

ALESSANDRO CODA

LA CLASSIFICAZIONE DI ALCUNI SILICATI SECONDO ZOLTAI

RIASSUNTO. — Vengono proposti alcuni ritocchi alla classificazione di Zoltai delle strutture tetraedriche (1960) con l'intento di renderla più funzionale nelle sue applicazioni alla sistematica dei silicati. La validità del metodo di classificazione di Zoltai, che non ha ancora raggiunto la diffusione che merita, viene messa in evidenza mediante la sua applicazione alle strutture dei silicati studiati recentemente nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Pavia (asbecasite, krauskopfite, taramellite, melifanite, leucofanite, aminoffite, macdonaldite, bavenite, nettunite), e di cui viene presentata una rassegna relativa agli aspetti geometrici delle impalcature cristalline considerate. Si ha così l'occupazione di alcune « caselle » vuote della classificazione stessa. Un caso fra quelli esaminati suggerisce come questa possa venire opportunamente ampliata.

ABSTRACT. — The Zoltai's classification rules of the silicate networks are discussed and applied, with some modifications, to a review of the silicates whose crystal structures were recently studied in Pavia (asbecasite, krauskopfite, taramellite, melifanite, leucofanite, aminoffite, macdonaldite, bevenite, neptunite). One of the reviewed structures suggests that a structural type of the classification has to be properly extended.

Premessa.

Lo scopo di questa Nota è di presentare un primo consuntivo dei silicati le cui strutture cristalline sono state recentemente studiate presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Pavia; questa rassegna si riferisce in modo particolare agli aspetti geometrici degli edifici cristallini considerati e quindi il suo fine è essenzialmente quello di proporre una classificazione razionale.

Nello stesso tempo, mediante l'applicazione pratica della classificazione delle strutture tetraedriche proposta da Zoltai, s'intende sottolineare quanto essa sia valida come strumento per classificare in modo

razionale i silicati. E' infatti opinione dell'Autore che questa classificazione (ZOLTAI, 1960) meriti una diffusione maggiore di quanta non ne abbia incontrata finora (1).

Introduzione.

La classificazione dei silicati oggi universalmente adottata è quella cristallografica, legata alle scoperte realizzate in questo campo da Machatschki e Bragg, e codificate dagli stessi Autori nei loro lavori ormai classici (MACHATSCHKI, 1928; BRAGG, 1930). Questa classificazione, come è ben noto, distingue in categorie separate i silicati caratterizzati da tetraedri isolati, da gruppi e da anelli di tetraedri, da catene, da strati e da uno sviluppo tridimensionale dei tetraedri: i silicati cioè che vengono spesso denominati rispettivamente neso-, soro-, ciclo-, ino-, fillo- e tectosilicati, almeno nei Paesi non di lingua inglese. L'accordo generale sull'accettazione di questo metodo di classificazione è dovuto alla sua intrinseca razionalità; infatti l'individuazione della base strutturale come norma per classificare, permette di mettere bene in evidenza i rapporti fra struttura e proprietà, con enormi vantaggi anche dal punto di vista didattico (aspetto che non è, fra gli scopi di una classificazione, affatto trascurabile).

Un corollario che spesso nelle trattazioni accompagna, più o meno tacitamente, la classificazione dei silicati secondo Machatschki e Bragg (e che indicheremo d'ora in poi con MB) è l'identificazione del grado di condivisione degli ossigeni fra i tetraedri come carattere distintivo di ogni tipo strutturale. Si afferma cioè che ad ogni categoria di silicati corrisponde un grado di condivisione ben definito; per esempio, nel caso dei ciclosilicati ogni tetraedro mette in comune due ossigeni con altrettanti tetraedri vicini, negli inosilicati a catena singola ne mette in comune ancora due, nei fillosilicati tre, nei tectosilicati quattro. Si potranno naturalmente considerare dei tipi intermedi, come gli inosilicati con catene doppie, caratterizzati da tetraedri che condividono alternativamente due o tre ossigeni.

(1) I primi tre paragrafi di questa Nota corrispondono in modo quasi integrale a parte di una conferenza tenuta dall'Autore («Aspetti teorici e didattici della cristallografia dei silicati», Modena, 1968).

Se può essere concessa una citazione fra le tante, in uno dei testi più diffusi e autorevoli di introduzione alla cristallografia, si legge (EVANS R. C., 1964):

« The classification of silicate structures... is most conveniently made in terms of the way in which the silicon tetrahedra are linked together »

e poco più avanti:

« ... when the SiO_4 tetrahedra are so linked that every oxygen ion is shared between two tetrahedra, ... an indefinitely extended three-dimensional framework (rises) ».

Analoghe precisazioni vengono fatte per gli altri tipi strutturali.

In realtà questo corollario è valido limitatamente ai minerali più importanti e diffusi delle rocce, gli stessi studiati originariamente da MB; oggi che il numero dei silicati studiati dal punto di vista strutturale si è notevolmente accresciuto, permettendo ormai di fare un censimento, è diventato chiaro che gli edifici cristallini possibili sono svariatissimi e disparati. Si è avuto soprattutto un ampliamento del quadro della classificazione, non nel senso che si siano trovati altri tipi intermedi come gli anfiboli — che stanno idealmente fra i pirosseni e le miche — ma nel senso che non si può considerare universalmente valido il criterio di distinguere i tipi strutturali in base al grado di condivisione.

Per chiarire questo concetto verranno citati tre esempi particolarmente illustrativi (ma non si tratta di esempi isolati: la scoperta di nuovi gruppi avviene con un gettito praticamente continuo).

Il primo esempio (PYATENKO e PUDOVKINA, 1960) è quello della *narsarsukite* tetragonale, chimicamente $\text{Na}_2\text{TiO Si}_4\text{O}_{10}$. In questa struttura (fig. 1) ogni tetraedro SiO_4 condivide tre vertici, esattamente come avviene nei fillosilicati, ed infatti il gruppo anionico è quello presente in questi ultimi, Si_4O_{10} . Tuttavia, dal punto di vista strutturale, ci troviamo di fronte a un inosilicato, in quanto i tetraedri sono disposti in modo da formare delle catene.

Con lo stesso anione e con lo stesso tipo di condivisione troviamo anche dei ciclosilicati. Un esempio è costituito dall'*osumilite* (con formula chimica $\text{KMg}_2\text{Al}_3(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{30} \cdot \text{H}_2\text{O}$), in cui si trova una struttura ad anelli doppi: due ossigeni di ogni tetraedro vengono condivisi per formare degli anelli a sei, e un terzo ossigeno di ogni tetraedro collega fra loro due diversi anelli (MIYASHIRO, 1956).

Con una condivisione totale degli ossigeni, cioè con un rapporto cationi tetraedrici: ossigeni = 1:2, si può avere una struttura non tridimensionale, ma a strati. Questo è il caso dell'*alfa-celsiana* o *celsiana* esagonale, la cui formula è identica a quella della *celsiana* comune, e cioè $BaAl_2Si_2O_8$. Questa struttura si può considerare derivata da quella dell'*osumilite*, in cui i doppi anelli a sei si collegano fra loro a strati infiniti, analoghi agli strati tetraedrici delle miche, ma doppi: in questo modo, per ogni tetraedro avviene la condivisione di tutti e quattro gli ossigeni (TAKEUCHI, 1958).



Fig. 1. — Catena di tetraedri nella *narsarsukite* (da BELOV, 1961).

Per tener conto dell'ampliamento del quadro illustrato negli esempi precedenti è conveniente una classificazione più articolata, però ispirata fondamentalmente a quella di MB: ciò affinché per scopi particolari, per esempio nello studio dei minerali delle rocce, essa sia facilmente riconducibile a quella classica, che in questo campo mantiene intatto tutto il suo valore (in petrografia questa maggiore articolazione sarebbe una complicazione inutile, e quindi dannosa).

Si può obiettare che questi sforzi sono inutili, pensando alla rarità dei minerali non inseribili direttamente nella classificazione di MB: infatti i minerali fondamentali delle rocce sono pur sempre quelli studiati e classificati da questi Autori. Questo ragionamento non tiene però nel dovuto conto il fatto che rarità non significa scarsa importanza cristallografica o mineralogica, ma soltanto petrografica o geochemica o economica: le forme stabili in condizioni chimico-fisiche e ambientali diverse da quelle del comune ambiente geochemico interessano comunque la cristallografica e una classificazione completa deve essere in grado di abbracciarle tutte.

Contributi per una nuova classificazione.

Fra gli Autori che hanno messo in evidenza la varietà di forme in cui si presentano le strutture dei silicati portando dei contributi per realizzare una classificazione più completa citiamo Liebau e Belov.

Liebau (LIEBAU, 1962) ha concentrato la sua attenzione sullo studio dei concatenamenti unidimensionali di tetraedri; egli ha classificato tali concatenamenti in base al numero dei tetraedri che compaiono nell'unità più piccola che per semplice traslazione reticolare genera tutta la catena (periodo). Così oltre alle catene con periodo 2 tipiche dei pirosseni (*zweierketten*), vi sono le catene con periodo 3 dei piroksenoidi (*dreierketten*), tipo wollastonite, quelle con periodo 5 tipo rodonite (*fünferketten*) e quelle con periodo 7 tipo piroxmagite (*siebenerketten*): notiamo che i tre silicati citati hanno tutti formula chimica CaSiO_3 , con il calcio variamente sostituito con manganese, magnesio e ferro (fig. 2).

