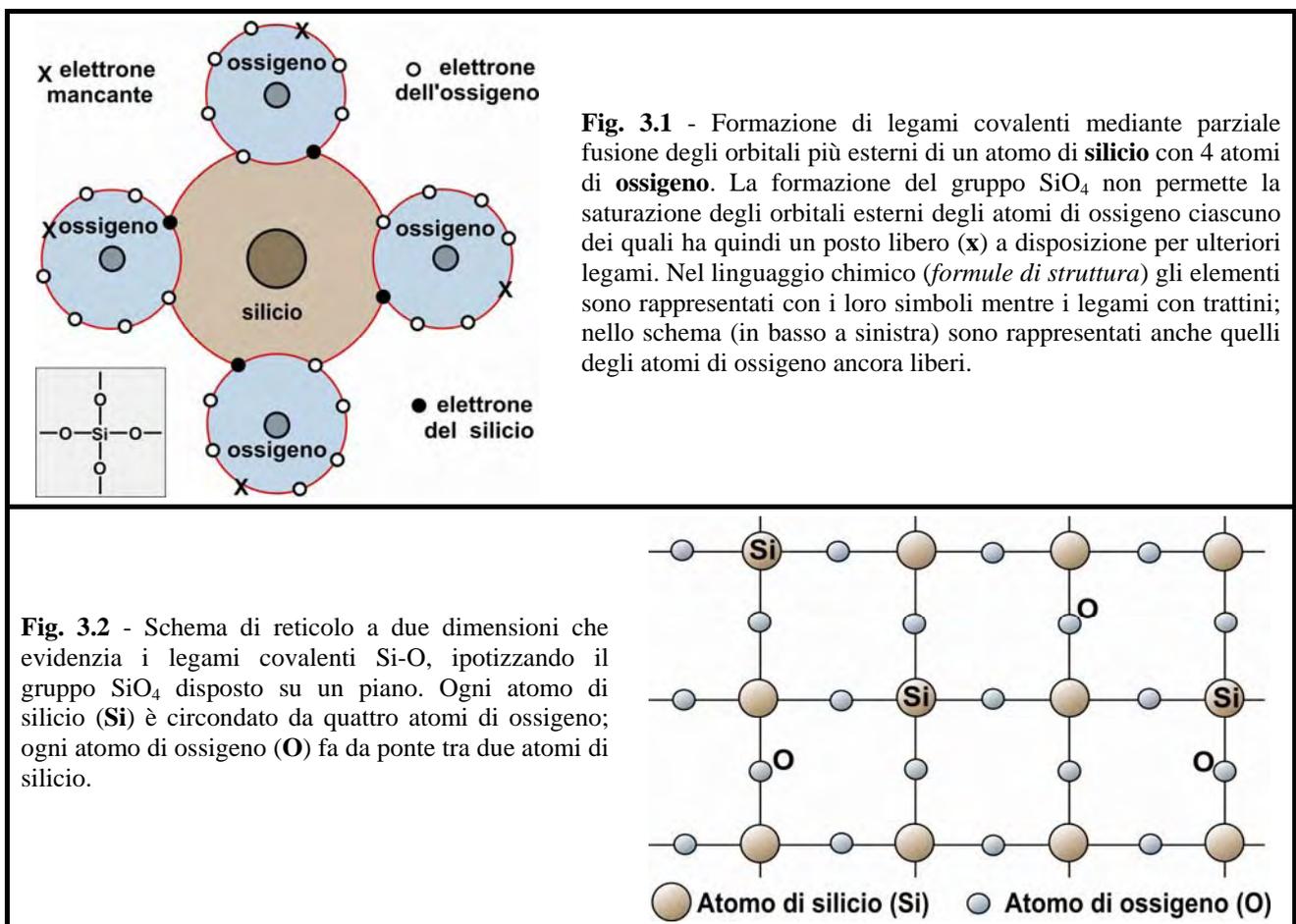


3 - LA CHIMICA DEL SILICIO

3.1 - Il legame silicio - ossigeno

Il silicio e l'ossigeno costituiscono insieme il 74 % della massa e quasi il 95 % del volume della litosfera. Il silicio ha numero atomico 14; quindi nel nucleo sono presenti 14 protoni (ed altrettanti neutroni) e 14 elettroni esterni distribuiti su tre livelli energetici, dei quali il più interno è saturo con 2 elettroni e quello intermedio con 8; anche il guscio più esterno potrebbe essere saturato con 8 elettroni, ma in esso ve ne sono solo 4. Rimangono quindi 4 spazi disponibili. Di conseguenza il comportamento chimico dell'atomo di silicio è condizionato dalla tendenza ad assumere altri 4 elettroni per saturare il guscio esterno. L'atomo di ossigeno ha numero atomico 8; due elettroni saturano il guscio interno, mentre gli altri 6 occupano quello esterno, che può essere saturato con altri due. La **fig. 3.1** illustra i legami covalenti Si-O. I gusci elettronici esterni del silicio e di 4 atomi di ossigeno si fondono parzialmente. In questo modo il silicio avrà soddisfatta l'esigenza di possedere, in quel guscio, un otetto elettronico completo. Gli atomi di ossigeno invece non raggiungono ancora il miglior equilibrio, dato che nel loro guscio esterno sono presenti 7 elettroni; ne manca ancora uno per la saturazione. L'unione di un atomo di silicio con quattro di ossigeno può essere rappresentata mediante l'espressione chimica "**SiO₄**".



Ogni atomo di ossigeno del gruppo SiO₄, per acquisire il miglior equilibrio chimico, si lega ancora con un altro atomo per saturare il livello energetico più esterno. Il risultato è la formazione di legami covalenti con altri atomi di silicio come indicato approssimativamente in **fig. 3.2**. Ogni atomo di ossigeno fa da ponte fra due atomi di silicio; il silicio è sempre circondato da 4 ossigeni. Contando il numero di atomi dei due elementi in tale struttura, si constata che l'ossigeno è in numero doppio rispetto al silicio. Questo composto ha dunque formula **SiO₂** e viene detto biossido di silicio o **silice**. Un esempio è il **quarzo**, minerale che (allo stato idiomorfo) si presenta con forme simili a quella indicata in **fig. 3.3**, rispecchiando l'ordine e la simmetria con cui gli atomi si dispongono nello spazio a formare il reticolo cristallino.

In **fig. 3.2** la struttura è disposta su un piano, si sviluppa su due dimensioni, manca di "spessore". Inoltre il cristallo di quarzo ha una simmetria che ricorda quella dell'esagono, solido non compatibile con la **fig. 3.2**.

Negli schemi riportati in **fig. 3.1** l'angolo di legame Si-O è pari a 90° ; invece gli atomi di ossigeno tendono a sistemarsi in posizioni fra loro più distanti possibile. Per soddisfare questa condizione occorre che l'angolo di legame Si-O sia di poco superiore a 105° . In realtà l'atomo di silicio occupa il centro di un **tetraedro** i cui vertici sono occupati dai 4 ossigeni (**fig. 3.4**).

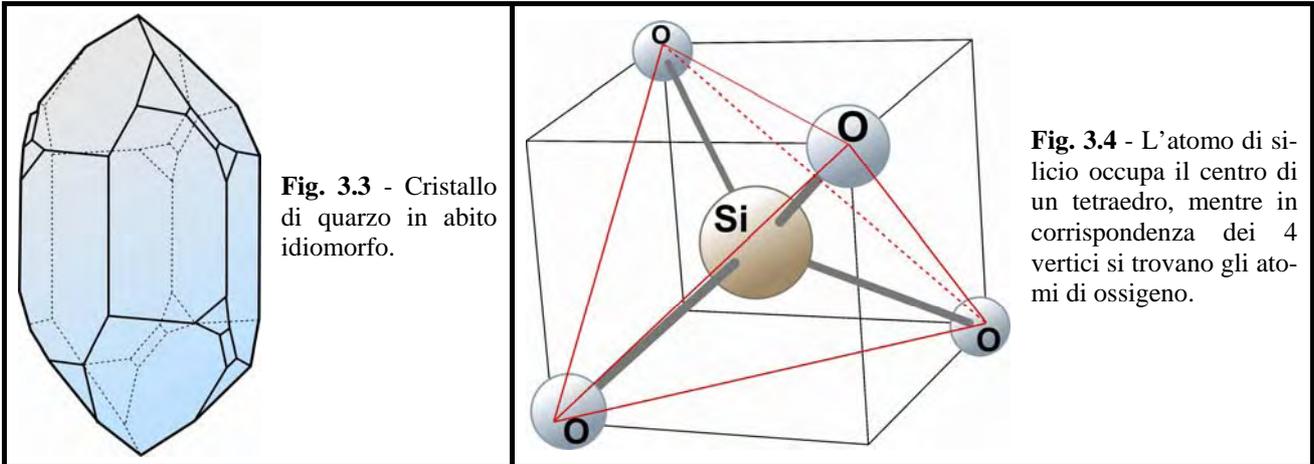


Fig. 3.3 - Cristallo di quarzo in abito idiomorfo.

