

CONVEGNO SUI SILICATI

E. ONORATO

CONSIDERAZIONI GENERALI SULLA STRUTTURA DEI SILICATI

Ipotesi e teorie sulla costituzione chimica dei silicati suggerite, in tempi diversi, per interpretare la complessa costituzione di alcune importanti famiglie dei minerali ed il particolare comportamento chimico-fisico di alcuni di essi, dopo circa cinquant'anni di discussioni, sembrava avessero raggiunto, al principio del secolo, un assetto definitivo con la accettazione di ipotetici acidi silicici e con il gioco dell'isomorfismo. Ma poichè l'indagine roentgenografica consentì di escludere la presenza di complessi molecolari nel loro edificio cristallino, il problema della interpretazione dei silicati si ripropose improvvisamente agli studiosi e, nel volgere di pochi anni, se ne diede la soluzione che, mai smentita fin ora dai risultati sperimentali, si può riassumere nei due principi fondamentali:

1) esistenza di un motivo unitario costituito da un tetraedro SiO_4 , comune a tutti i silicati;

2) presenza, nei reticoli dei silicati, di unità indipendenti o di complessi costituiti da n unità, la cui stabilità è regolata dal principio di Pauling dell'« accoppiamento per i vertici ».

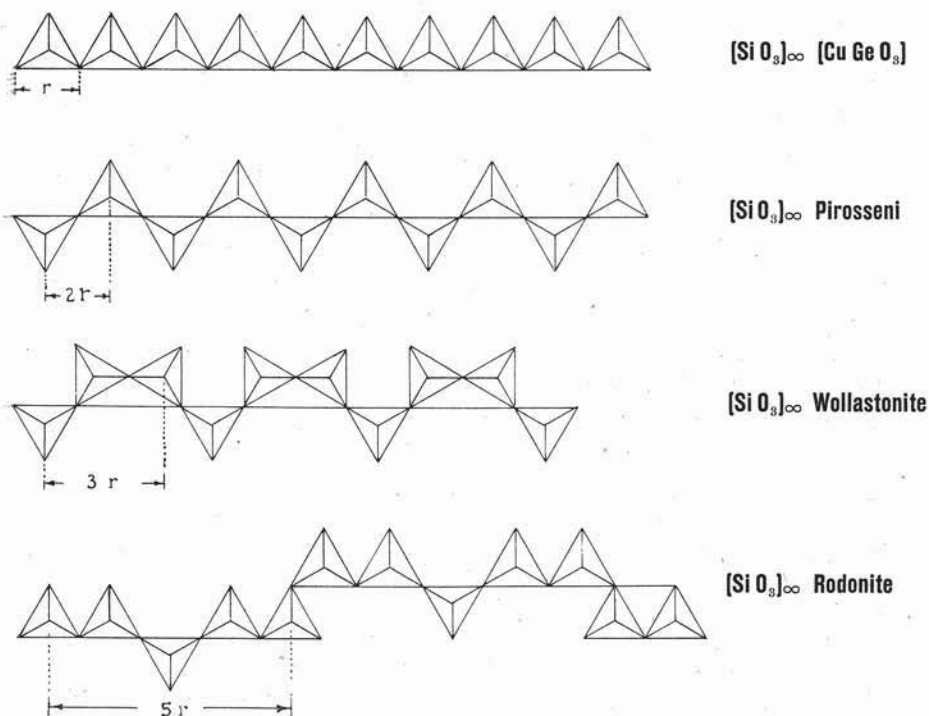
Il numero n dei tetraedri ed il loro modo di accoppiarsi sono certamente legati al rapporto $\text{Si} : \text{O}$, ma non è detto che fra essi vi debba essere necessariamente una corrispondenza biunivoca, perciò, ad ogni rapporto possono corrispondere complessi aventi configurazioni diverse come è il caso, ad esempio, del rapporto $2\text{Si} : 5\text{O}$, per il quale il Laves ha calcolato ben 4 diversi tipi, classificandoli nei quattro gruppi noti con le dominazioni: *soro*, *ino*, *phillo* e *tecto*-silicati.

L'attuarsi dell'una o dell'altra configurazione è condizionata, naturalmente, da fattori energetici che assicurano stabilità ai reticoli, ma essi non sono *predeterminabili*; non può quindi sorprendere che col