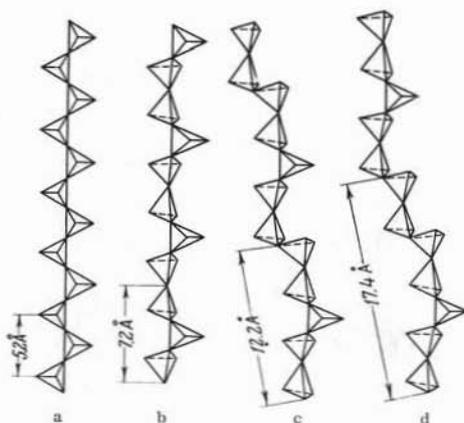


Fig. 2. — Quattro tipi di catene di tetraedri presenti nei silicati. Da sinistra a destra: pirosseni, wollastonite, rodonite, piroxmagite (da BELOV, 1961).

Recentemente è stata scoperta una catena con periodo 12 nella struttura dell'alamosite, metasilicato di piombo (BOUCHER and PEACOR, 1968).

Belov, d'altro canto, ha raggruppato alcune sue idee (BELOV, 1961) per una nuova classificazione in una sistematica che egli stesso ha denominato « secondo capitolo della cristallografia dei silicati » (il primo capitolo è quello di MB). Questo secondo capitolo si riferisce a ben determinati silicati le cui leggi strutturali sono del tutto caratteristiche. L'idea di Belov è che oltre all'unità fondamentale SiO_4 , caratteristica del « primo capitolo », sia necessario considerarne un'altra Si_2O_7 (due gruppi SiO_4 uniti tramite un ossigeno condiviso), caratteristica del secondo. Ciascuno di questi gruppi ha una funzione ben precisa: il primo si adatta perfettamente agli ottaedri più piccoli, del tipo Fe, Mg, e mediante tale gruppo si costruisce tutta la classificazione di MB delle olivine, pirosseni, anfiboli, miche, cioè dei principali minerali femici delle rocce. Il secondo si adatta perfettamente agli ottaedri più grossi del tipo Ca e Na (se, come nel caso del diopside, questi ioni non sono in coordinazione ottaedrica, non ci troviamo nell'ambito del « secondo capitolo »). In funzione del tipo di ottaedri presenti, i concatenamenti di tetraedri, che Belov postula essere piuttosto flessibili, si adattano al primo o al secondo di questi schemi strutturali (fig. 3).

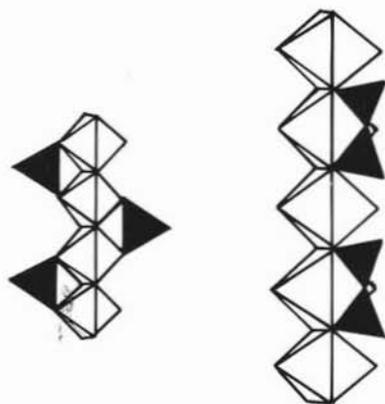


Fig. 3. — Gruppi SiO_4 (a sinistra) e gruppi Si_2O_7 (a destra). Gli ottaedri a sinistra sono di Fe o Mg, gli ottaedri a destra di Na o Ca (da BELOV, 1961).

I gruppi Si_2O_7 di Belov compaiono in strutture appartenenti ai soro-, ino- e fillosilicati proprio in coincidenza con la presenza di ottaedri di notevoli dimensioni; p. es. le catene della classificazione di

Liebau sono in un rapporto ben preciso con i tipi di ottaedri presenti: si hanno pirosseni con ottaedri di Fe e Mg, di piccole dimensioni, e catene tipo wollastonite, rodonite e piroxmagite con ottaedri di Ca, di dimensioni maggiori.

Il parallelismo fra i due « capitoli » può essere esteso; per esempio, come da una catena pirossenica per condensazione con una catena uguale si ottiene formalmente il concatenamento degli anfiboli, così dalla saldatura fra due catene di wollastonite si ottiene un concatenamento realmente esistente, quello della xonotlite (chimicamente $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$). La differenza più evidente fra questi due tipi di doppie catene è che nel caso degli anfiboli si hanno anelli di sei tetraedri, mentre nel caso della xonotlite si hanno anelli di otto tetraedri (fig. 4).

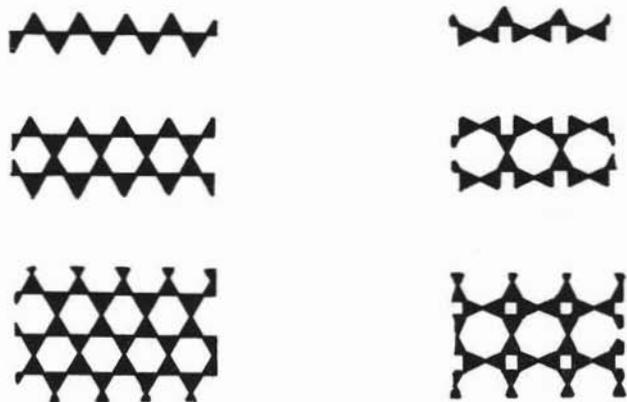


Fig. 4. — *Classificazione di Belov*. Dall'alto verso il basso, a sinistra sono mostrati i concatenamenti tetraedrici di: pirosseni - anfiboli - miche; a destra idem per: wollastonite - xonotlite - apofillite. Le figure sono molto schematiche (da BELOV, 1961).

Il parallelismo può essere spinto oltre; infatti se i silicati ferromagnesi possono essere disposti nella serie pirosseno-anfibolo-mica, i silicati di calcio possono essere disposti nella serie wollastonite-xonotlite-apofillite. L'apofillite si può considerare originata formalmente dalla policondensazione di infinite catene di wollastonite che generano una struttura stratiforme; mentre nel caso delle miche si hanno anelli a sei tetraedri, nel caso dell'apofillite si ha un alternarsi di anelli a

quattro e a otto tetraedri. Occorre anche dire che gli strati dell'apofillite non sono planari come quello che viene mostrato idealmente nella figura, ma sono corrugati, contrariamente a quanto avviene per le miche.

Belov ha cercato di mostrare che questo parallelismo si può estendere, entro certi limiti, anche alle strutture con sviluppo tridimensionale; per citare un esempio per ciascun « capitolo », tra i tectosilicati si può considerare la nefelina in cui si hanno essenzialmente anelli a sei, e la natrolite con anelli $4 + 8$. Tuttavia a livello dei tectosilicati risulta meno evidente la relazione fra struttura e cationi presenti; per esempio nei feldspati si trovano anelli a 4 e a 8, ma anche anelli a 6 tetraedri: il parallelismo risulta cioè un po' forzato.

Queste considerazioni di Belov non costituiscono un vero tentativo di classificazione, ma piuttosto un insieme eterogeneo di fertili idee che permette di scoprire interessanti analogie fra strutture apparentemente diverse. Tali analogie dovranno essere riprese nella discussione seguente, e per questo motivo ci si è diffusi alquanto sulle idee di questo Autore.

Proposte per l'impiego della classificazione di Zoltai nella sistematica dei silicati.

La classificazione delle strutture tetraedriche proposta da Zoltai nel 1960 è, nella nostra opinione, la più valida ed esauriente. Le linee generali della classificazione ricalcano la sistematica di MB, e viene quindi rispettato quel requisito che avevamo precedentemente dichiarato di primaria importanza; l'aspetto nuovo della classificazione è la sua estrema articolazione che permette di abbracciare tutte le strutture esistenti condensando quelle informazioni essenziali che ogni lettore vorrebbe poter ricavare da un quadro sinottico. Nella discussione che segue si fa riferimento alla tabella 1, che costituisce soltanto un « campione » esemplificativo della classificazione di Zoltai applicata ai silicati.

La prima colonna, con la suddivisione in *tipi*, è fondata sulla classificazione classica e familiare ai mineralogisti. Probabilmente è opportuno separare come un tipo indipendente la classe costituita dalle strutture ad anelli isolati che invece Zoltai riduce a un tipo unico insieme alle strutture a catena. Ciò porta a sei i tipi considerati rispetto

TABELLA 1.

Classificazione di Zoltai modificata, applicata ai silicati.

Sono riportati solo alcuni esempi di famiglie strutturali e dei loro membri; non viene ripetuto, nell'ultima colonna, la denominazione del membro che dà il nome alla famiglia strutturale.