Fig. 3.4 - L'atomo di silicio occupa il centro di un tetraedro, mentre in corrispondenza dei 4 vertici si trovano gli atomi di ossigeno.

Nella **fig. 3.5** sono riportati diversi schemi utili per una migliore comprensione della simmetria del tetraedro. Se il gruppo SiO_4 non è disposto su un piano, ma costituisce una figura a tre dimensioni, l'unione di più tetraedri, che si dispongono nello spazio mettendo in comune i vertici, porta ad un reticolo cristallino ben diverso da quello rappresentato in **fig. 3.2** e caratterizzato dalla maggior complicazione che presuppone la terza dimensione. È importante sottolineare che la forma di tetraedro del gruppo SiO_4 è la caratteristica più importante della silice e di numerose altre sostanze composte da silicio e ossigeno. Nella maggior parte dei casi, data la complessità delle strutture cristalline, il tetraedro viene rappresentato come se fosse visto dall'alto (**B** in **fig. 3.5**), oppure come un semplice triangolo (**fig. 3.6**).

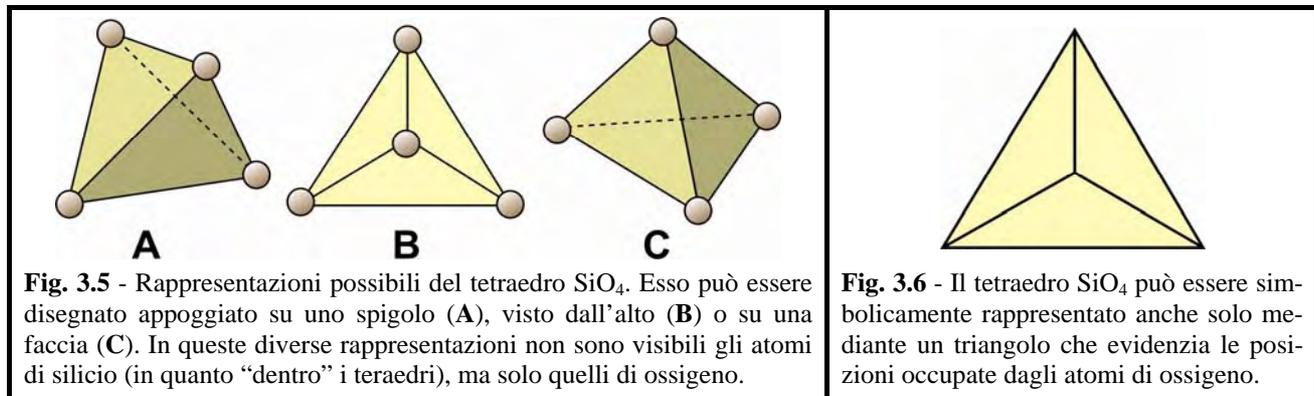


Fig. 3.5 - Rappresentazioni possibili del tetraedro SiO_4 . Esso può essere disegnato appoggiato su uno spigolo (**A**), visto dall'alto (**B**) o su una faccia (**C**). In queste diverse rappresentazioni non sono visibili gli atomi di silicio (in quanto "dentro" i tetraedri), ma solo quelli di ossigeno.

Fig. 3.6 - Il tetraedro SiO_4 può essere simbolicamente rappresentato anche solo mediante un triangolo che evidenzia le posizioni occupate dagli atomi di ossigeno.

3.2 - I silicati

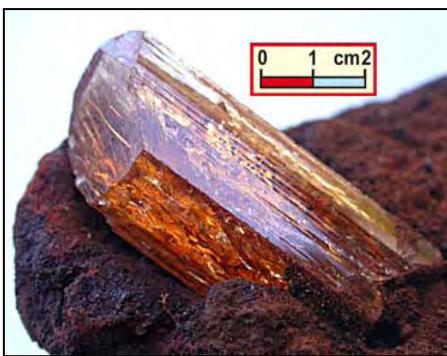
Il dominio minerale è formato da numerosi composti, con predominanza (92 %) di quelli costituiti da silicio e da ossigeno, spesso insieme ad altri elementi in diverse proporzioni; altre sostanze sono relativamente rare (**scheda 3.1**). Questi composti sono i **silicati**, che hanno, come carattere principale, una struttura cristallina che dipende dal modo con cui i tetraedri SiO_4 sono disposti nello spazio. Ciò porta ad una vasta serie di reticoli cristallini nei quali vi sono più o meno numerose posizioni occupate da atomi di altri elementi ed in particolare i metalli più abbondanti sulla Terra (ferro, alluminio, calcio, sodio,...).

La silice è un silicato particolare nella cui struttura cristallina non vi è praticamente spazio per elementi diversi dalla coppia silicio - ossigeno. All'opposto vi sono silicati in cui la presenza di elementi metallici è molto importante rispetto a quella dei gruppi SiO_4 . Si potrebbe allora proporre una classificazione dei silicati sulla base del rapporto **$\text{SiO}_4/\text{metalli}$** , oppure sul modo con cui i tetraedri si uniscono fra loro o sulle caratteristiche fisiche dei minerali, compreso il loro aspetto esterno, quando sono allo stato idiomorfo. La classificazione dei silicati tiene conto di un insieme di criteri; quello più importante si basa sulla struttura del

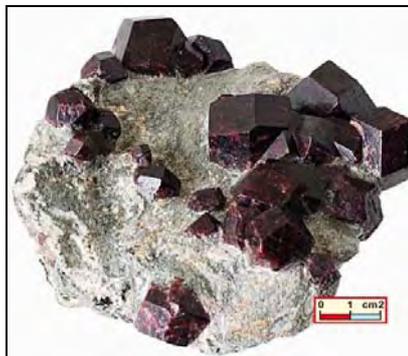
reticolo cristallino; questo assume simmetrie molto diverse a seconda di come si dispongono nello spazio i gruppi SiO_4 . I silicati si possono suddividere in grandi famiglie:

- **nesosilicati (monosilicati);**
- **sorosilicati (disilicati);**
- **trisilicati, tetrasilicati, pentasilicati;**
- **ciclosilicati;**
- **inosilicati (polisilicati);**
- **fillosilicati;**
- **tettosilicati.**

NESOSILICATI. I gruppi SiO_4 sono isolati; gli ossigeni ai vertici dei tetraedri sono legati esclusivamente a metalli diversi dal silicio. Ogni tetraedro è collegato agli altri non direttamente, ma da atomi (prevalentemente ferro ed alluminio) che fanno da ponte fra i vertici dei tetraedri stessi. Sono esempi lo *zircono*, la *sillimanite*, il *topazio*, i *granati*, le *olivine*, ecc... Sono minerali nel cui reticolo cristallino vi è molto spazio per i metalli (**il più basso rapporto $\text{SiO}_4/\text{metalli}$**) per i quali, non essendovi atomi di ossigeno in comune fra i tetraedri, vale il rapporto numerico **$\text{Si}:\text{O} = 1:4$** .



