dalla perfetta sfaldatura basale e dall'abito, spesso lamellare. I fillosilicati si possono ripartire in due grandi gruppi: uno risultante dalla ripetizione indefinita su uno strato di anelli esagonali di tetraedri, con cationi di media dimensione (Al, Mg, Fe) comprendente numerosi e importanti minerali come le miche e i minerali argillosi e un altro con anelli di tetraedri di foggia e dimensioni varie (ad es. anelli a 8 più anelli a 4) comprendente pochi e rari minerali, in genere di soli grossi cationi (Ca, Ba, Na). Caratteristica comune a tutti i fillosilicati è la presenza costante di ossidrilici che si dispongono all'altezza degli ossigeni non condivisi in corrispondenza del centro dell'anello.

Nei più comuni fillosilicati gli strati di tetraedri ZO_4 (strati T) si saldano con strati di ottaedri (strati O) che possono ospitare al centro ioni bivalenti, come Mg, o trivalenti, come Al. Gli strati di ottaedri, come le catene di ottaedri, risultano dall'unione per spigoli e pertanto ogni ossidrile appartiene contemporaneamente a tre diversi ottaedri. Lo strato viene definito diottaedrico quando due delle posizioni risultano occupate e una è vacante, triottaedrico quando tutte le posizioni sono occupate.

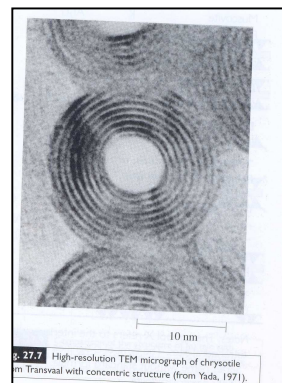
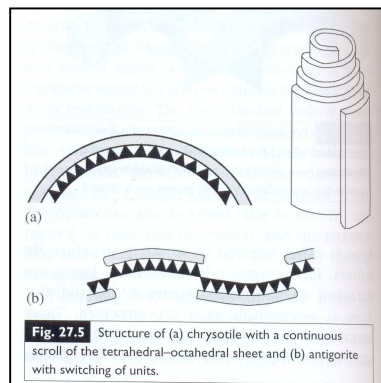


Un'importante sequenza è quella T-O-T che vede uno strato ottaedrico racchiuso fra due strati tetraedrici. A questa sequenza corrisponde ad esempio il TALCO $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

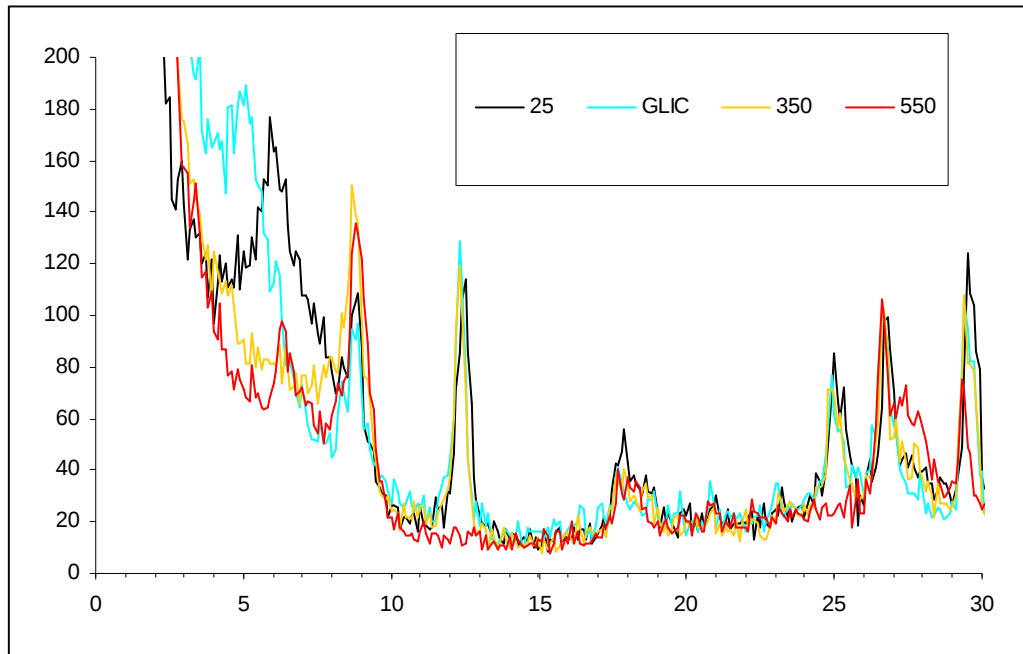
MINERALI ARGILLOSI. Sono i costituenti essenziali delle argille e delle argilliti e hanno caratteristiche comuni e peculiari come un'estrema minutezza dei cristallini (dell'ordine del micron), con superfici che comportano notevoli attività chimiche di adsorbimento di molecole d'acqua e di scambio o fissazione di cationi, una sensibile plasticità per miscelazione con acqua, un forte contenuto in acqua anche strutturalmente legata e una refrattarietà dei prodotti disidratati, proprietà che è alla base dell'industria laterizia e ceramica. I minerali argillosi possono essere suddivisi nei seguenti gruppi principali: a) a due strati; b) a tre strati; c) a quattro strati; d) a strati misti.