Tipi	Sottotipi	Coefficiente di condivisione sec. Zoltai: c	Coefficiente di condivisione modificato: C	Indici di molteplicità m	Famiglia strutturale	Membri
1. Gruppi isolati di tetraedri	a. Tetraedri isolati	1,00	0	1	Olivina	
	b. Coppie di tetraedri	1,25	1	2	Ilvaite	
	c. Gruppi con più di 2 tetraedri	1,40	1,60	5	Zunite	
	d. Gruppi misti	1,167	0,67	1; 2	Epidoto	
2. Anelli di tetraedri	a. Anelli singoli	1,50	2	3	Benitoite	Dioplasio
		1,50	2	4	Axinite	
		1,50	2	6	Tormalina	
	b. Anelli doppi					
c. Anelli multipli						
d. Anelli misti						
3. Catene illimitate di tetraedri	a. Catene singole	1,50	2	2	Pirosseni } Wollastonite Rodonite Piroxmagite Alamosite	Diopside
		1,50	2	3		
		1,50	2	5		
		1,50	2	7		
		1,50	2	12		
	b. Catene doppie	1,583	2,33	8	Xonotlite Anfiboli Narsarsukite	Orneblenda
		1,625	2,5	6		
		1,75	3	4; 6		
	c. Catene multiple					
	d. Catene miste					

(continua Tab. I)

Tipi	Sottotipi	Coefficiente di divisione sec. Zoltai: c	Coefficiente di divisione modificato: C	Indici di molteplicità m	Famiglia strutturale	Membri	
4. Strati illimitati di tetraedri	a. Strati singoli	1,75	3	4; 8	Apoillite	Datolite	
		1,75	3	4; 8	Gillespite		
		1,75	3	5; 8	Okenite		
		1,75	3	6	Mica		
	b. Strati doppi	1,833	3,33	5	Mellite		
	c. Strati multipli	2,00	4	4; 6	α -Celsiana		
	d. Strati misti						
5. Collegamenti illimitati di tetraedri con sviluppo tridimensionale	a. Impalcature tridimensionali singole	2,00	4	4; 5; 6; 8; 12	Mordenite	Leucite Albite	
				4; 5; 8	Scapolite		
				4; 6	Sodalite		
				4; 6; 8	Analcime		
				4; 6; 8; 10	Feldspati		
				4; 8	Natrolite		
				5; 6	Petalite		
				6	Cristobalite		
					6		Tridimite
6. Tipi misti							

alla tabella originale di Zoltai (se consideriamo anche i « tipi misti »). Una seconda suddivisione permette di distinguere la grande varietà di anelli, gruppi, concatenamenti che sono stati scoperti, e permette d'inserirne eventualmente di nuovi. Per rifarci a esempi discussi precedentemente, l'osumilite deve essere collocata fra gli anelli doppi, e l'alfacelsiana fra gli strati doppi.

Una terza suddivisione è basata sul concetto di « coefficiente di condivisione » (sharing coefficient), che si può così definire: se vi sono in una struttura T cationi a coordinazione tetraedrica, vi sono anche 4T vertici occupati da ossigeni; sia x il numero di ossigeni condivisi con altri tetraedri e (4T - x) il numero di ossigeni non condivisi: il coefficiente di condivisione è allora:

$$c = \frac{2x + 1 \cdot (4T - x)}{4T} = 1 + \frac{x}{4T}.$$

Questo coefficiente fornisce una misura della percentuale di posizioni condivise; i casi limite sono: nessun ossigeno condiviso, $c = 1$; tutti gli ossigeni condivisi, $c = 2$; nel caso intermedio dei pirosseni si ha $c = 1,5$. Altri esempi vengono mostrati nella tabella 1.

E' facile comprendere che moltiplicando per quattro il coefficiente di condivisione diminuito di una unità si ottiene il numero medio di ossigeni condivisi per ogni tetraedro:

$$C = (c - 1) \times 4 = \frac{x}{T}.$$

Questo numero, che possiamo chiamare *coefficiente di condivisione modificato* C, fornisce una immagine più immediata e intuitiva dello stato medio di condivisione in un silicato, e presenta una relazione evidente con la formula chimica. Per esempio, nel caso degli anfiboli si ha $c = 1,625$ e $C = 2,5$: a ogni mineralogista è palese che questo secondo numero ha un rapporto immediato con struttura e formula chimica.

Il coefficiente di condivisione secondo Zoltai, che varia fra uno e due nel caso dei silicati, e che per questa categoria di composti non sembra particolarmente utile, è stato introdotto dall'Autore citato perché la classificazione che egli propone è stata concepita per strutture tetraedriche in generale, per le quali c può assumere valori fino a 8 (vi sono infatti strutture tetraedriche in cui un anione può appartenere a più di due tetraedri, per esempio la fluorite). Tuttavia nel caso dei silicati, che è quello che qui interessa, sembra più ragionevole utilizzare il coefficiente di condivisione modificato, proposto poco sopra.

L'introduzione del coefficiente di condivisione è della massima importanza, perché permette di mettere chiaramente in evidenza che non esiste una precisa relazione fra grado di condivisione e tipo strutturale; infatti uno stesso coefficiente di condivisione può competere a tipi strutturali diversi. Così nella serie olivina-pirosseno-anfibolo-mica-quarzo C cresce da 0 a 2 a 2,5 a 3 a 4. Ma $C = 3$ compete a tipi strutturali diversi, per esempio a silicati a catena come la narsarsukite e a silicati ad anelli come l'osumilite. Il coefficiente $C = 4$ è caratteristico di tectosilicati come i feldspati, ma anche di un silicato a strati come l'alfa-celsiana. I limiti teorici previsti da Zoltai per i coefficienti di condivisione relativi ad ogni tipo vengono mostrati nella tabella 2.

TABELLA 2.

Limiti, secondo Zoltai, dei coefficienti di condivisione e nelle strutture con gruppi tetraedrici (da Am. Min., 45, 1960, ridotto).

Tra parentesi vengono indicati i valori-limite possibili, ma improbabili. Non vengono riportati i dati di sottotipi che non interessano le strutture dei silicati.

Tipi	Sottotipi	c sec. Zoltai
1. Gruppi isolati di tetraedri	a. Tetraedri isolati	1,00
	b. Coppie di tetraedri	1,25
	c. Gruppi multipli	1,25 - 1,50 - (1,75)
	d. Gruppi misti	1,25 - 1,50 - (1,75)
2. Anelli di tetraedri	a. Anelli singoli	1,50
	b. Anelli doppi	1,50 - 1,75
	c. Anelli multipli	(1,50) - 1,75 - 2,00
	d. Anelli misti	(1,50) - 1,75 - 2,00
3. Catene illimitate di tetraedri	a. Catene singole	1,50
	b. Catene doppie	1,50 - 1,75
	c. Catene multiple	(1,50) - 1,75 - 2,00
	d. Catene miste	(1,50) - 1,75 - 2,00
4. Strati illimitati di tetraedri	a. Strati singoli	1,50 - 1,75
	b. Strati doppi	(1,50) - 1,75 - 2,00
	c. Strati multipli	(1,50) - 1,75 - 2,00
	d. Strati misti	(1,50) - 1,75 - 2,00
5. Collegamenti illimitati di tetraedri con sviluppo tridimensionale	a. Soli vertici condivisi	1,75 - ...

La classificazione di Zoltai è concepita con lo scopo preciso che nell'ultima colonna della tabella vengano raggruppati insieme soltanto gli edifici cristallini con significative somiglianze strutturali.

A tal fine essa contempla un ulteriore fattore di suddivisione che permette, fra l'altro, di assimilare le idee più feconde insite in precedenti tentativi di classificazione. Il nuovo fattore che entra in gioco e che potremmo chiamare *indice di molteplicità* m , assume un significato diverso secondo i tipi strutturali considerati.

Nei silicati a gruppi isolati, m è semplicemente il numero di tetraedri di ogni gruppo: per esempio la zunita presenta $m = 5$. Se sono presenti simultaneamente più gruppi, si può fornire un insieme di valori di m .

Nei silicati a catena singola, m ha lo stesso valore del « periodo » di Liebau: questo è un esempio del potere assimilatore di questa classificazione caratterizzata da un fecondo eclettismo. Come si vedrà più avanti, la stessa osservazione può essere fatta per i parallelismi scoperti da Belov e che nella classificazione di Zoltai vengono posti nella miglior evidenza.

In tutti gli altri silicati (compresi quelli con catene multiple) compaiono sempre degli anelli di tetraedri; l'indice di molteplicità è allora il numero di tetraedri di ogni anello. Poiché in realtà in una stessa struttura — specialmente in quelle con sviluppo tridimensionale — vi possono essere molti anelli variamente orientati, con numeri diversi di tetraedri, Zoltai afferma, con molto pragmatismo, che essendo uno dei fini della classificazione quello di mettere fianco a fianco strutture simili e di separare nettamente strutture non imparentate, per ottenere questo scopo è sufficiente enumerare in ordine crescente di molteplicità gli anelli presenti. Per non riportare un numero inutilmente elevato di anelli si può limitare in modo opportuno la molteplicità massima e il numero di anelli diversi: Zoltai ritiene ragionevole enumerare *al massimo* quattro anelli diversi e anelli aventi *al massimo* dodici tetraedri: naturalmente questi limiti potrebbero essere allargati in futuro se qualche necessità lo richiedesse. Ci sembra tuttavia che questo criterio sia eccessivamente rigido e che non sia opportuno porre questi limiti come convenzioni da adottare in modo vincolante; se consideriamo, per esempio, il caso della mordenite (MEIER, 191), struttura a sviluppo tridimensionale con anelli a 4, a 5, a 6, a 8 e a 12 tetraedri, gli indici di molteplicità dovrebbero essere 4, 5, 6, 8 e

gli anelli a 12, che sono i più evidenti e caratteristici, non dovrebbero venir citati, con perdita dell'informazione che salta all'occhio nel modo più evidente osservando un qualsiasi modello della struttura (fig. 5).