Cristallo di topazio (nesosilicato)

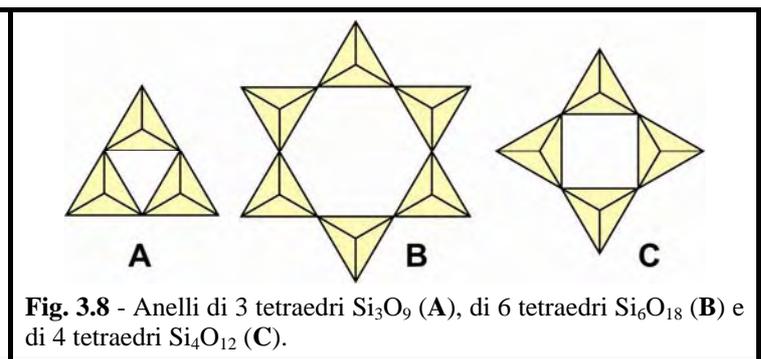
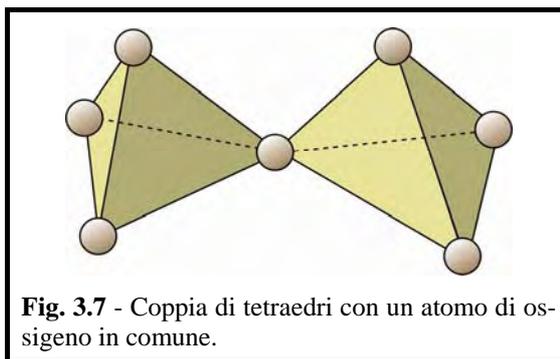


Cristalli di granato (nesosilicato)



Cristalli di olivina (nesosilicato)

SOROSILICATI. I gruppi SiO_4 sono a coppie; un ossigeno costituisce un vertice comune a due tetraedri i quali formano quindi l'insieme Si_2O_7 (**fig. 3.7**) dove sei atomi di ossigeno si legano ad atomi metallici (alluminio, calcio, magnesio,...) che fanno da ponte con altre coppie di tetraedri. Sono esempi la *vesuviana* e i minerali del gruppo degli *epidoti*. Nel reticolo cristallino vi è meno spazio per i metalli, ma il **rapporto $\text{SiO}_4/\text{metalli}$ è ancora basso**; il fatto che vi sia almeno un atomo di ossigeno su un vertice comune di ogni coppia di tetraedri aumenta il rapporto **$\text{Si}:\text{O} = 1:3,5$** .



TRI - TETRA - PENTA - SILICATI. I gruppi SiO_4 sono uniti in insiemi di tre o quattro o cinque. Sono piccole catene di tetraedri; nel caso dei tetrasilicati, quattro tetraedri formano una breve successione in cui i vertici in comune sono tre (gruppi Si_4O_{13}). Costituiscono una famiglia rappresentata da pochi minerali.

CICLOSILICATI. Più di tre tetraedri (al massimo sei) sono uniti in spezzoni chiusi ad anello: due ossigeni di ciascun tetraedro formano sempre un ponte (**fig. 3.8**). Dei quattro ossigeni di ogni tetraedro due sono esclusivi mentre gli altri appartengono per metà a ciascuno dei due tetraedri adiacenti, tanto che vale il rapporto **$\text{Si}:\text{O} = 1:3$** , superiore a quelli dei precedenti silicati. Gli anelli costituiscono gruppi di tetraedri ciascuno con due ossigeni disponibili al legame con atomi metallici (Al, Ca, Mg, K,...) che fanno da ponte con gli anelli vicini; **aumenta il rapporto $\text{SiO}_4/\text{metalli}$** . Fanno parte dei ciclosilicati i minerali *berillo*, *tormalina*, *dioplasio*,...



Cristalli di vesuviana (sorosilicato)



Cristalli di berillo (ciclosilicato)



Cristalli di diopasio (ciclosilicato)

INOSILICATI. Costituiti da catene lineari indefinite singole di gruppi SiO_4 (figg. 3.9 e 3.10) dove ciascun tetraedro ha due vertici in comune con quelli adiacenti ($\text{Si}:\text{O} = 1:3$); oppure le catene possono essere doppie (come due singole adiacenti; fig. 3.11) dove i vertici in comune sono in maggior numero ($\text{Si}:\text{O} = 2,75$). Le strutture cristalline degli inosilicati sono costituite da catene allineate nella stessa direzione e unite fra loro da atomi metallici (Ca, Mg, Na, Al,...) che fanno da ponte fra le estremità libere dei tetraedri di catene adiacenti; **aumenta il rapporto $\text{SiO}_4/\text{metalli}$** . Fra i più comuni minerali citiamo *pirosseni* ed *amfiboli* (es. orneblenda). In particolare merita citare anche l'amianto (scheda 3.2).

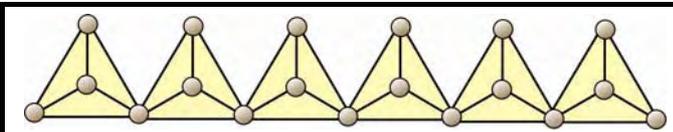


Fig. 3.9 - Semplice catena di tetraedri dove ogni tetraedro ha due vertici in comune con quelli adiacenti.

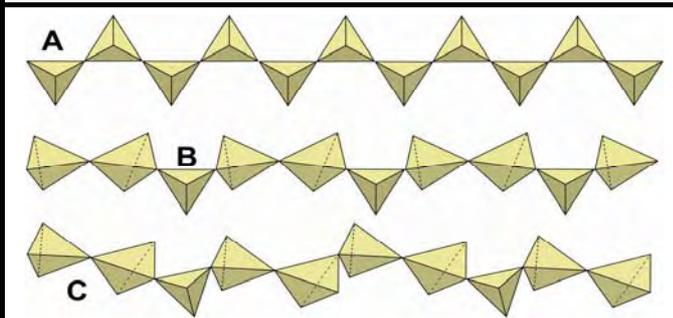


Fig. 3.10 - Esempi di catene semplici (inosilicati).

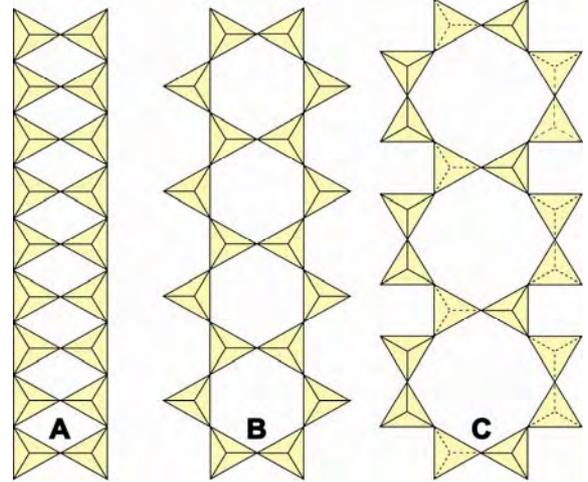
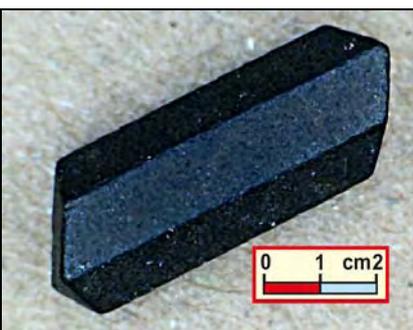


Fig. 3.11 - Catene doppie di tetraedri tipo *sillimanite* (A), *amfibolo* (B) e *xonotlite* (C).

FILLOSILICATI. Tutti i tetraedri mettono in comune tre vertici complanari, formando strati indefiniti (figg. 3.12 e 3.13). Ogni gruppo SiO_4 possiede un solo ossigeno esclusivo e tre in comune con i gruppi adiacenti. Diminuisce il rapporto $\text{Si}:\text{O} = 1:2,5$. Ogni piano possiede tanti atomi di ossigeno liberi quanti sono i tetraedri che lo compongono; gli ossigeni liberi si legano con i metalli (prevalentemente Magnesio ed alluminio) che fanno da ponte con gli strati sovrastanti e sottostanti. Lo spazio per gli atomi metallici si riduce rispetto ai silicati precedenti e rimangono confinati fra gli strati stessi. È **alto il rapporto $\text{SiO}_4/\text{metalli}$** . I fillosilicati più diffusi sono il *talco*, i gruppi delle *miche* (es. biotite e muscovite), dei *serpentini*, delle *cloriti* e dei *minerali delle argille*.