Minerali argillosi a due strati. Il termine diottraedrico più comune è la caolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. È uno fra i più comuni minerali argillosi: può essere depositata da soluzioni idrotermali, ma più spesso è il prodotto di alterazione in ambiente acido dei feldspati. Sotto il nome di SERPENTINO $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ si riuniscono diverse modificazioni polimorfe. Nel *crisotilo* si ha una disposizione curva degli strati secondo bacchette o cilindri cavi, allungati secondo l'asse a; nell'*antigorite* una morfologia piatta è raggiunta con una pseudogeminazione risultante dall'inversione del pacchetto T-O; nella *lizardite*, infine, anch'essa a morfologia lamellare, le dimensioni dello strato tetraedrico sono lievemente aumentate dalla presenza di modeste quantità di Al. queste tre forme sono distinguibili morfologicamente solamente al microscopio elettronico. Con il termine amianto si definisce un gruppo di minerali che presentano la proprietà di sfaldarsi quasi all'infinito, producendo fibre elastiche e molto resistenti all'usura. Si consideri che in una sezione di 1 mm di diametro si contano al microscopio circa 26 capelli, 150 fibre di vetro, 10-50.000 fibre di amianto. Per la precisione si deve ricordare che il termine amianto si applica alle fibre bianche e brillanti mentre per le fibre leggermente colorate per la presenza di alluminio o di ossido di ferro bisognerebbe più correttamente parlare di asbesto anche se i due vocaboli vengono usati come sinonimi.



Minerali argillosi a tre strati. Sono caratterizzati da un pacchetto di tre strati T-O-T intervallato da cationi interstrato. Nell'ILLITE il catione è il potassio. Il periodo basale non è influenzato da trattamenti termici e chimici perché non esiste acqua interstrato né il potassio può essere facilmente scambiato con altri cationi e molecole. L'origine di questo minerale è dovuta all'alterazione in ambiente alcalino dei feldspati o alla trasformazione di altri minerali argillosi durante la diagenesi. Nei minerali del gruppo della MONTMORILLONITE sono facilmente scambiabili Ca e Na. Le molecole d'acqua sono disposte nello spazio interstrato coordinate dai cationi scambiabili. Le montmorilloniti presentano la capacità di scambio cationico e la possibilità di espandere il periodo basale in seguito alla sostituzione dell'acqua interstrato con altre molecole. Le loro peculiarità di assorbimento vengono utilizzate industrialmente per la decolorazione, la purificazione degli oli e nell'industria petrolifera.



Minerali argillosi a quattro strati.

In questo modo possono essere descritte le CLORITI, importante gruppo di minerali di rocce anche non argillose cui è possibile assegnare la formula $(\text{Mg, Fe, Al})_{12}(\text{Si, Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$. La composizione chimica è piuttosto variabile. Le cloriti sono generalmente verdi e brune le varietà ossidate. Si trovano in minutissimi aggregati argillosi o in lamelle anche di notevoli dimensioni, con perfetta sfaldatura basale, sono flessibili ma non elastiche. Sono un minerale femico di bassa temperatura e quindi caratteristiche sia di rocce metamorfiche di basso grado che di rocce sedimentarie clastiche. Nelle rocce magmatiche derivano per alterazione idrotermale o superficiale di preesistenti minerali femici.