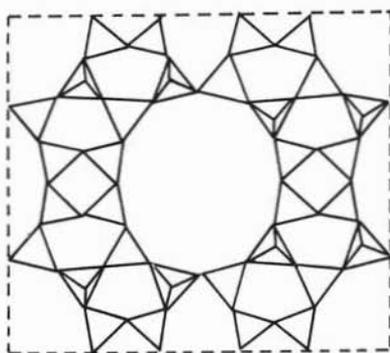


Fig. 5. — *Proiezione della cella elementare della mordenite lungo c (cella rombica; asse b orizzontale, asse a verticale).*

Una nozione che riteniamo molto informativa è la frequenza dei vari tipi di anelli: questa nozione potrebbe essere riportata insieme agli indici di molteplicità, per esempio fra parentesi; si può anzi proporre di enumerare i diversi tipi di anelli in ordine di frequenza decrescente. E' chiaro inoltre che strutture aventi indici di molteplicità identici, ma con diverse frequenze degli anelli, sono essenzialmente diverse, e quindi questo dato può essere di grande utilità per distinguerle. Si può convenire di fornire come indice di frequenza il numero di anelli di una certa molteplicità esistenti nella cella elementare oppure, alternativamente, si può convenire che gli indici di molteplicità effettivamente citati siano numeri interi primi fra loro. Noi useremo questo secondo criterio, convenendo di omettere le frequenze quando esse fossero tutte uguali per i diversi anelli. Nell'esempio già citato della mordenite l'informazione relativa alla frequenza è particolarmente importante, perché contribuisce a spiegare l'alta stabilità del composto: vi è infatti un numero particolarmente elevato di anelli a cinque e a sei tetraedri, che sono energeticamente i più stabili. Gli indici di frequenza possono essere ricavati facilmente osservando come i vari anelli sono ripetuti dagli elementi di simmetria presenti; la molteplicità di un anello viene cioè ricavata osservando se esso, considerato isolatamente, presenta qualche elemento di simmetria del cristallo.

Gli indici di molteplicità mettono in primo piano la demarcazione fra primo e secondo capitolo dei silicati scoperta da Belov: si trova infatti più frequentemente $m = 6$ per i silicati del « primo capitolo » e $m = 4; 8$ per quelli del « secondo capitolo ».

Gli ultimi criteri di suddivisione considerati (coefficienti di condivisione e indici di molteplicità accompagnati eventualmente da quelli di frequenza) permettono di incasellare i singoli silicati in una ben determinata *famiglia strutturale*. Se emergesse tuttavia qualche ulteriore importante ragione per non considerare essenzialmente simili due silicati che i criteri precedenti non riescono a separare, Zoltai suggerisce di porli comunque in famiglie strutturali diverse. Un esempio interessante è quello della coppia apofillite-gillespite per la cui discussione si rinvia all'articolo originario di Zoltai.

Per eliminare possibili contraddizioni fra Autori diversi sul ruolo dei tetraedri diversi da SiO_4 nel definire l'impalcatura cristallina, Zoltai sostiene la necessità di adottare un criterio che non dia mai luogo ad ambiguità, e l'unico possibile è quello di considerare quei tetraedri come facenti sempre parte dell'impalcatura tetraedrica, anche se non fossero vicarianti con il silicio (es. Mg a coordinazione tetraedrica). Il caso limite è rappresentato da $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$, con Ca tetraedrico e struttura tipo cristobalite; d'altra parte due edifici cristallini che differiscano soltanto perché le posizioni occupate in uno da gruppi SiO_4 sono occupate da gruppi CaO_4 nell'altro presentano una tale affinità geometrico-strutturale che non appare affatto una forzatura il porli nella stessa famiglia strutturale.

In conclusione la classificazione di Zoltai permette di tener conto della complessità con cui si presentano le impalcature dei silicati, sanzionando la separazione fra i concetti di grado di condivisione e tipo strutturale, e tiene d'occhio gli altri tentativi di classificazione (in particolare quelli più significativi, di Liebau e di Belov). Anche dal punto di vista didattico questa classificazione non è tanto complicata da meritare una esclusione sistematica dall'insegnamento, ed anzi la sua capacità di rispecchiare la reale complessità delle impalcature dei silicati ne costituisce un pregio didattico (per esempio, difficilmente uno studente potrebbe immaginare, con le nozioni che comunemente apprende, che esistono silicati a strati con un coefficiente di condivisione 4).

I ritocchi proposti dall'Autore di questa Nota, introdotti specialmente per adattare ai silicati una classificazione concepita più in generale per strutture tetraedriche, possono essere così riassunti:

- a) separazione dei silicati a catene e dei silicati ad anelli isolati in due tipi distinti;
- b) uso di un coefficiente di condivisione modificato;
- c) un criterio meno rigido nell'elenco degli indici di molteplicità nel caso degli anelli;
- d) introduzione degli indici di frequenza per gli anelli con diversa molteplicità (gli anelli dovrebbero anche essere ordinati in base a questi indici di frequenza).

Un'ultima osservazione riguarda la nomenclatura corrente. Poiché l'uso comune ha portato a identificare i *neso-*, *soro-*, *ino-* (e *ciclo-*), *fillo-* e *tectosilicati* come i silicati i cui tetraedri mettono in comune da 0 a 4 ossigeni per tetraedro, si suggerisce di mantenere le denominazioni indicate in corsivo per i minerali fondamentali delle rocce, mentre per i silicati con impalcature cristalline più curiose, più rari in Natura o ottenuti artificialmente, e per i quali non vale il rapporto biunivoco tipo strutturale \leftrightarrow grado di condivisione, è più opportuno non usare quelle denominazioni, e parlare piuttosto di silicati a catena, ad anelli, a strati, a sviluppo tridimensionale.

Applicazioni della classificazione di Zoltai.

I precedenti criteri di classificazione verranno ora applicati ai seguenti nove silicati, la cui struttura è stata recentemente studiata presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Pavia: *asbecasite* (CANNILLO, GIUSEPPEZZI, TADINI, 1969); *krauskopfite* (CODA, DAL NEGRO, ROSSI, 1967); *taramellite* (MAZZI, ROSSI, 1965); *leucofanite* (CANNILLO, GIUSEPPEZZI, TAZZOLI, 1967); *melifanite* (DAL NEGRO, ROSSI, UNGARETTI, 1967); *aminoffite* (CODA, ROSSI, UNGARETTI, 1967); *macdonaldite* (CANNILLO, ROSSI, UNGARETTI, 1968); *bavenite* (CANNILLO, CODA, FAGNANI, 1966); *nettunite* (CANNILLO, MAZZI, ROSSI, 1965). Essi verranno citati in ordine di complessità strutturale crescente, cioè dall'alto verso il basso nella tabella 1. Ci si soffermerà soltanto sui silicati che presentano caratteristiche strutturali particolarmente notevoli.

Asbecasite.

La struttura dell'*asbecasite*, con gruppo spaziale $\bar{P}3c1$, formula chimica $\text{Ca}_3(\text{Ti}, \text{Sn})(\text{As}_3\text{SiBeO}_{10})_2$, $Z = 2$, è caratterizzata dalla presenza di gruppi isolati di tetraedri SiBeO_7 . In omaggio alle regole

enunciate da Zoltai i tetraedri BeO_4 devono essere conteggiati per definire il tipo strutturale: l'asbecasite dovrebbe quindi appartenere al tipo dei *gruppi isolati di tetraedri*.

L'asbecasite offre l'occasione di discutere se nell'impalcatura tetraedrica debbono essere inclusi gruppi anionici come AsO_3 , che si presentano nell'edificio cristallino come piramidi trigonali regolari, ma la cui struttura elettronica — se consideriamo la disposizione dei doppietti elettronici — è tetraedrica. Da una parte non si può negare l'affinità di questi raggruppamenti con quelli tetraedrici (la mancanza di un quarto coordinante è infatti puramente « accidentale »), dall'altra non si può dimenticare che le diverse classificazioni cristallografiche dei silicati, da quella classica a quella di Zoltai, sono sempre state ispirate a criteri puramente geometrici, cosicché l'introduzione di criteri nuovi, in relazione, per esempio, con la struttura elettronica, potrebbe far cadere uno dei requisiti indispensabili per una classificazione priva di ambiguità: e cioè quello di ottenere che due ricercatori siano sempre indotti a collocare nella stessa famiglia strutturale uno stesso silicato.

Se pensiamo tuttavia a una ipotetica struttura simile all'asbecasite, nella quale al posto dei gruppi AsO_3 si trovino dei gruppi tetraedrici AsO_4 , ci convinciamo subito che il suo posto dovrebbe essere a fianco dell'asbecasite. Per questo motivo riteniamo che i raggruppamenti anionici come quelli citati (*limitatamente cioè ai casi in cui i doppietti elettronici non condivisi possano essere idealmente saturati con atomi di ossigeno fino a coordinazione tetraedrica*) possano essere compresi a pieno titolo nell'impalcatura tetraedrica. Tuttavia, per i motivi di praticità cui sopra si è accennato è opportuno limitare entro i termini ben precisi segnati sopra col corsivo ogni ricorso a criteri riguardanti la struttura elettronica.

Poiché fra gli scopi di una classificazione vi è certamente quello di mettere in evidenza parallelismi, analogie, ecc., l'allargamento dei criteri che la regolano che qui è stato proposto non può che essere utile: così in una discussione sui meccanismi elettronici che agiscono nei silicati — e pensiamo alle ricerche di Cruickshank — il tipo di ibridazione che entra in gioco in un gruppo AsO_3 è strettamente imparentato con quello che si manifesta in un gruppo SiO_4 .

Se si adotta questo principio, nel calcolo del coefficiente di divisione ogni doppietto elettronico non condiviso dovrebbe essere consi-

derato alla stregua di un atomo di ossigeno non condiviso (in caso contrario due strutture come quelle ipotizzate sopra, che differissero per la presenza rispettivamente dei gruppi AsO_3 e AsO_4 , apparterebbero a famiglie strutturali diverse); in questi casi bisogna quindi porre attenzione al fatto che il coefficiente stesso non è più in una relazione semplice con la formula chimica dell'impalcatura tetraedrica.