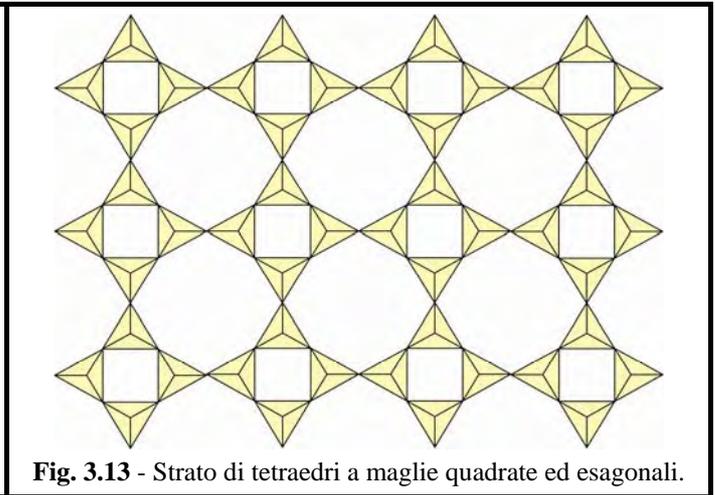
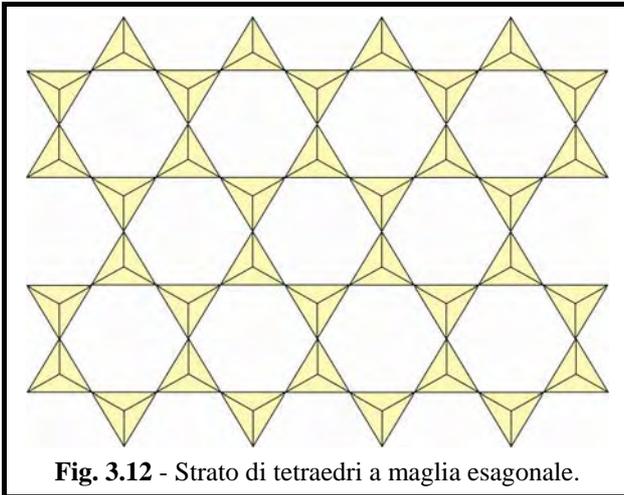
Cristallo di pirosseno (inosilicato)



Cristalli di biotite (fillosilicato)



Cristalli di muscovite (fillosilicato)



TETTOSILICATI. Tutti i tetraedri hanno in comune i quattro vertici, dando origine ad una intelaiatura tridimensionale continua e indefinita. La formula per l'insieme è SiO_2 , con rapporto **Si:O = 1:2**, il più basso fra tutti i silicati. Non vi è teoricamente spazio per atomi metallici; tuttavia alcuni atomi di silicio possono essere sostituiti da atomi di alluminio, alterando la struttura cristallina e consentendo la disponibilità di spazi, seppure limitati, per altri metalli, quali soprattutto potassio e sodio, ma anche calcio, magnesio,...: il **rapporto $\text{SiO}_4/\text{metalli}$ è molto alto**. I minerali più frequenti sono il *quarzo* e i gruppi dei *feldspati* (es. ortoclasio che è un feldspato potassico ed il plagioclasio che può essere sodico o calcico), dei *feldspatoidi* (es. nefelina) e delle *zeoliti*.



Cristalli di quarzo (tettosilicati)

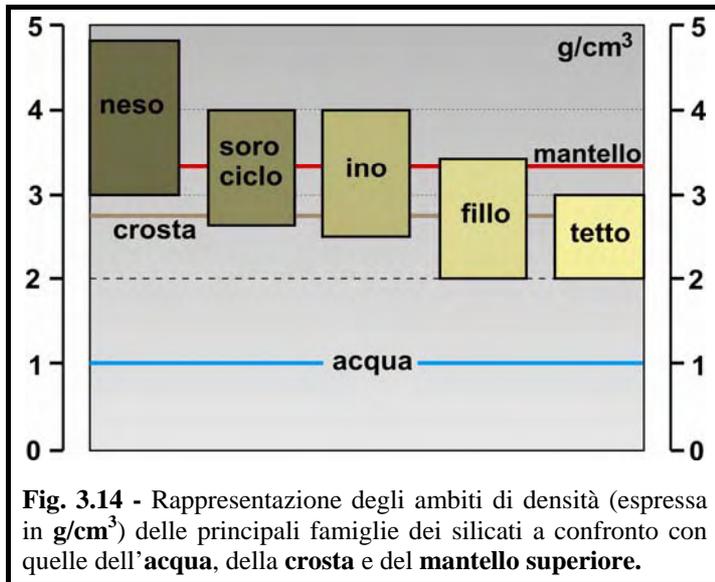


Cristalli di ortoclasio (tettosilicati)

3.3 - Dove si trovano i silicati

Il modo con il quale i tetraedri silicatici si dispongono nello spazio comporta molti tipi di strutture cristalline che, come visto, offrono spazi molto diversi ad atomi metallici. Questo aspetto è sintetizzato dal rapporto **$\text{SiO}_4/\text{metalli}$** , molto basso nei minerali come i nesosilicati o i sorosilicati e molto alto nei tettosilicati. Si dice che i primi sono "silicati poveri di silice" mentre i secondi sono caratterizzati da un "alto contenuto di silice". Inoltre i tetraedri si legano fra loro mettendo in comune i vertici. Si va dai nesosilicati, dove ogni ossigeno è legato ad un solo atomo di silicio, ai tettosilicati, dove tutti gli ossigeni sono legati a due atomi di silicio. Pertanto il rapporto numerico **Si/O** va da un minimo di 1/4 nei primi ad un massimo di 1/2 nei secondi.

È molto importante mettere bene in evidenza il concetto secondo il quale *le caratteristiche fisiche di un minerale dipendono soprattutto da quelle del reticolo cristallino che lo compone* (**schede 3.3 e 3.4**). Di conseguenza i silicati, pur costituendo tutti un unico insieme di composti, presentano proprietà fisiche e chimiche molto diverse. Ciò non stupisce dato che abbiamo appena constatato come siano molto diverse le strutture cristalline delle famiglie di minerali che compongono i silicati stessi.



Una importante proprietà fisica è la **densità**, definita come rapporto tra massa e volume di un determinato corpo ($\text{kg/dm}^3 = \text{g/cm}^3$). Ogni famiglia di silicati è costituita da numerosi minerali, ciascuno con caratteristici valori di densità. Tuttavia, per linee molto generali, è possibile (fig. 3.14) esprimere alcune considerazioni:

- la densità diminuisce all'aumentare dei rapporti $\text{SiO}_2/\text{metalli}$ ed Si/O ;
- i nesosilicati più "leggeri" hanno densità paragonabile a quella dei tetto-silicati più pesanti.
- i tetto-silicati ed i fillo-silicati più "leggeri" hanno densità almeno doppia rispetto a quella dell'acqua (cinque volte superiore quella dei nesosilicati più "pesanti");
- i tetto-silicati più "pesanti", la media dei fillo-silicati e i più leggeri fra gli altri silicati (ad esclusione dei nesosilicati) hanno densità me-

dia simile a quella della crosta terrestre;

- nessun tetto-silicato ha densità paragonabile a quella del mantello superiore o a quella dei fillo-silicati più "pesanti" o, ancora, dei nesosilicati più "leggeri";
- *i silicati con minore densità* (come la maggior parte dei fillo-silicati e dei tetto-silicati, con elevato contenuto di silicio e di alluminio) *si trovano più frequentemente a costituire la parte superiore della crosta*; essi compongono materiali detti **rocce sialiche** (perché caratteristici del sial, cioè della litosfera); ciò non significa che tali minerali non siano presenti, anche se con minore frequenza, a maggiori profondità;
- *i silicati con maggiore densità* (come la maggior parte dei neso-soro-ciclo-silicati e parte degli inosilicati) *si trovano più frequentemente a costituire le porzioni più profonde della crosta e del mantello superiore*; essi compongono materiali detti **rocce femiche** (perché con minore contenuto di silicio e alluminio e con maggiore percentuale dei metalli più "pesanti", fra i quali il ferro); possono anche trovarsi, ma con minore frequenza, nella porzione superficiale della crosta;
- i minerali sono sostanze composte più o meno complesse, soggette alle leggi della chimica; quindi i silicati si distinguono anche in funzione del comportamento chimico; la presenza di atomi metallici condiziona il chimismo della sostanza conferendo ad essa la tendenza a comportarsi come "base"; pertanto i minerali conferiscono alle rocce che compongono caratteristiche tali da essere suddivise "acide" (sialiche) o "basiche" (femiche).