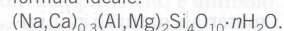
Minerali argillosi a strati misti.

Poiché i materiali costitutivi dei minerali argillosi sono sempre gli stessi, tetraedri Si-O e ottaedri (Mg, Al)-O è possibile che si combinino anche in maniera più complessa, cioè alternando pacchetti di diversa composizione. Si hanno così i *minerali a strati misti*.

I minerali argillosi e alcune delle loro applicazioni

Le argille di interesse economico, o argille utilizzate come materie prime nell'industria manifatturiera, sono fra le più importanti risorse di minerali non metallici. Le varie applicazioni della **caolinite** sono descritte sotto la voce «Usi» nella descrizione sistematica della caolinite.

Due altri minerali argillosi che hanno molte applicazioni importanti sono la **montmorillonite** e la **vermiculite**. La montmorillonite è il costituente principale della bentonite, che è una roccia tenera, plastica, di colore chiaro che contiene anche una certa quantità di silice colloidale. La bentonite è il prodotto della alterazione di vetro vulcanico, generalmente ceneri o tufi. In Figura 12.54 è osservabile un tipo di trasformazione di questo tipo. La montmorillonite ha questa formula ideale:



Questo minerale argilloso ha la capacità di rigonfiare in seguito all'assorbimento di molecole di acqua fra i pacchetti *t-o-t* in associazione con i cationi interstrato, Na^+ e Ca^{2+} . Quando la montmorillonite viene riscaldata in aria, l'acqua assorbita nell'interstrato viene persa determinando il collasso della struttura attorno ai rimanenti cationi interstrato. Questo processo avviene spontaneamente in natura durante i processi di diagenesi che causano l'espulsione dell'acqua e il collasso della struttura, con trasformazione della montmorillonite in una struttura tipo illite.

La struttura della montmorillonite è sempre in qualche misura sbilanciata, il che risulta complessivamente in una carica negativa che viene

bilanciata da cationi scambiabili che vengono assorbiti lungo i bordi delle sottili particelle argillose (vedi la figura). Questo assorbimento cationico e l'associata capacità di scambio cationico è una importante proprietà intrinseca di molti minerali argillosi e viene sfruttata in applicazioni commerciali quali bonifica e fertilizzazione di suoli.

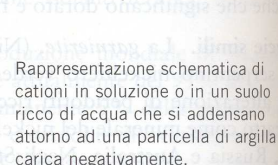
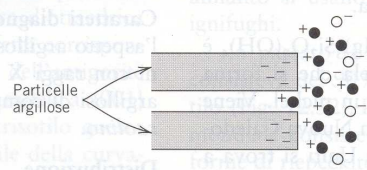
Le proprietà citate sopra sono alla base dell'uso della bentonite in molte applicazioni commerciali: come fanghi di perforazione e catalizzatori nell'industria del petrolio, come legante in fonderia, come agente legante per la pellettizzazione di minerali di ferro (formazione di pellets = palline per agevolarne il trasporto) e come assorbente. Le argille bentonitiche vengono usate anche come materiale di ripiena attorno a contenitori sepolti di materiali radioattivi (HLW, *high-level radioactive waste*; Graver, R., 1994, Bentonite as a backfill material in a high-level waste repository. *Materials Research Society Bulletin*: 43–46). Queste argille sono utilizzate per sigillare lo spazio attorno ai contenitori di scorie perché

(1) hanno una bassa permeabilità rispetto alla roccia nella quale viene posizionata la discarica; (2) hanno buone proprietà di rigon-

fiammento e sigillano fratture prodotte dai lavori di costruzione e fratture nella roccia; (3) la loro plasticità assorbe i movimenti della roccia; (4) hanno una buona capacità di ritenzione dei radionuclidi; (5) sono stabili per un periodo di almeno 10^6 anni.

La **vermiculite** ha una formula idealizzata

$\text{Mg}_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}[\text{Mg}]_{0,35}$ (vedi la discussione a pag. 439 e la Fig. 11.36 per la rappresentazione della struttura) e proprietà simili alla montmorillonite. La struttura della vermiculite può espandere come effetto dell'assorbimento di H_2O nell'interstrato, ma in misura minore di quella osservata nella montmorillonite. La maggior parte della vermiculite commerciale viene usata in agricoltura per la correzione dei suoli, trasportatore di fertilizzanti chimici, e vettore di pesticidi ed erbicidi. Se viene riscaldata rapidamente la vermiculite produce un prodotto leggero ed espanso che viene usato come isolante termico e nel terriccio per piante da vaso. La vermiculite viene anche miscelata con gesso o cemento per produrre materiali alleggeriti. La vermiculite si usa anche come assorbitore di liquidi pericolosi per l'ambiente.