Considerando come parte integrante dell'impalcatura tetraedrica anche i gruppi AsO_3 , l'asbecasite deve essere collocata nel tipo strutturale dei *silicati a strati*: si hanno strati doppi con anelli di 12 gruppi tetraedrici o AsO_3 in ogni strato; al centro di ogni anello vi è un asse ternario. I due strati costituenti uno strato doppio non sono esattamente sovrapposti, e il collegamento fra di essi è assicurato dai gruppi BeSiO_7 chiaramente visibili nella fig. 6; questo collegamento genera

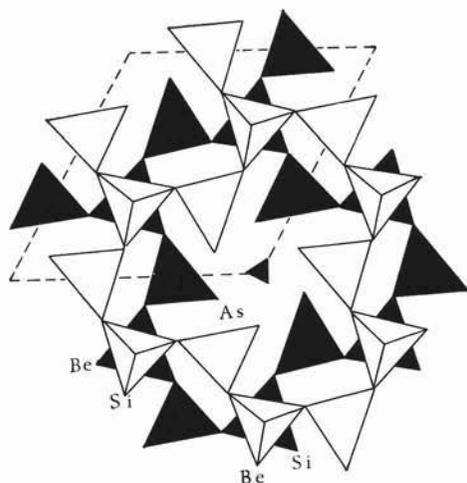


Fig. 6. — *Asbecasite*. Doppio strato dell'asbecasite; proiezione lungo l'asse ternario. I lati della cella sono tratteggiati.

degli anelli a sei tetraedri grosso modo perpendicolari ai piani degli strati. I doppi strati sono uniti uno con l'altro tramite ottaedri del titanio e antiprismi quadrati del calcio. Il coefficiente di condivisione è $C = 2,8$; soltanto sui gruppi AsO_3 vi sono vertici non condivisi, e pre-

cisamente due: uno di questi è occupato da un doppietto elettronico ⁽²⁾. Gli indici di molteplicità sono $m = 6; 12$; poiché le frequenze degli anelli a 6 e a 12 sono identiche, esse possono venire omesse.

Nella tabella 3 l'asbecasite viene classificata adottando i due diversi criteri sui quali sopra ci si è soffermati. Un caso come quello dell'asbecasite rende manifesta la necessità di stabilire delle convenzioni internazionali sulle regole di classificazione.

Taramellite.

La taramellite, gruppo spaziale $Pmmn$ e formula chimica $Ba_2(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ti, Mg)_2H_2[O_2(Si_4O_{12})]$, $Z = 4$, appartiene al tipo strutturale dei silicati ad anelli (ciclosilicati), con un coefficiente di condivisione $C = 2$, e un anello, non molto comune (già riscontrato nell'axinite) di quattro tetraedri. L'indice di molteplicità è quindi $m = 4$ (fig. 7).

Krauskopfite.

La krauskopfite, gruppo spaziale $P2_1/c$, formula chimica $Ba[Si_2O_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$, $Z = 4$, appartiene ai silicati a catene. Le catene sono singole, con coefficiente $C = 2$, e ogni catena è costituita da unità di quattro tetraedri che si ripetono per traslazione lungo l'asse c : ogni unità è composta da due sub-unità equivalenti per applicazione di uno slittopiano b parallelo a (010); il « periodo » secondo Liebau, e quindi anche l'indice di molteplicità, è 4. La krauskopfite è perciò il primo esempio di una nuova famiglia strutturale caratterizzata

⁽²⁾ Il coefficiente di condivisione può essere calcolato praticamente così: sia t il numero di tetraedri minimo che per ripetizione genera tutta l'impalcatura tetraedrica, e sia v il numero di vertici non condivisi in questo gruppo. Si ha:

$$C = \frac{4t - v}{t} \qquad c = \frac{8t - v}{4t}.$$

Il coefficiente di condivisione si calcola facilmente dalla formula chimica quando in questa vengono messi in evidenza gli atomi di ossigeno in coordinazione tetraedrica. Infatti, se n è il numero totale di ossigeni che coordinano tetraedricamente T cationi, si ha:

$$C = 8 - \frac{2n}{T} \qquad c = 3 - \frac{n}{2T}.$$

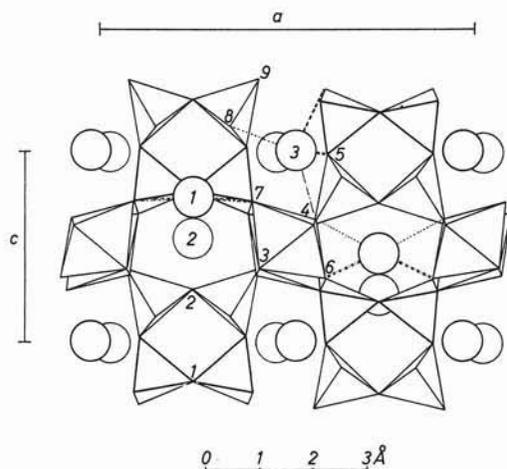


Fig. 7. — *Taramellite*. Proiezione della struttura lungo b . I vertici numerati rappresentano gli ossigeni non equivalenti. I cerchi numerati rappresentano gli atomi di bario non equivalenti. Sono ben visibili gli anelli a quattro tetraedri e gli ottaedri (Fe, Ti) (da MAZZI e ROSSI, 1965).

da $m=4$ (fig. 8). Notiamo, per quanto riguarda il rapporto formula chimica-coefficiente di condivisione, che la formula $\text{BaSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, usata prima dell'indagine strutturale, faceva pensare a una struttura a strati (analogo alla sanbornite BaSi_2O_7). Soltanto scrivendo la formula come $\text{Ba}[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ si mette in evidenza il rapporto cationi: ossigeni tipico degli inosilicati; infatti è presente un ossidrilico su un vertice di ogni tetraedro.

Melifanite e leucofanite.

La melifanite, gruppo spaziale $I\bar{4}$, formula $\text{Ca}(\text{Na}, \text{Ca})\text{BeSi}_2\text{O}_6\text{F}$, $Z=8$, e la leucofanite, gruppo spaziale $P2_12_12_1$, formula $\text{CaNaBeSi}_2\text{O}_6\text{F}$, $Z=4$, presentano notevoli analogie fra loro e con l'aminofite, che verrà citata successivamente.

Questi silicati posseggono infatti la caratteristica comune di strati di tetraedri connessi da atomi di sodio e/o calcio.

Le somiglianze più stringenti sono tuttavia quelle che accomunano melifanite e leucofanite, che presentano pure grande analogia con la melilite. I loro strati possono essere considerati come un particolare concatenamento fra le catene tipo wollastonite diverso da quello che si trova nell'apofillite.

TABELLA 3.

Quadro riassuntivo dei silicati esaminati.

	Formule chimiche	Z	Gruppo spaziale	Tipo	Sottotipo	e sec. Zoltai	C' modif.	m _r (**)	Famiglia strutturale
Asbecasite	Ca ₃ (AsO) ₆ (Ti, Sn) [SiBeO ₇] ₂	2	$\bar{P}3c1$	1. Gruppi isolati di tetraedri	b. Coppie di tetraedri	1,250	1,00	2	Ilvaite
Taramellite	Ba ₂ (Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Ti, Mg)H ₂ [O ₂ (Si ₄ O ₁₂)]	4	Pmmn	2. Anelli di tetraedri	a. Anelli singoli	1,500	2,00	4	Axinite
Krauskopfite	Ba[Si ₂ O ₄ (OH) ₂] · 2H ₂ O	4	P2 ₁ /c	3. Catene illimitate di tetraedri	a. Catene singole	1,500	2,00	4	Krauskopfite
Melifanite	Ca(Na, Ca) [BeSi ₂ O ₆ F]	8	$I\bar{4}$	4. Strati illimitati di tetraedri	a. Strati singoli	1,833	3,33	5	Melilite
Leucofanite	CaNa[BeSi ₂ O ₆ F]	4	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	»	»	1,833	3,33	5	Melilite
Aminoffite	Ca ₃ [(BeOH) ₂ Si ₂ O ₁₀]	4	P4 ₂ /n	»	»	1,800	3,20	4; 6	Aminoffite
Macdonaldite	BaCa ₄ H ₂ [Si ₁₀ O ₂₈] · 10,4 H ₂ O (*)	4	Cmem	»	b. Strati doppi	1,812	3,25	8; 4 ₂	Macdonaldite
Bavenite	Ca ₄ [(BeOH) ₂ Al ₂ Si ₈ O ₂₀]	4	Cmem	5. Collegamenti illimitati tridimensionali	a. Impalcature singole	1,922	3,69	6 ₁₂ ; 8 ₄ ; 4 ₁	Bavenite
Nettunite	LiNa ₂ K(Fe, Mg, Mn) ₂ (TiO) ₂ [Si ₈ O ₂₂]	4	Ce	»	b. Impalcature doppie	1,625	2,50	14; 18	Nettunite
Alternativa per l'asbecasite:									
Asbecasite	Ca ₃ (Ti, Sn) [As ₂ SiBeO ₁₀] ₂	2	$\bar{P}3c1$	4. Strati illimitati di tetraedri	b. Strati doppi	1,700	2,80	6; 12	Asbecasite

(*) Numero di molecole d'acqua nel campione studiato.