progredire della ricerca, in estensione ed in accuratezza, nuovi complessi si aggiungano a quelli *classici*, messi in evidenza da Bragg e dai suoi collaboratori, come si è infatti verificato per le catene aperte $(\text{SiO}_3)_\infty$, che da due sono salite a sei. Ma se possiamo considerare con fiducia i complessi stabiliti nel periodo delle prime ricerche sui silicati, vale a dire in un'epoca in cui le premesse teoriche sulla costituzione di queste sostanze erano del tutto diverse da quelle ricavate dai dati sperimentali, bisogna invece accogliere con una certa cautela tutte quelle che sono state proposte in epoca successiva, quando cioè l'interpretazione dei dati sperimentali poteva essere influenzata da presupposti teorici non del tutto ben fondati, tanto più quando trattasi di silicati per i quali è talora dubbia la funzione degli altri cationi presenti e dell'ossigeno. Per dimostrare la fondatezza di queste considerazioni, basta ricordare che alla *nefelina*, per esempio, sono state assegnate due strutture completamente diverse con due differenti formule chimiche. Ma l'appello alla cautela va fatto anche per la tendenza che si ha a generalizzare, per modo che i risultati indubbiamente positivi, ottenuti per un componente di una famiglia di minerali, si estendono senza alcuna discussione critica a tutti gli altri componenti della famiglia, quasi che questi raggruppamenti preesistessero in natura e non fossero invece convenzionali classificazioni fatte dall'uomo per sua utilità. E' così che le strutture dell'enstatite e del diopside vengono prese a modello per tutti i pirosseni e quella dell'antofillite per tutti gli anfiboli, creando l'illusione di avere interpretata la struttura di termini molto più complessi quale l'*augite* e l'*orneblenda*. A tal proposito va notato che, nella struttura del pirosseno triclinico, la rodonite, che pure ha una composizione chimica molto semplice, non sembra che vi sia la classica doppia catena aperta $(\text{SiO}_3)_\infty$ ma quella quintupla indicata in figura. In verità l'indagine strutturistica, già di per sè molto delicata, diventa ancora più difficile quando è applicata ai silicati ed in particolare ai silicati contenenti *alluminio*, perchè l'affermata anfotericità di questo elemento è la principale causa delle incertezze che ostacolano l'indagine strutturistica nella maggior parte dei silicati che lo contengono. Nè si può escludere a « priori » che tali incertezze esistano per i minerali della famiglia dei feldspati. E' questo un argomento che figura tra i temi del nostro Convegno, mi sia pertanto consentito di richiamare brevemente alcuni fatti e di fare qualche rapida considerazione che possa servire

come semplice premessa alla dettagliata trattazione che fra poco ascolterete dalla viva voce di uno dei più noti specialisti in materia.

Non risultava molto evidente in che modo la struttura dei feldspati potesse inquadrarsi nei due principi generali relativi alla struttura dei silicati, una volta però definita la struttura del quarzo, nel 1928 il Machatschki ne trasse ispirazione per tradurre in termini aderenti alla



teoria reticolare il principio della sostituzione del silicio da parte dell'alluminio già affermato in epoche diverse da Tschermak, Groth, Zambonini e da W. Walh che, nello stesso 1928, ammetteva l'esistenza di molecole alluminosilicatiche per analogia con le molecole degli allumossilati alcalini. La configurazione di un insieme infinito di tetraedri Si/O e Al/O collegati tridimensionalmente per i vertici, che il Machatschki propose come base della struttura dei feldspati, guidò il Taylor nello stabilire la struttura del sanidino dalla quale sono state poi derivate quelle degli altri feldspati.

E' difficile però interpretare il modello strutturale del sanidino seguendo i criteri classici del numero di coordinazione, tanto più che lo stesso Taylor, persino nel lavoro di affinamento delle coordinate, è incerto nell'assegnare a K^+ il numero di coordinazione 9 o 10.

Da circa un anno, presso l'Istituto di Mineralogia di Roma, sono pertanto in corso ricerche per tentare di confermare il modello di Taylor, indipendentemente da ogni premessa sulla funzione dell'alluminio, con la segreta speranza di poter anche contribuire a chiarire il vero significato della sostituzione del silicio da parte dell'alluminio. E' questo un problema serio che merita d'essere chiarito, tuttavia sembra che attualmente debba scartarsi l'ipotesi di una vicarianza isomorfa; difatti la composizione chimica dei plagioclas intermedi, interpretata fin ora sulla base della sostituzione isomorfa delle coppie Ca-Al con Ca-O, sembra debba essere piuttosto interpretata in base a fenomeno di epitassia *albite-anortite* sviluppato in scala di grandezze ångstromiche. Ed una tale interpretazione sarebbe confermata dalla comparsa di effetti sussidiari denominati « separations δ_c » riscontrati negli spettri di diffrazione dei plagioclas intermedi con tenore di *Anortite* superiore al 20%.

Il progresso scientifico non procede per salti ma gradualmente per successive approssimazioni ed è innegabile che, pur con le opportune riserve e le possibili critiche, le ricerche di quest'ultimo trentennio, compiute o controllate con la tecnica roentgenografica, sono stati veramente notevoli oltre che nel campo dei feldspati anche in quello degli altri silicati con particolare riguardo al rapporto fra gruppi di famiglie isomorfe come, per esempio, fra *pirosseni* ed *anfibioli*, all'identificazione ed al comportamento dei minerali argillosi, alle reazioni allo stato solido collegate a difetti reticolari, ai processi di cristallizzazione. Tutti argomenti questi che formeranno oggetto di discussione in questo Convegno.

Sicchè la chimica dei silicati oggi non costituisce più quella « terra incognita » di cui alla frase pronunciata da Abegh nel 1812; esistono tuttavia molti problemi da risolvere e queste poche e semplici considerazioni critiche mirano solo allo scopo di ravvivare l'interesse e l'entusiasmo dei giovani per questo campo di ricerche che è veramente avvicente per la varietà e la complessità dei problemi che presenta.