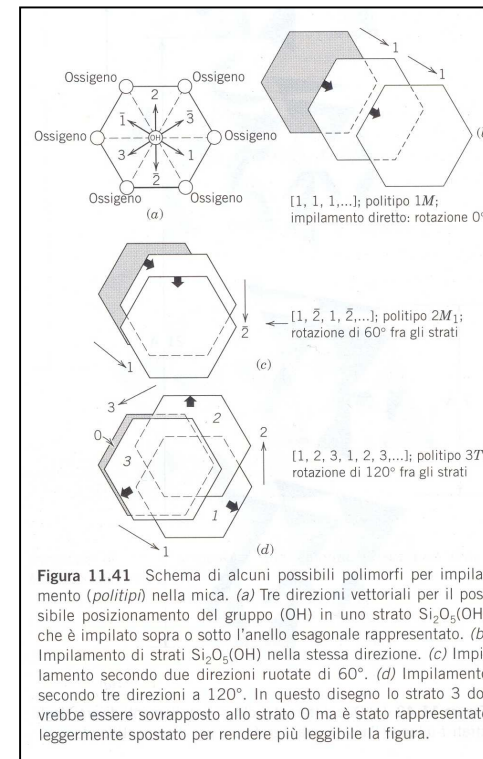
Rappresentazione schematica di cationi in soluzione o in un suolo ricco di acqua che si addensano attorno ad una particella di argilla carica negativamente.

Da Mineralogia (Cornelis Klein, Ed. Zanichelli)

MICHE. A questo gruppo di minerali si può assegnare la formula generale $WY_{2-3}Z_4O_{10}(OH)_2$, dove W è un grosso catione a coordinazione 12 (K, Na, Ca, Ba), Y sono cationi ottaedrici (Mg, Fe^{2+} , Al, ma anche Fe^{3+} , Li, Cr e Ti), Z la posizione tetraedrica con Si e Al. la struttura consta di un pacchetto T-O-T cui si aggiunge il grosso catione interstrato. Le posizioni ottaedriche sono comunemente occupate da 3 Mg o Fe^{2+} (triottaedrico) o da 2 Al (diottaedrico). La disposizione pseudoesagonale dei tetraedri genera la possibilità di un diverso impilamento dei successivi strati con la formazione di diversi polimorfi.

Si possono distinguere tre gruppi diversi di miche:

1. Alcaline diottaedriche
2. Alcaline triottaedriche
3. A calcio



Miche alcaline diottaedriche. Si considerano in questo gruppo le miche in cui W è essenzialmente K o Na e lo strato ottaedrico è riempito da Al. I due termini principali sono la MUSCOVITE $K_2Al_4(Si_6Al_2O_{20})OH_4$ e la PARAGONITE $Na_2Al_4(Si_6Al_2O_{20})OH_4$. La muscovite è soprattutto un minerale metamorfico, ma si riscontra anche in rocce intrusive acide, come i graniti, e nelle pegmatiti. In queste ultime si possono avere veri giacimenti di muscovite in grossi blocchi che vengono sfruttati industrialmente per le ottime qualità isolanti, di resistenza termica e di trasparenza.



Miche alcaline triottaedriche. Si considerano in questo gruppo le miche in cui W è essenzialmente K. La più importante mica di questo gruppo è la BIOTITE $K(Mg, Fe)_3(Si_3Al)O_{10}OH_2$. Meno frequente è il termine a solo Mg, la ZINNWALDITE o la LEPIDOLITE a Li. Il colore è vario: dal marrone chiaro al nero per la serie flogopite-biotite, rosa per la lepidolite. La biotite si riscontra in rocce metamorfiche che intrusive soprattutto nei graniti.



Miche a calcio. Il calcio è il catione interstrato, spesso sostituito in proporzioni sensibili da sodio. Diottaedrica è la MARGARITE, triottaedriche la CLINTONITE e la XANTOFILLITE.