(**) Indici di molteplicità e di frequenza; le frequenze vengono date come numeri interi primi fra loro.

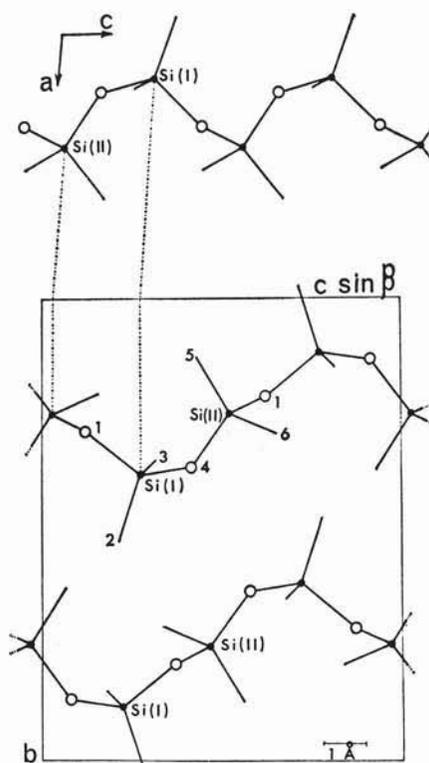


Fig. 8. — *Krauskopfite*. Catene di tetraedri in una cella elementare. La numerazione distingue gli atomi non equivalenti (da CODA, DAL NEGRO e ROSSI, 1967).

Nella fig. 9 osserviamo l'unità con periodo tre dei pirossenoidi che si trova nella melilite (SMITH, 1953): questa unità consta di due tetraedri orientati in modo simile e di un terzo con orientamento nettamente diverso, che chiameremo «tetraedro singolare». Nella catena adiacente la coppia di tetraedri isoorientati è allineata all'incirca perpendicolarmente alla precedente.

Nella melilite il tetraedro singolare è un tetraedro MgO_4 , mentre gli altri due sono di silicio. Nella leucofanite (fig. 10) il tetraedro singolare è di silicio, mentre degli altri due uno è di berillio e uno di silicio, disposti in modo tale che il tetraedro singolare risulta collegato a due atomi di silicio e a due di berillio (osservando la figura, si nota

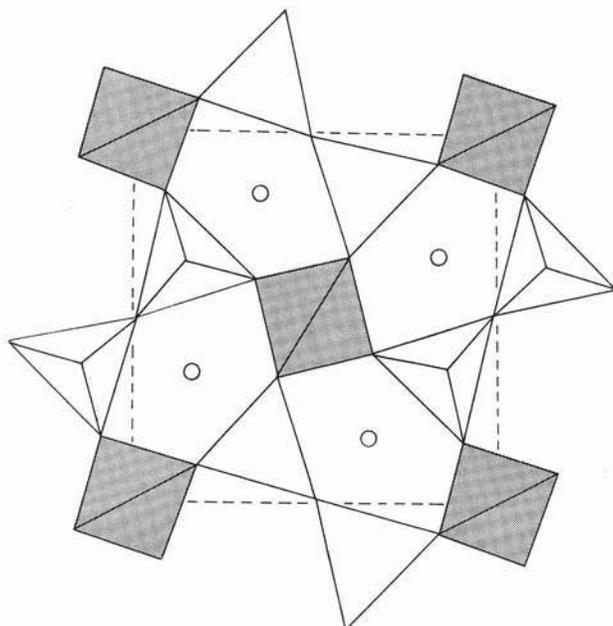


Fig. 9. — *Melilite*. Proiezione lungo c . Tetraedri scuri: Mg; tetraedri chiari: Si; cerchi: Ca (da CANNILLO, GIUSEPPEZZI e TAZZOLI, 1966).

che ciò determina la formazione di una catena singola di atomi di silicio, con periodo 4). Nella melifanite (fig. 11) il tetraedro singolare è ancora di silicio come nella leucofanite, ma esso è circondato tetraedricamente da quattro atomi di berillio (si origina in questo modo un grande anello di 16 tetraedri SiO_4).

La parentela fra queste strutture è evidente e costituisce una conferma della convenienza di considerare quale parte integrante della impalcatura tetraedrica anche atomi come il berillio e il magnesio, che non sono vicarianti col silicio. In caso contrario, strutture così affini come quelle della melilite, della leucofanite e della melifanite dovrebbero essere considerate come tipi strutturali diversi: la melilite andrebbe posta fra i sorosilicati, la melifanite fra i tipi misti (strati di tetraedri e tetraedri isolati) e la leucofanite fra gli inosilicati.

Conviene osservare che se nella leucofanite e melifanite le posizioni del berillio fossero le stesse del magnesio nella melilite, l'analogia fra i tre silicati sarebbe perfetta anche considerando soltanto

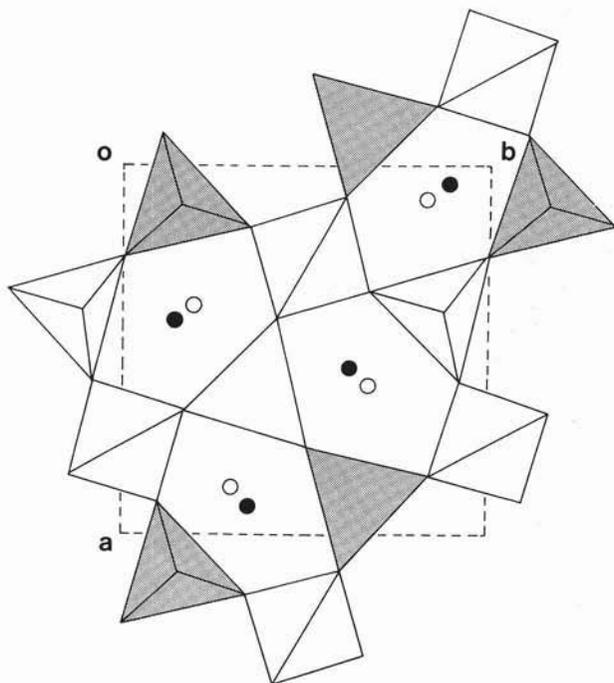


Fig. 10. — *Leucofanite*. Proiezione lungo *c*. Tetraedri scuri: Be; tetraedri chiari: Si; cerchi chiari: Ca; cerchi scuri: Na. Si osservino le catene di tetraedri Si che si sviluppano approssimativamente lungo *b* (da CANNILLO, GIUSEPPETTI e TAZZOLI, 1966).

l'impalcatura costituita dagli atomi di silicio (in questo modo però un atomo di silicio verrebbe saturato da uno di fluoro, ciò che non si è mai osservato in un silicato naturale. Sembra cioè che il berillio sia competitivo rispetto al silicio nella capacità di legarsi al fluoro).

In tutte le strutture citate si trovano degli anelli a cinque tetraedri. La collocazione della melilite, della leucofanite e della melifanite, nella classificazione secondo Zoltai, è fra i silicati a strati, con un coefficiente di condivisione $C = 3,33$ (infatti un tetraedro ogni tre condivide quattro ossigeni con altri tetraedri, mentre gli altri ne condividono soltanto tre), e con indice di molteplicità 5 (anelli con cinque tetraedri).

Se vogliamo stabilire la collocazione di questi silicati nella sistematica di Belov, dovremo riferirci al « secondo capitolo »; infatti sono

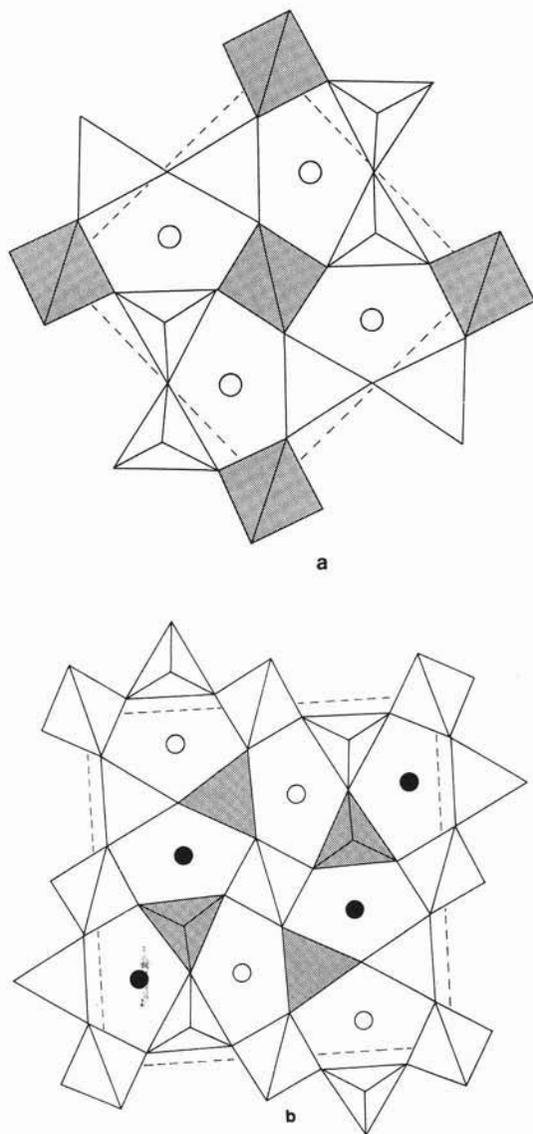


Fig. 11. — *Confronto fra la struttura della melilite (a) e della melifanite (b). Proiezione lungo c. Le convenzioni in (a) sono le stesse della fig. 9; quelle in (b) sono le stesse della fig. 10. Si osservi l'anello a 16 tetraedri che si sviluppa all'incirca lungo il contorno della cella (da DAL NEGRO, ROSSI e UNGARETTI, 1967).*

presenti le caratteristiche catene wollastonitiche che si associano formando strati. La presenza di anelli a cinque come anelli caratteristici del « secondo capitolo » era stata già notata da Belov, come alternativa ai più comuni anelli a 4 e a 8. Facendo infatti riferimento alla derivazione formale della struttura dell'apofillite, si può immaginare che se la saldatura fra due catene di xonotlite avviene previo slittamento di una delle due (fig. 12), ne risulta una struttura con anelli a 5 e a 8 che è effettivamente presente nel minerale *okenite* $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (BELOV, 1961).