3.4 - Definizione di roccia

Conviene riproporre alcune definizioni fondamentali della chimica:

- **sostanza elementare**; porzione di materia costituita da un solo elemento; le sostanze elementari sono rarissime in natura; nel dominio minerale vengono dette **elementi nativi**; sono spesso metalli che possono formare piccoli minerali con dimensioni che raramente superano pochi millimetri, ma possono essere anche altri elementi come lo zolfo e il carbonio (grafite e diamante);
- **sostanza composta**; più frequenti in natura rispetto a quelle elementari, ma allo stato puro (o quasi) sono comunque rare; sono la combinazione di due o più elementi e descritte dalle formule chimiche; i minerali che abbiamo citato in questo capitolo sono esempi di sostanze composte piuttosto complesse, ma ve ne sono altre molto più semplici; in natura è possibile rinvenire composti allo stato puro in frammenti con dimensioni molto variabili da frazioni di millimetro fino a qualche centimetro; un classico esempio è rappresentato dai grossi cristalli di quarzo da collezione, cioè SiO_2 allo stato puro (o quasi) che può contenere piccolissime quantità di altri elementi (impurezze) spesso responsabili delle diverse tonalità di colore; anche le gemme sono esempi di sostanze composte allo stato più o meno puro; i granelli di sale da cucina sono piccoli minerali, cioè il composto cloruro di sodio (NaCl) in stato cristallino; l'acqua pura è una sostanza composta che, allo stato solido (cristallino), può essere considerata un minerale;
- **miscuglio**; insieme di sostanze, composte o elementari o di entrambe; se in Natura i materiali costituiti unicamente da un elemento o da un composto costituiscono l'eccezione, i miscugli rappresentano la norma; nel dominio minerale (inorganico) sono quindi rarissimi gli elementi nativi o i minerali isolati; quasi

sempre i materiali costituenti l'astenosfera sono insieme di minerali e cioè dei miscugli o, in altri termini, **rocce**.

Una definizione di roccia è la seguente: **massa formata da aggregati di minerali che costituisce parte integrante della crosta o del mantello superiore**. I miscugli sono *miscele* di più individui chimici che possono essere *omogenee* o *eterogenee*. Le prime sono il risultato della mescolanza di due o più sostanze non più distinguibile dalle altre nella miscela ottenuta; un esempio è la soluzione acqua - sale da cucina che è quindi un *miscuglio omogeneo*. Quando le diverse sostanze sono distinguibili le une dalle altre, si parla di *miscuglio eterogeneo* (per esempio la miscela cemento - sabbia). La maggior parte delle rocce sono miscele eterogenee dato che sono aggregati di minerali diversi, ciascuno dei quali spesso distinguibile dagli altri. Un classico esempio è il granito, roccia costituita da un insieme di minerali silicatici (quarzo, feldspati e miche) che appaiono singolarmente separati e distinguibili per colore e per forma. Miscugli eterogenei come il granito vengono detti **rocce composte**. Anche miscugli omogenei possono dare origine a rocce composte, dove però le diverse sostanze (minerali) sono molto più difficilmente distinguibili o non affatto distinguibili. Le **rocce semplici** sono meno frequenti e sono costituite da un minerale (*essenziale*) che prevale nettamente sugli altri (*accessori*). I minerali accessori sono sparsi in quantità variabili da punto a punto, molto limitate e subordinate rispetto a quello principale. Un esempio è il calcare, una roccia composta prevalentemente dal minerale calcite. Le rocce possono essere classificate in base alla loro origine o alla composizione chimica e mineralogica (quando i cristalli che le compongono sono evidenti). Il chimismo di una roccia consente alcune considerazioni:

- le caratteristiche fisiche e chimiche delle rocce sono la risultante di quelle dei minerali che le compongono; se in una roccia prevale il minerale calcite, essa più di altre, è distruttibile per l'azione dell'acqua che scioglie i carbonati più facilmente rispetto ad altri minerali; una massa rocciosa dove prevalgono i tetrasilicati, sarà meno "pesante" di un'altra dove sono più abbondanti i nesosilicati;
- le masse in cui sono assenti i carbonati e dove prevalgono fillosilicati e tetrasilicati (e qualche inosilicato fra i più "leggeri") sono *rocce sialiche* o a *chimismo acido*, o *ricche di silice*; sono relativamente "leggere" (bassa densità) e pertanto si trovano prevalentemente nelle porzioni superficiali della crosta; anche le rocce carbonatiche sono "leggere" e superficiali, ma sono caratterizzate da un chimismo basico;
- le masse in cui prevalgono silicati a più basso rapporto "SiO₄/metalli" (neso-soro-ciclosilicati e i più "pesanti" degli inosilicati) sono *rocce femiche* o a *chimismo basico* o *povere di silice*; sono relativamente pesanti (maggiore densità) e pertanto si trovano prevalentemente nelle porzioni profonde della crosta e nel mantello superiore.

SCHEDA 3.1 - Non solo silicati

I silicati sono composti dominanti della litosfera. Ma in piccole quantità sono presenti altre sostanze. Nella letteratura mineralogica esistono attualmente circa 2.000 tipi di minerali e altri se ne aggiungono alla media di una decina all'anno. Un numero così alto di specie rende inevitabile la necessità di una catalogazione sistematica. La classificazione cristallografica stabilisce che la specie minerale è definita come insieme di tutti gli individui minerali caratterizzati da un identico motivo strutturale e da una composizione chimica variabile entro limiti definiti, in genere ristretti, in equilibrio termodinamico in particolari condizioni effettivamente realizzate sulla Terra o nei corpi celesti accessibili all'uomo. La principale classificazione cristallografica è stata elaborata dal tedesco H. STRUNZ nel 1938 (aggiornata nel 1970 con la *Mineralogische Tabellen* - Lipsia) che propone nove classi che riportiamo con alcuni esempi tra i minerali più noti.

I - ELEMENTI. Si presentano spesso come elementi nativi (**scheda 1.4**). Abbiamo già avuto modo di citare il *diamante* e la *grafite* (**figg. 1.7 e 1.8**). Si possono anche ricordare il *rame* (sotto forma di cristalli cubici o ottaedrici di colore rossastro), l'*oro* (rarissimi cristalli in granuli o pagliuzze, spesso diffusi in una matrice di quarzo), lo *zolfo* (in cristalli piramidali o come impregnazioni e/o incrostazioni da giallo a nero),....

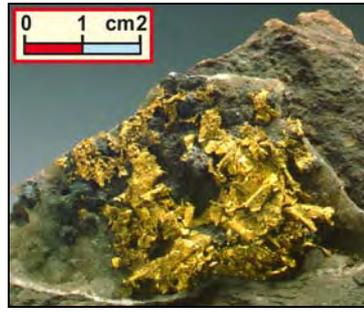
II - SOLFURI. Sono composti dello zolfo, fra i quali merita citare la *calcopirite* (CuFeS₂) da cui si estrae il rame, la *galena* (PbS) il principale minerale per l'estrazione del piombo, la *pirite* (FeS₂) utile per la produzione industriale dell'acido solforico,....

III - ALOGENIDI. Il più noto è il comune sale da cucina (salgemma, NaCl; di cui si è ampiamente discusso nel precedente capitolo). Altri esempi sono la *fluorite* (CaF₂) utile per la produzione dell'acido fluoridrico e per l'industria ottica, la *silvite* (KCl) importante per la produzione di fertilizzanti,....

IV - OSSIDI E IDROSSIDI. Gruppo costituito da numerosi minerali fra i quali la *cuprite* (Cu₂O) minerale industriale del rame e talvolta tagliata come gemma, la *magnetite* e l'*ematite* (Fe₃O₄) importante per l'estrazione del ferro, il *corindone* (Al₂O₃) gemma di pregio, l'*opale* (SiO₂·nH₂O) una delle pietre preziose di maggior valore, la *bauxite* (Al₂O₃·nH₂O) utilizzato per l'estrazione metallurgica dell'alluminio, la *limonite* (Fe₂O₃·nH₂O),.... Anche il quarzo (SiO₂) è considerato un ossido, seppure meglio inseribile nella famiglia dei tetrasilicati.



Rame



Oro



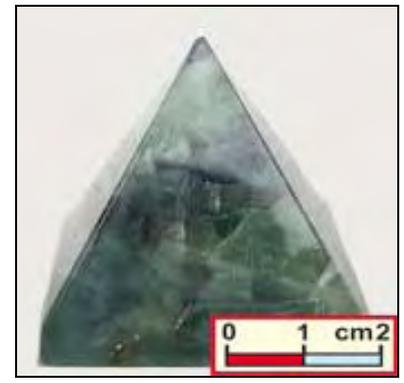
Zolfo



Pirite



Salgemma



Fluorite

V - NITRATI, CARBONATI, BORATI. Dopo il gruppo dei silicati è il più numeroso. Fra essi citiamo la *magnesite* ($MgCO_3$) fondamentale per l'estrazione del magnesio, la *siderite* ($FeCO_3$) utile per l'estrazione del ferro, la *calcite* e l'*aragonite* ($CaCO_3$) il comune carbonato di calcio, la *dolomite* ($CaMgC_2O_6$) caratteristica delle rocce delle Alpi Dolomitiche, la *malachite*,... a cui si possono ancora aggiungere altri esempi di borati come la *borace* e la *colemanite*.