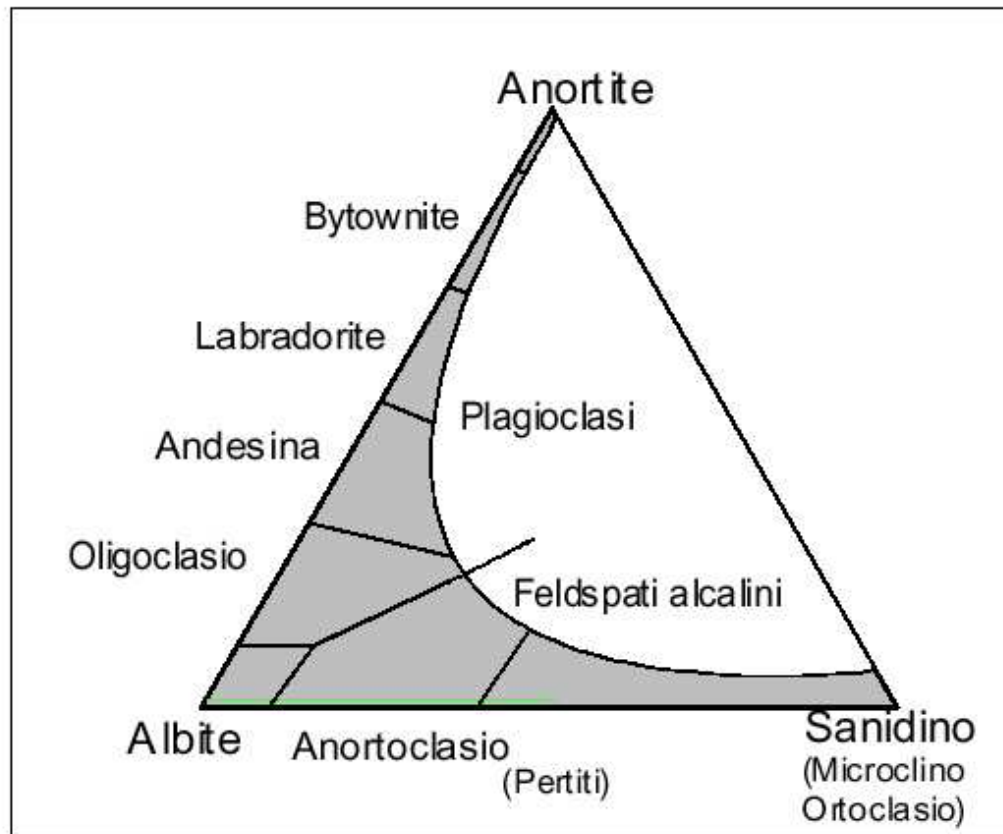
TECTOSILICATI

La compartecipazione di tutti e quattro gli ossigeni dei tetraedri con tetraedri adiacenti conduce a un radicale SiO_2 .

Gruppo della silice, SiO_2 . esistono numerose forme polimorfe. Tra queste si ha il quarzo α , stabile fino a 573° , quarzo β stabile da 573 a 870° , tridimite, cristobalite. Altre forme sono la coesite e la stishovite. La base strutturale di tutte le forme di silice è il tetraedro SiO_4 che mette in compartecipazione tutti i suoi ossigeni con altri tetraedri a formare l'impalcatura tipo dei tectosilicati. Solo nella stishovite il Si è in coordinazione ottaedrica. Il quarzo è un costituente essenziale delle rocce acide, di moltissime rocce metamorfiche. I cristalli singoli sono generalmente incolori (cristallo di rocca), ma anche di color violetto (ametista), grigio bruno (quarzo affumicato), giallognolo (citrino), bianco, azzurro e rosa. Opale è il nome che si riserva ai prodotti derivanti dall'invecchiamento naturale degli idrogel di silice.



Feldspati. Formano circa il 60% della crosta terrestre e sono presenti praticamente in tutti i tipi di rocce magmatiche, metamorfiche e sedimentarie clastiche. Ai feldspati è possibile assegnare la formula generale $W(ZO_2)_4$ dove W è un grosso catione (K, Na, Ca, Ba) che si dispone negli ampi spazi esistenti fra l'impalcatura tridimensionale dei tetraedri. Per i termini puri le formule sono: FELDSPATO POTASSICO $KAlSi_3O_8$, ALBITE $NaAlSi_3O_8$, ANORTITE $CaAl_2Si_2O_8$, CELSIANA $BaAl_2Si_2O_8$.