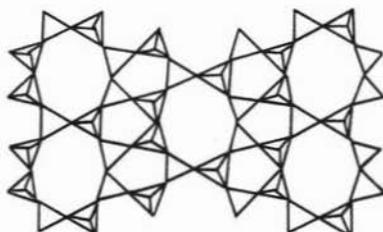


Fig. 12. — *Okenite*. - Rappresentazione schematica di uno strato tetraedrico dell'*okenite*, $\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Le strutture qui considerate costituiscono invece un esempio di « saldatura » fra catene wollastonitiche con formazione di soli anelli a 5.

Aminoffite.

La struttura dell'*aminoffite*, gruppo spaziale $P4_2/n$, formula $\text{Ca}_3(\text{BeOH})_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$, $Z = 4$, è costituita da strati simili ai precedenti, ma con anelli a quattro e sei tetraedri. La parentela formale con i silicati del « secondo capitolo », a giudicare dagli indici di molteplicità, è meno evidente; ciò è coerente con il fatto che la coordinazione degli atomi di calcio non è sei, come richiesto da questa categoria di silicati, e come avviene nella *melfanite* e nella *leucofanite*, ma 7 per uno di essi e 8 per l'altro (entrambi si possono descrivere mediante un anti-prisma quadrato, che nel primo caso manca di un vertice).

Il coefficiente di condivisione nell'*aminoffite* è $C = 3,2$, un po' inferiore al valore $C = 3,33$ che si riscontra nella *leucofanite* e nella *melfanite* (un solo tetraedro su cinque condivide tutti e quattro gli ossigeni con altri tetraedri; gli altri ne condividono soltanto tre).

Pertanto l'aminoffite appartiene a una particolare « famiglia strutturale » analoga a quella delle meliliti, ma da esse ben distinta, ed anzi costituisce il primo esempio di tale famiglia strutturale. I suoi caratteri distintivi vengono messi in evidenza mediante gli indici $C = 3,2$ e $m = 4; 6$. Gli indici di frequenza sono superflui, essendo i due tipi di anelli presenti in egual misura (fig. 13).

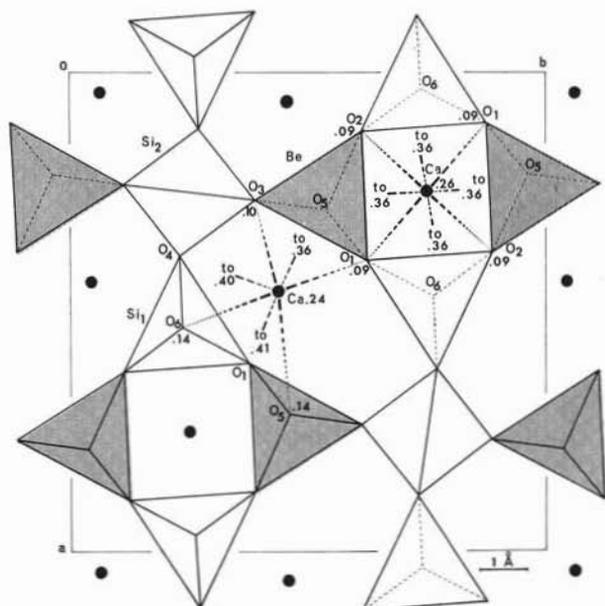


Fig. 13. — *Aminoffite*. Proiezione lungo c del contenuto di mezza cella. I tetraedri scuri sono di berillio. Lo strato di tetraedri è a circa $z = 0$ (da CODA, ROSSI e UNGARETTI, 1967).

Macdonaldite.

La struttura della macdonaldite, gruppo spaziale $Cmcm$, formula chimica $BaCa_4H_2Si_{16}O_{38} \cdot 10,4H_2O$, $Z = 4$, è particolarmente interessante perché permette di occupare una « casella vuota » nella sistemática di Belov e nella classificazione di Zoltai.

Se ricordiamo la serie olivina-pirosseno-anfibolo-mica-celsiana esagonale-nefelina constatiamo che nei silicati realmente appartenenti al « primo capitolo » di Belov vi è continuità nei confronti della succes-

sione tetraedri isolati-catene singole-catene doppie-strati singoli-strati doppi-strutture tridimensionali (la nefelina viene considerata nella serie perché presenta solo anelli a sei). Una serie analoga può essere costruita nel « secondo capitolo » mediante i minerali tilleyite (gruppi Si_2O_7 isolati)-wollastonite-xonotlite-apofillite-natrolite, però viene saltata la « casella » corrispondente agli strati doppi. La macdonaldite riempie questa lacuna; infatti essa è caratterizzata da doppi strati tetraedrici, ciascuno dei quali è costituito da soli atomi di silicio, con la caratteristica alternanza di anelli a 4 e a 8. Vi è un tetraedro ogni quattro a determinare la saldatura fra i due strati e questo tetraedro presenta tutti e quattro gli ossigeni condivisi; perciò il coefficiente di condivisione è $C = 3,25$. Le frequenze degli anelli a 4 e a 8 sono rispettivamente, su scala relativa, 2 e 7, quindi $m = 8(7); 4(2)$ (figg. 14 e 15).

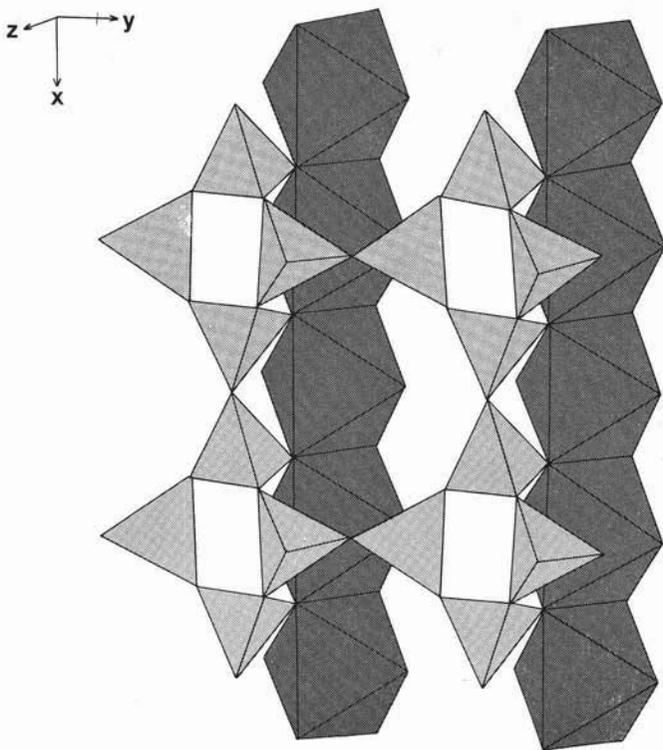


Fig. 14. — *Macdonaldite*. Parte della cella vista lungo c . Sono visibili gli ottaedri del calcio e gli anelli a quattro e a otto tetraedri di uno strato (da CANNILLO, ROSSI e UNGARETTI, 1968).

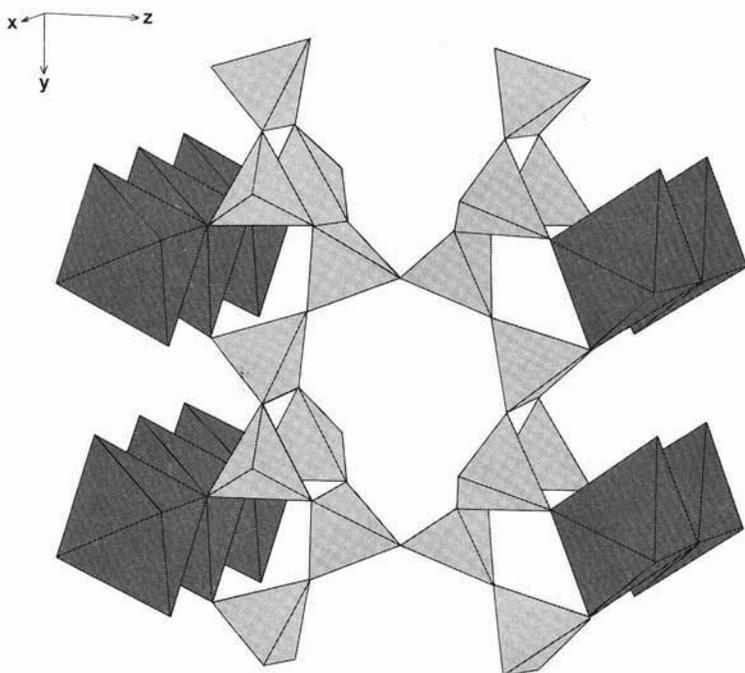


Fig. 15. — *Macdonaldite*. Parte della cella vista lungo a . Sono visibili, al centro, i tetraedri che, mettendo in comune un vertice, generano il doppio strato (*ibidem*).