VI - SOLFATI. Fra i più noti citiamo l'*anidrite* (produzione di acido solforico, nell'industria cartaria e come pietra ornamentale per l'architettura di interni ed il *gesso* (materiale che si forma in ambienti evaporitici). Di questo gruppo fanno parte altri minerali più rari come cromati, molibdati e wolframati.

VII - FOSFATI, ARSENIATI, VANADATI. Sono minerali spesso considerati come gemme e/o per collezioni, fra le quali ricordiamo l'*apatite* ed il *turchese* (fosfati), la *mimetite* (arseniato), la *tirolite* (arseniato),...

VIII - SILICATI. È il gruppo più importante, suddiviso in diverse famiglie, come ampiamente illustrato in questo capitolo.

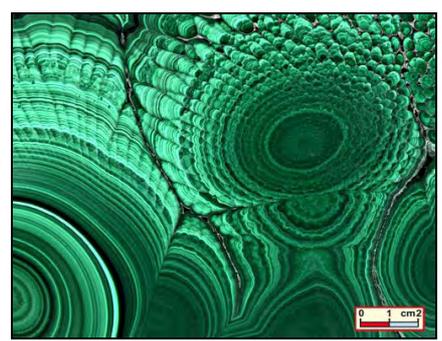
IX - SOSTANZE ORGANICHE. Nel campo mineralogico sono poco importanti, fra i quali si possono ricordare la *whewellite* e l'*ambra*.



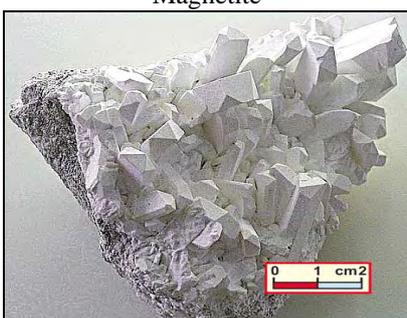
Magnetite



Calcite



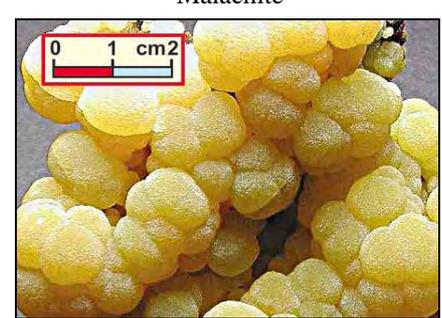
Malachite



Borace



Gesso



Mimetite

SCHEDA 3.2 - L'amianto

L'amianto (o asbesto) è un pirosseno relativamente comune in Natura. È un insieme di minerali a forma di microfibre. Grazie soprattutto alle sue capacità di isolante termico, fu utilizzato in passato (in particolar modo negli anni '80) come materiale per indumenti ed oggetti ignifughi, misto a cemento per l'isolamento degli edifici (il famoso **Eternit**), navi, treni e auto.



Fibre di amianto al microscopio.

Le fibre di asbesto sono molto più sottili di un capello. La loro lunghezza può arrivare a 50 μm (0,05 mm) con un diametro di 0,5 μm (0,0005 mm). Fibre di tali dimensioni possono giungere sino agli alveoli polmonari. Il materiale depositato nelle vie respiratorie può indurre un'inflammatione cronica detta **asbestosi**. Il sistema immunitario riconosce il corpo estraneo (la fibra) ed inizia ad attaccarla, ma senza successo. Questo comporta la cronicizzazione del processo, ovvero l'instaurarsi di un equilibrio di fenomeni di distruzione (dovuta dallo stesso sistema immunitario, stimolato dall'agente estraneo) e riparazione tissutale. Tale processo causa la perdita del tessuto nativo polmonare elastico, che viene sostituito da un ben più rigido tessuto fibroso, con conseguente perdita di capacità respiratoria e nascita di sindromi respiratorie.

Altra patologia, ben più grave e spesso conseguente alla prima, è il **mesotelioma**. Si tratta di una forma di tumore molto aggressiva che arriva a coinvolgere anche le pleure che rivestono i

polmoni. La causa è da attribuirsi alla capacità delle fibre di asbesto di comportarsi come potenti attivatori di recettori della crescita cellulare.

Dal 1992 in Italia è stato vietato l'uso di amianto (così come in molti paesi). Attualmente si opera per eliminare o mettere in sicurezza il materiale ancora presente. Ma ancora oggi il pericolo di trovarsi un tetto in eternit sulla testa è ben presente. È bene quindi controllare ed accertarsi dell'assenza o messa in sicurezza degli ambienti in cui viviamo.

SCHEDA 3.3 - Esempi di diagrammi di stato

I passaggi di stato solido-liquido-gas dipendono non solo dalla temperatura, ma anche dalla pressione; in linea di massima all'aumentare di questa aumenta la temperatura per il passaggio da uno stato ad un altro più disordinato. Ciò spiega il motivo per cui in alta montagna, dove la pressione dell'aria è inferiore, l'acqua entra in ebollizione ad una temperatura più bassa rispetto a quanto accade in pianura. Inoltre un corpo, costituito da una data sostanza, e quindi con una data massa, occupa meno volume allo stato solido che allo stato liquido; la densità del primo è maggiore del secondo: un pezzo di ferro solido affonda nel ferro fuso. A questa regola fa eccezione l'acqua, dato che su di essa il ghiaccio galleggia invece di affondare come succede per le altre sostanze.

Tali aspetti sono ben spiegati dai diagrammi di stato. Se essi sono rappresentati sulla base dei valori determinati sperimentalmente in laboratorio per quasi tutte le sostanze, ivi comprese quelle che compongono il dominio minerale. Riportiamo tre esempi fra i più semplici, con l'obiettivo di ribadire l'importanza delle condizioni ambientali (soprattutto pressione e temperatura) nel determinare le diverse fasi di una sostanza.



Cristallo di diopside

DIAGRAMMA P/T DEL DIOPSIDE. Il diopside è un pirosseno (inosilicato) con formula chimica $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. È un minerale che, allo stato idiomorfo, si presenta con cristalli prismatici a sezione quasi quadrata o ottagonale, spesso di colore verde chiaro, azzurro, biancastro, giallastro o brucicco (densità $3,2 \div 3,3 \text{ kg/dm}^3$). Il diagramma di stato della diopside è rappresentato in **fig. 3.15**. Si può notare che non viene rappresentato il campo della fase gassosa. La ragione è l'impossibilità, in laboratorio, di sperimentare temperature così elevate da riuscire a provocare il passaggio liquido - gas. La temperatura di fusione di questo silicato a pressione standard (1 atmosfera) è pari $1.391,5 \text{ }^\circ\text{C}$. All'aumentare della pressione aumenta la temperatura di fusione, tanto che la curva di equilibrio solido - liquido ha una inclinazione inferiore a 90 gradi.

DIAGRAMMA P/T DEL SILICATO DI ALLUMINIO. Il silicato di alluminio ha formula chimica Al_2SiO_5 . È un nesosilicato che, a seconda della disposizione che assumono nello spazio i tetraedri

e gli atomi metallici nel reticolo cristallino, può presentarsi in tre forme distinte: *cianite* (cristalli tabulari allungati con densità $3,7 \text{ kg/dm}^3$), *andalusite* (cristalli prismatici tozzi a sezione quadrata; $3,1 \text{ kg/dm}^3$) e *sillimanite* (cristalli aciculari, senza terminazioni distinte; $3,2 \text{ kg/dm}^3$). Sono tre minerali distinti, pur se costituiti dallo stesso composto. È un caso di polimorfismo simile a quello diamante/grafite (fisicamente molto diversi tra loro seppure entrambi costituiti unicamente da carbonio). Lo stesso insieme di atomi di silicio, ossigeno ed alluminio si organizza nello spazio a costituire tre diversi reticoli cristallini; sono nesosilicati con uguale composizione chimica, ma con caratteristiche fisiche diverse.