K-Feldspati. Il MICROCLINO cristallizza nel sistema triclino è un costituente di rocce ignee quali graniti e sieniti che si sono formate molto lentamente a profondità considerevoli, nelle rocce metamorfiche è presente negli gneiss. L'*amazonite* è una varietà verde. L'ORTOCLASIO è monoclinico e si trova in graniti, granodioriti, sieniti che si sono raffreddate a profondità moderata con una velocità ragionevolmente lenta. Il SANIDINO è monoclinico e si trova sotto forma di fenocristalli in rocce effusive quali rioliti e trachiti. Il sanidino è caratteristico di rocce che hanno subito un raffreddamento veloce.



Plagioclasì. I plagioclasì formano ad elevate temperature una serie di soluzioni solide praticamente completa fra i due termini estremi ALBITE e ANORTITE. Questi minerali cristallizzano nel sistema triclino. I plagioclasì sono i più abbondanti e diffusi minerali costituenti le rocce. Si trovano in tutti i tipi di rocce, ignee, metamorfiche e, con minore frequenza, sedimentarie. I plagioclasì che cristallizzano per primi da un magma sono più ricchi in Ca di quelli che cristallizzano successivamente a temperature inferiori. I diversi rapporti Ca- Na sono tipici delle diverse rocce.



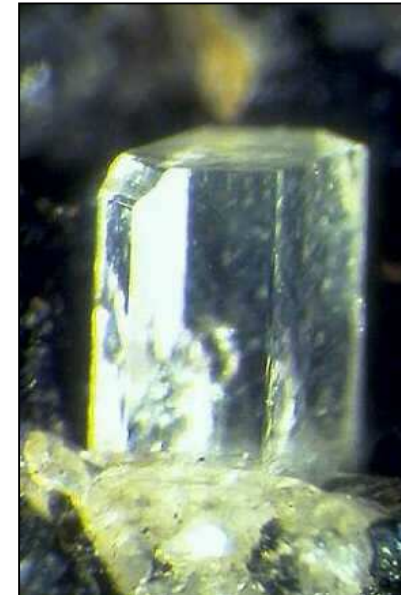
Celsiana. C'è la possibilità di avere una soluzione solida fra feldspato potassico e feldspato di bario. La CELSIANA presenta una struttura simile a quella dell'anortite.

Gruppo dei Feldspatoidi. Hanno un minor contenuto di silice rispetto ai feldspati dovuto alla povertà di questa nei magmi di provenienza. Si conoscono due serie principali, quella della LEUCITE e quella della NEFELINA.

Gruppo della Leucite. Il termine più importante è la LEUCITE KAlSi_2O_6 , un minerale localmente abbondante in certi tipi di lava.



Gruppo della Nefelina. La NEFELINA $(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ è esagonale. Rari i cristalli prismatici, quasi sempre massiva. Si trova in rocce ignee, sia intrusive che effusive, sottosature in silice. Può essere utilizzata nell'industria del vetro per il suo elevato contenuto di allumina.



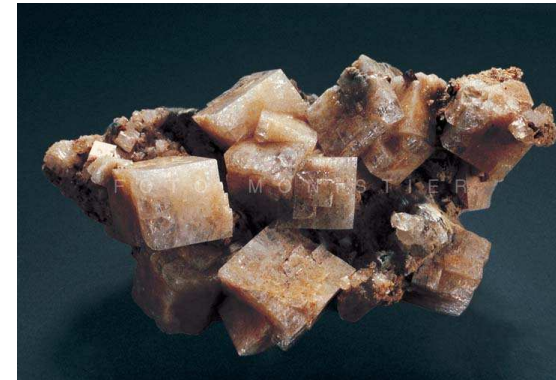
Zeoliti. Sono un gruppo omogeneo di numerosi minerali idrati caratterizzati dalla possibilità di scambi cationici e di una disidratazione graduale senza distruzione del reticolo. La formula generale è $W_x(ZO_2)_y \cdot nH_2O$ dove W è un grosso catione (Na, Ca ma anche K, Ba e Mg). Il rapporto Si/al può variare nelle diverse zeoliti entro limiti molto ampi, da 1 a 5. Sono tipici minerali secondari e gli esemplari meglio cristallizzati si trovano in fessure o cavità di rocce vulcaniche, soprattutto basalti, anche per deposizione idrotermale.