Bavenite.

La struttura della bavenite, gruppo spaziale $Cmcm$, formula chimica $Ca_4(BeOH)_2Al_2Si_9O_{26}$, $Z = 4$, è caratterizzata da uno sviluppo tridimensionale dei tetraedri SiO_4 , AlO_4 e BeO_4 , secondo un'impalcatura non riscontrata in nessun altro silicato. Soltanto due ossigeni ogni quattordici, fra quelli appartenenti alla coordinazione tetraedrica, non sono condivisi: uno di essi appartiene a un berillio, l'altro a un silicio. Il coefficiente di condivisione è $C = 3,69$.

La principale caratteristica di questa struttura è costituita da una catena quadrupla di tetraedri, che si sviluppa all'incirca parallelamente a b , e costruita mediante quattro catene pirosseniche collegate fra loro (il corto periodo lungo b , di circa 5 \AA , è in relazione con l'esistenza di queste catene). Le catene quadruple si collegano fra loro

attraverso tetraedri di berillio e silicio; in questo modo si originano anelli a 4, a 6 e a 8; e precisamente si ha: $m = 6(12), 8(4), 4(1)$, in cui gli indici di frequenza vengono espressi come numeri interi primi fra loro (fig. 16).

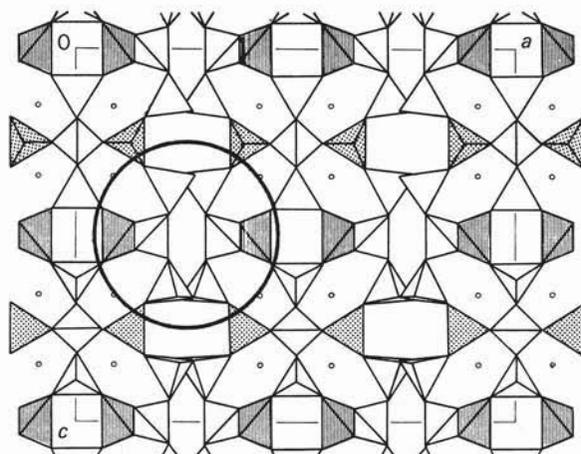


Fig. 16. — *Bavenite*. Proiezione lungo *b*. I tetraedri punteggiati sono di Be, quelli tratteggiati di Al, gli altri di Si. Gli atomi di calcio sono indicati con cerchietti. Una delle catene quadruple che si sviluppa lungo *b*, e citate nel testo, è compresa entro un circolo tracciato a tratto pieno (da CANNILLO, CODA e FAGNANI, 1966).

Nettunite.

La struttura della nettunite, gruppo spaziale Cc, formula chimica $\text{LiNa}_2\text{K}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_2(\text{TiO})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$, $Z = 4$, è veramente singolare, e suggerisce un allargamento della classificazione di Zoltai con l'introduzione di un sottotipo che era veramente difficile da prevedere teoricamente.

La struttura della nettunite è di tipo tridimensionale, con coefficiente di condivisione secondo Zoltai $c = 1,625$ che è lo stesso presentato dagli anfiboli: dunque soltanto 2 o 3 ossigeni per ogni tetraedro sono condivisi ($C = 2,5$). Si tratta di uno degli esempi più evidenti del fatto che il grado di condivisione non vincola il tipo strutturale. Se si osserva la tabella 2, si nota che Zoltai aveva fissato come limite inferiore teorico del coefficiente di condivisione c per le strutture a

sviluppo tridimensionale il valore 1,75; esso è invece superiore a quello riscontrato nella nettunite.

Il motivo fondamentale della nettunite è dato dalla ripetizione per traslazione di una specie di « scatola » costituita da due anelli di diciotto tetraedri e da quattro anelli di quattordici tetraedri: questo motivo si origina da due serie di catene che si sviluppano lungo $[110]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$ e che si intersecano. Risulta quindi: $m = 14; 18$; si può notare che il criterio di limitare le numerazioni degli anelli a quelli che presentano al massimo dodici tetraedri sarebbe inopportuno in questo caso (fig. 17).

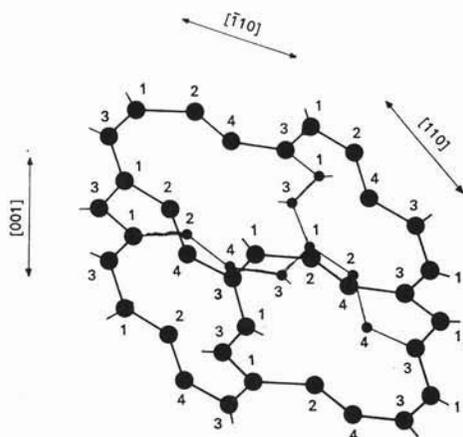


Fig. 17. — *Nettunite*. Rappresentazione schematica dell'unità base che per traslazione genera ciascuna delle due impalcature tridimensionali di tetraedri della nettunite. Ogni atomo di silicio è indicato con un cerchietto nero (da CANNILLO, MAZZI e ROSSI, 1965).

Ma la caratteristica più saliente della struttura della nettunite è che in essa si riscontrano due impalcature tridimensionali come quelle citate che s'intrecciano senza che si abbia fra di esse un solo ossigeno condiviso; esse si collegano soltanto tramite ottaedri di ferro e titanio.

Nella classificazione generale dei silicati deve essere quindi introdotto un nuovo sottotipo, quello delle *doppie impalcature tridimensionali* senza alcun ossigeno condiviso fra di esse, e il cui prototipo è appunto la nettunite (tab. 3).

Notiamo che, nonostante le impreviste caratteristiche strutturali della nettunite, questo silicato s' inserisce nella classificazione di Zoltai senza che la stessa debba essere forzata: la funzionalità della classificazione è anche dimostrata dall'elasticità con cui essa può venire espansa.

Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pavia, Marzo 1969.

BIBLIOGRAFIA

- BELOV N. V. (1961) - *Crystal Chemistry of Large-Cation Silicates*. New York (traduzione dal russo).
- BOUCHER M. L. and PEACOR D. R. (1968) - *The crystal structure of alamosite, $PbSiO_3$* . Zeitschr. für Krist., 126, 98-111.
- BRAGG W. L. (1930) - *The structure of silicates*. Zeitschr. für Krist., 74, 237-305.
- CANNILLO E., CODA A. and FAGNANI G. (1966) - *The Crystal Structure of Bavenite*. Acta Cryst., 20, 301-309.
- CANNILLO E., GIUSEPPETTI G. e TADINI C. (1969) - *The crystal structure of asbecasite*. Rend. Cl. Sc. fis. mat. nat. Acc. Naz. dei Lincei (in corso di stampa).
- CANNILLO E., GIUSEPPETTI G. and TAZZOLI V. (1967) - *The Crystal Structure of Leucophanite*. Acta Cryst., 23, 255-259.
- CANNILLO E., MAZZI F. and ROSSI G. (1965) - *The Crystal Structure of Neptunite*. Acta Cryst., 21, 200-208.
- CANNILLO E., ROSSI G. and UNGARETTI L. (1968) - *The crystal structure of macdonaldite*. Rend. Cl. Sc. fis. mat. nat. Acc. Naz. dei Lincei, serie VIII, XLV, 399-414.
- CODA A., DAL NEGRO A. e ROSSI G. (1967) - *The crystal structure of krauskopfite*. Rend. Cl. Sc. fis. mat. nat. Acc. Naz. dei Lincei, serie VIII, XLIII, 859-873.
- CODA A., ROSSI G. e UNGARETTI L. (1967) - *The crystal structure of aminoffite*. Rend. Cl. Sc. fis. mat. nat. Acc. Naz. dei Lincei, serie VIII, XLIII, 225-232.
- DAL NEGRO A., ROSSI G. and UNGARETTI L. (1967) - *The Crystal Structure of Meliphanite*. Acta Cryst. 23, 260-264.
- EVANS R. C. (1964) - *An introduction to crystal chemistry*. Cambridge.
- LIEBAU F. (1962) - *Die Systematik der Silikate*. Naturwissenschaften, 49, 481-491.
- MACHATSCHKI F. (1928) - *Zur frage der Struktur und Konstitution der Feldspate*. Zbl Min. Geol. Palaeo. A, 97-104.
- MAZZI F. and ROSSI G. (1965) - *The crystal structure of taramellite*. Zeitschr. für Kristall., 121, 243-257.
- MEIER W. M. (1961) - *The crystal structure of mordenite*. Zeitschr. für Krist., 115, 439.

-
- MIYASHIRO A. (1956) - *Osumilite, a new silicate mineral, and its crystal structure.* Amer. Min., 41, 104-116.
- PYATENKO YU. A. e PUDOVKINA Z. V. (1960) - *Struttura cristallina della narsarsukite* (in russo). Kristallografiya, 5, 563-573.
- SMITH J. V. (1953) - *Re-examination of the crystal structure of melilite.* Amer. Min., 38, 643-661.
- TAKEUCHI Y. (1958) - *A detailed investigation of the structure of hexagonal BaAl₂Si₂O₈ with reference to its inversion.* Miner. J., 2, 311-332.
- ZOLTAI T. (1960) - *Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures.* Am. Min., 45, 960-973.