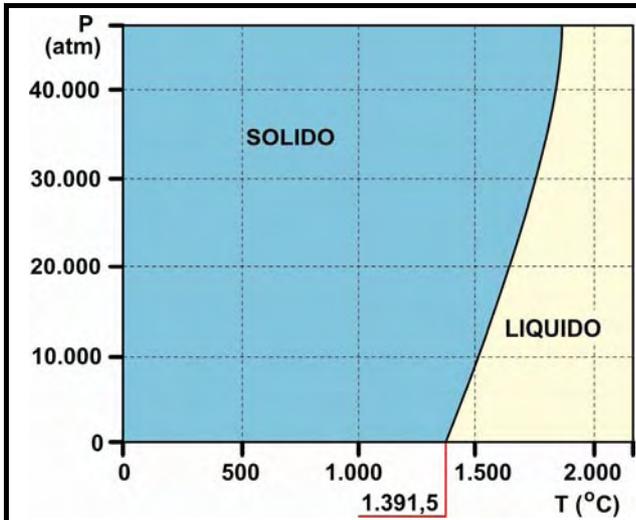


Fig. 3.15 - Diagramma di stato pressione/temperatura del diopside.

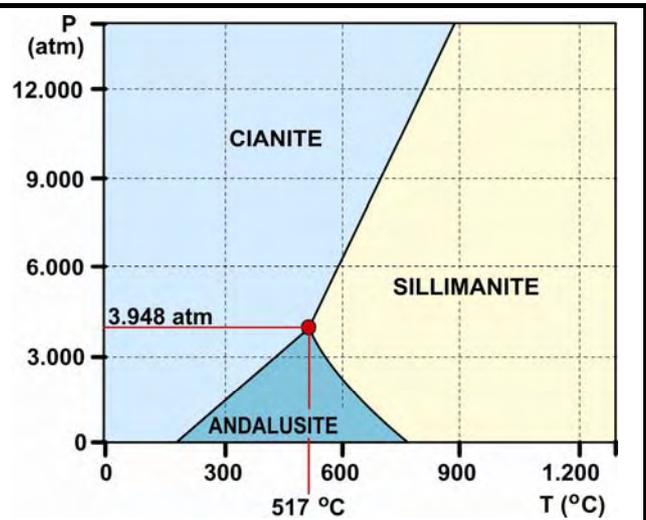


Fig. 3.16 - Diagramma di stato pressione/temperatura del silicato di alluminio (Al_2SiO_5).

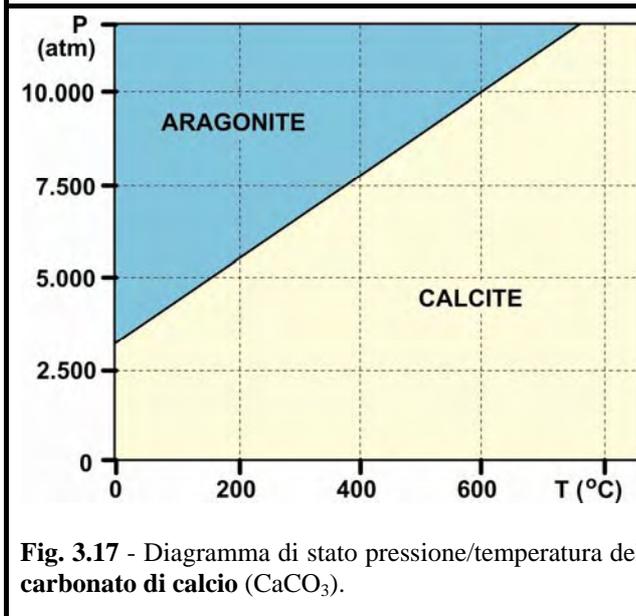


Fig. 3.17 - Diagramma di stato pressione/temperatura del carbonato di calcio (CaCO_3).

La fig. 3.16 illustra il diagramma di stato del silicato di alluminio. Non sono rappresentate le fasi liquido (la fusione della sillimanite è un processo complicato che avviene, a partire da temperature superiori a $1.500 \text{ }^\circ\text{C}$, in momenti diversi e con prodotti intermedi) e gassoso (il passaggio allo stato di gas richiederebbe temperature troppo elevate, non riscontrabili in natura e non riproducibili in laboratorio). Le linee che rappresentano le curve di equilibrio delimitano le condizioni di temperatura e di pressione entro le quali possono esistere le diverse fasi cianite, andalusite e sillimanite. Per esempio a 2.000 atm di pressione, l'andalusite può esistere con temperature comprese tra 350 e $650 \text{ }^\circ\text{C}$. A $400 \text{ }^\circ\text{C}$ la cianite può esistere a pressioni superiori a 2.500 atm . Se la pressione è di poco inferiore a 1.000 volte la pressione dell'aria il silicato di alluminio allo stato fuso, con il diminuire della temperatura, solidifica nella forma sillimanite, ma se la temperatura scende sotto i $700 \text{ }^\circ\text{C}$, gli atomi, pur rimanendo nello stato solido, cambiano leggermente di posizione per formare un nuovo reticolo, quello della fase

andalusite. A temperature inferiori a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ si ha un ulteriore cambiamento e il reticolo cristallino si riorganizza fino a diventare quello corrispondente alla cianite. Una migliore interpretazione del diagramma può essere data con un altro esempio; supponiamo una temperatura costante di $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e immaginiamo un aumento graduale della pressione (fig. 3.16). Fino a circa 2.170 atm permane la fase andalusite; successivamente si ha un adeguamento alle nuove condizioni di pressione con il passaggio alla fase sillimanite. Il cambiamento di fase sillimanite - cianite si ha per pressioni superiori a 5.000 atm , come conseguenza di una ulteriore riorganizzazione del reticolo cristallino in una disposizione più compatta quale risposta a pressioni molto elevate che costringono gli atomi in posizioni più ravvicinate (infatti la densità della cianite è più elevata rispetto a quelle delle altre fasi). In condizioni normali (pressione pari a 1 atm e temperatura molto inferiore a $100 \text{ }^\circ\text{C}$) la fase stabile è quella della cianite (situazione rappresentata da un ipotetico punto vicino all'origine degli assi della fig. 3.16). Nelle stesse condizioni P/T gli altri due minerali dovrebbero trovarsi in condizioni instabili dato che i loro campi nel diagramma di stato sono definiti da valori di pressione e di temperatura decisamente superiori. In condizioni normali minerali come sillimanite e andalusite sono destinati, in tempi molto lunghi, a trasformarsi in cianite.

IL CASO CALCITE - ARAGONITE. Il carbonato di calcio è una sostanza composta che ha formula CaCO_3 . Gli atomi che lo costituiscono sono distribuiti in un reticolo cristallino dove l'ossigeno si dispone in un impacchettamento compatto di sfere, mentre gli spazi sono occupati da atomi di carbonio e di calcio. Questa struttura cristallina può assumere due forme leggermente diverse originando due fasi solide della stessa sostanza. Si tratta di un altro caso di poli-

morfismo; i due minerali sono la *calcite* (che ha densità $2,7 \text{ kg/dm}^3$) e l'*aragonite* (con densità di quasi 3 kg/dm^3). L'*aragonite*, in ragione della sua maggiore densità dovrebbe essere caratterizzata da un reticolo cristallino più compatto, con gli atomi fra loro leggermente più ravvicinati; questo minerale quindi dovrebbe trovarsi in condizioni stabili a maggiori pressioni rispetto alla *calcite*. Inoltre al crescere della temperatura, in conseguenza dell'aumento dell'energia cinetica degli atomi che tendono così ad allontanarsi reciprocamente, dovrebbe essere favorita la fase *calcite* sull'*aragonite*. Queste supposizioni sono confermate dal diagramma di stato rappresentato in **fig. 3.17**, dove la curva di equilibrio *calcite/aragonite* assume un andamento concorde con una correlazione positiva fra temperatura e pressione. Pertanto, in condizioni normali, la fase stabile è quella della *calcite*; ciò significa che in una soluzione acquosa di carbonato di calcio in cui il soluto sia in concentrazione superiore a quella massima di saturazione, si formerà un precipitato cristallizzato nella fase stabile del CaCO_3 in quelle condizioni: la *calcite*.



Cristallo di cianite

SCHEDA 3.4 - Proprietà fisiche dei minerali

La forma esterna e la simmetria dei cristalli dipendono dai legami e dalle posizioni degli atomi nei reticoli cristallini che determinano inoltre anche importanti proprietà fisiche dei minerali.