Natrolite (zeolite fibrosa)



Heulandite (zeolite tabulare)



Cabasite (zeolite equidimensionale)

Le zeoliti e le loro singolari proprietà

Nel Capitolo 11 nelle pagine 453-457 vi è stata una ampia discussione sulle varie proprietà delle zeoliti. In questo inserto verranno approfonditi alcuni aspetti relativi ad applicazioni industriali delle zeoliti. In natura sono state identificate 46 specie di zeoliti e ne sono state sintetizzate più di 100 (Holmes, D.A., 1994, Zeolites. In: *Industrial minerals and rocks*, 6ª ed., Carr D.C., a cura di Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, Colorado).

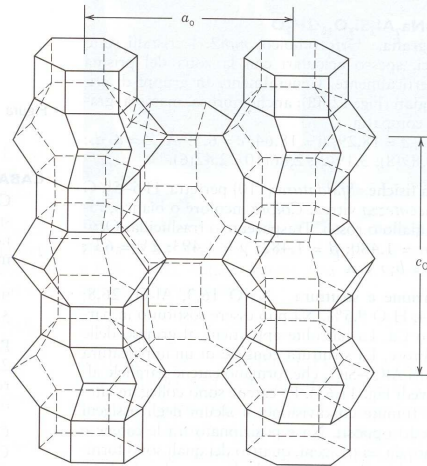
Le zeoliti hanno le seguenti proprietà (da Holmes):

- Elevato grado di idratazione.
- Bassa densità e grande volume dei vuoti quando disidratate.
- Stabilità della struttura cristallina anche nello stato disidratato.
- Proprietà di scambio cationico.
- Canali regolari con dimensioni molecolari nei cristalli disidratati.
- Capacità di assorbire gas e vapori.
- Proprietà catalitiche.

Le applicazioni potenziali sono centinaia. Le principali sono le seguenti.

- Rimozione dello ione ammonio negli scarichi fognari, lettiere per animali domestici e acquacoltura.
- Controllo degli odori.
- Rimozione di metalli pesanti da scarichi industriali, minerari e scorie radioattive.
- Applicazioni in agricoltura come correttori di suoli e additivi per mangimi.

Le zeoliti sintetiche possono essere prodotte con le proprietà chimiche e fisiche richieste per adattarsi al meglio ad un determinato uso e sono di qualità più uniforme dei corrispondenti materiali naturali. Le zeoliti naturali d'altra parte hanno costi molto



Rappresentazione schematica dell'impalcatura strutturale dell'erionite. Le linee uniscono solamente le posizioni occupate dagli atomi di Si e Al; non sono rappresentati gli atomi di ossigeno e i cationi (da Kokotailo, G.T., Sawru, K.S. e Lawton, S.L., 1972, Direct observation of stacking faults in the zeolite erionite. *American Mineralogist* 57: 439-444).

inferiori di quelle sintetiche. Molto del lavoro di ricerca sulle zeoliti è diretto alla produzione di strutture di zeoliti con grande diametro dei canali e dimensione delle gabbie. I diametri dei canali presenti nelle strutture delle zeoliti sono tipicamente minori di 10 Å. Di recente sono state prodotte zeoliti con anelli molto grandi e dimensioni delle gabbie (esempi di alcune gabbie si trovano nel disegno della struttura dell'erionite).

Una zeolite naturale fibrosa l'erionite ($\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_5\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$) è stata identificata come un minerale particolarmente pericoloso per la salute nella regione della città di Karain

in Turchia. In questa area sono presenti depositi recenti di ceneri vulcaniche (tufi) che sono estratti per essere usati come pietre da costruzione. Questi tufi sono stati alterati dalla circolazione delle acque superficiali a dare materiali relativamente teneri costituiti da argille montmorillonitiche ed erionite. Le fibre di erionite presenti nell'ambiente e nelle pietre usate per la costruzione degli edifici sono state identificate come la causa di molti casi di mesotelioma (un raro tumore maligno che si forma nelle cellule mesoteliali della pleura) in questa regione.

Da Mineralogia (Cornelis Klein, Ed. Zanichelli)