DUREZZA. Si può facilmente scalfire un cristallo di *calcite* (CaCO_3) con un chiodo, ma non un cristallo di *quarzo* che è quindi più "duro". La *durezza di scalfittura* è la resistenza opposta dal cristallo al tentativo di deformare la sua superficie o la resistenza che esso oppone ad un'azione esterna. Federico MOHS (1773 - 1839) propose una scala di durezza di 10 gradi dove il minerale rappresenta un grado che scalfisce quello che precede ed è scalfito dal successivo:

1. **talco** (fillosilicato)
2. **gesso** (un solfato di formula $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
3. **calcite** (CaCO_3)
4. **fluorite** (CaF_2)
5. **apatite** (minerale di formula complessa con Ca, O, F, H e P)
6. **feldspato** (tettosilicato)
7. **quarzo** (tettosilicato)
8. **topazio** (nesosilicato)
9. **corindone** (Al_2O_3)
10. **diamante** (il minerale più duro)

I minerali di durezza 1 si possono rigare con l'unghia e sono untuosi al tatto. Un filo di rame riga quelli con durezza fino a 3 e un chiodo quelli fino a 5. Con una lima si può graffiare anche il *quarzo*; con lo stesso attrezzo non si possono rigare i minerali compresi fra 8 e 10, ma strappare loro delle scintille.

SFALDATURA. È la possibilità dei minerali di esseri divisi secondo piani caratteristici corrispondenti a direzioni di minima coesione. Un colpo di martello o la pressione della lama di un coltello permettono, in certi casi, di separare lamine da alcuni cristalli. Alcuni minerali possono sfaldarsi secondo direzioni diverse; il *salgemma* (NaCl) e la *galena* (PbS) parallelamente alle facce dei cubi (le figure solide alle quali si richiamano le forme dei cristalli), la *fluorite* secondo le facce di un ottaedro, la *calcite* secondo quelle di un romboedro. Ma il caso più rappresentativo è dato dalle *miche*; questi fillosilicati sono caratterizzati da una struttura cristallina costituita da piani di tetraedri SiO_4 a strati paralleli alternati a strati di atomi metallici che fanno da ponte fra i primi. Essi si presentano con una serie di "lamelle" sovrapposte, più o meno facilmente separabili singolarmente o a "fasci", dato che le forze di legame, dovute agli atomi metallici fra gli strati stessi, sono più deboli di quelle che legano fra loro i tetraedri con la compartecipazione dei loro vertici. Le miche quindi si sfaldano facilmente lungo quei piani, mentre lungo altre direzioni la sfaldatura è imperfetta o addirittura impossibile.

FRATTURA ED ALTRE PROPRIETÀ MECCANICHE. Numerosi minerali, come il *quarzo* o l'*opale* non si sfaldano, ma si spezzano irregolarmente. A seconda dell'aspetto delle superfici di frattura si distinguono fratture piane, disuguali, concoidi, ruvide,... I metalli e i minerali tenaci, per esempio, hanno una frattura ruvida. Questa proprietà fisica può essere utilizzata come criterio di determinazione dei cristalli. Molti minerali (*pirite*, *quarzo*, *opale*) si scheggiano sotto il martello scricchiolando; essi vengono detti **fragili**. I cristalli **teneri** invece vanno in polvere senza produrre schegge. È possibile laminare i minerali **malleabili** (per esempio i metalli allo stato elementare). Una sottile lamina di

mica può essere facilmente piegata con le dita; subito dopo essa riprende la forma iniziale grazie alla sua **elasticità**. Altri come il gesso e l'antimonite si possono piegare restando deformati definitivamente grazie alla loro **flessibilità**.

COLORE ED ALTRE PROPRIETÀ OTTICHE. Il **colore** è una delle proprietà più appariscenti dei minerali, ma anche una delle più aleatorie, in quanto dipende da numerosi fattori, quali per esempio il contenuto di impurità. Non dovrebbe quindi essere utilizzato per l'identificazione, se non come elemento aggiuntivo. La **lucentezza** è un criterio più utile; essa può essere **metallica** (minerali opachi ma con forte potere riflettente) e **non metallica** (o **submetallica** se risulta difficile la scelta fra le due precedenti categorie). Nel caso di minerali a lucentezza non metallica, si possono distinguere categorie diverse: **lucentezza adamantina** (come il diamante), **lucentezza vitrea** (o ialina), **lucentezza grassa**, **lucentezza opaca** (con debolissimo potere riflettente). La **trasparenza** di un minerale è una qualità che varia gradualmente; un minerale attraverso il quale si può facilmente leggere si dice trasparente (come molti cristalli incolori tipo salgemma e topazio).

Oltre a quelle citate vi sono diverse altre proprietà fisiche che meriterebbero di essere approfondite come l'**indice di rifrazione** (il più importante per la identificazione dei minerali), la **luminescenza** (capacità di emettere, in particolari condizioni, onde luminose), la **conducibilità termica**, il **magnetismo**, ecc... Si tratta comunque di argomenti molto specifici per i quali si rimanda ai testi di mineralogia.

SCHEDA 3.4 - Le risorse minerarie

Il regno minerale è un rifornitore (apparentemente) inesauribile di materie prime necessarie alle attività industriali. Molte sostanze, che si trovano sotto forma di minerali nelle rocce, vengono utilizzate come materie prime per la produzione e la lavorazione di materiali diversi. Forniamo un breve panorama di quelle principali.

I **carboni fossili** comprendono l'*antracite* e la *litantrace* di cui i maggiori giacimenti si trovano in Russia, negli Stati Uniti d'America, in Cina, in Gran Bretagna e nell'Europa centrale ed orientale. La *lignite* è abbondante in Europa centrale ed orientale. Sono combustibili il cui fabbisogno era diminuito negli ultimi decenni, grazie alla diffusione di fonti energetiche diverse; invece recentemente è aumentato lo sfruttamento di tale risorsa, sia per la crescita della domanda energetica, sia per la diminuzione della disponibilità di petrolio. La *torba* (presente in Europa settentrionale e, in minor misura, in Italia) ha scarso valore come combustibile ed è frequentemente utilizzata come materiale correttivo per la preparazione di terreni agricoli. Il *petrolio* è il più importante combustibile fossile. I principali produttori sono i Paesi arabi, Gli Stati Uniti d'America e la Russia. Dopo la crisi degli anni '70, quando si ipotizzava erroneamente un esaurimento in tempi brevi di tale risorsa, i consumi di petrolio sono ulteriormente cresciuti. In tempi molto più recenti invece si è compreso che, non solo il petrolio, ma più o meno tutti i combustibili fossili costituiscono una risorsa energetica eccessivamente sfruttata e destinata a ridursi in modo significativo.

I principali giacimenti sfruttabili per l'estrazione del **ferro** (per centinaia di milioni di tonnellate l'anno) sono gli Stati Uniti d'America, la Russia, la Cina, la Francia,... ed anche l'Italia (circa 10 milioni di tonnellate). Negli stessi Paesi si trovano pure i più importanti giacimenti per l'estrazione del **rame** (milioni di tonnellate l'anno). La produzione mondiale di **stagno** è di quasi 200.000 tonnellate (Malaysia, Bolivia, Cina, Indonesia, Nigeria,...).

Gli altri metalli vengono estratti in minori quantità, sia perché meno abbondanti nella litosfera, sia per i minori fabbisogni in termini quantitativi, anche se talora indispensabili per determinate attività industriali. Fra essi citiamo lo **zinco**, con una produzione di pochi milioni di tonnellate (USA, Canada, Russia, Australia, Perù, Messico, Giappone,...), l'**alluminio**, con una produzione quantitativamente simile al precedente metallo (di cui la metà negli USA) e la **zolfo**, relativamente abbondante anche in Italia, primo Paese produttore nel Mondo fino alla fine degli anni '60 con 200.000 tonnellate all'anno (oggi diminuito fino a poche decine di migliaia).

I metalli di più elevato valore economico sono il **mercurio** (Italia, Spagna, USA, Messico, Giappone,...), l'**argento** (Messico, USA, Perù, Canada, Germania ed in minor misura Italia) e l'**oro** (Sudafrica, Canada, USA, Australia, Ghana, Rhodesia, Colombia,...).

L'**uranio** è un metallo radioattivo utilizzato per fini bellici (bombe atomiche) e per la produzione di energia (centrali nucleari). I principali giacimenti si trovano nel Madagascar, nel Giappone, in Cina, in Cecoslovacchia, in Inghilterra, in Scandinavia, in Russia,... Di un certo interesse sono quelli esistenti nelle Alpi marittime tra Savona ed il confine francese e nel litoraneo tirrenico laziale