

Fig. 1 - Cristalli di pirite dell'isola d'Elba ad abito cubico e pentagonododecaedrico. (foto P. Ferrieri)

MIRELLA BONDI - ROMANO MEZZETTI (*)

Imperfezioni di composizione chimica nei minerali

Per consuetudine al nome di un minerale si associa una formula con la quale si indicano i rapporti stechiometrici degli elementi chimici che entrano a costituire il minerale stesso. Basta però esaminare le analisi chimiche, riportate in un qualsiasi manuale di Mineralogia sistematica, per constatare che campioni diversi di una stessa specie minerale possono mostrare variazioni, anche sensibili, dei costituenti essenziali e che spesso compaiono anche elementi non

(*) Istituto e Museo di Mineralogia dell'Università di Bologna.

indicati nella formula (Tab. 1-2-3). Per questa ragione è logico chiedersi se il nome di un minerale si riferisca ad un composto rigorosamente definito da un punto di vista chimico, o se invece questo nome non debba essere associato piuttosto a qualche altro carattere che compaia con maggiore costanza.

Una risposta sbrigativa ma nello stesso tempo sufficientemente esatta, potrebbe essere data affermando che, nella stragrande maggioranza dei casi, il nome va riferito ad un ordinamento strutturale ben preciso, che rimane immutato anche per eventuali varia-

TABELLA 1

	1	2	3	4
Fe	47,10	45,20	33,32	46,51
Ni	—	—	0,19	—
Co	—	1,25	13,90	—
S	52,97	53,30	52,45	53,26
SiO ₂	—	0,03	—	0,59
	100,07	99,78	99,86	100,36

- 1 = Pirite, miniera di Casale, Grosseto.
 2 = Pirite, Franklin, New Jersey, U.S.A.
 3 = Pirite cobaltifera, Gladhammar, Svezia.
 4 = Pirite, miniera di Central City, Gilpin Co., Colorado.

TABELLA 2

	1	2	3	4
Zn	66,83	65,30	58,30	50,65
Fe	0,04	1,82	7,15	14,25
Cd	—	—	0,55	—
Mn	—	—	0,09	—
S	32,52	32,56	32,27	32,54
H ₂ O	0,05	—	—	—
Residuo } insolub. }	0,04	0,32	0,24	1,85
	99,48	100,00	98,60	99,29

- 1 = Blenda, miniera di Aionai, Kosaka, Akita, Giappone.
 2 = Blenda, Hozawa, Yamagata Prefecture.
 3 = Blenda, miniera di Highland-Bell, Beavertown, Colombia britannica.
 4 = Blenda (marmatite), Asio, Totigi Prefecture.

TABELLA 3

	1	2
SiO ₂	99,78	95,1
TiO ₂	0,02	0,28
Al ₂ O ₃	—	2,70
Fe ₂ O ₃	0,07	0,25
FeO	0,04	—
MgO	0,09	0,03
CaO	—	0,2
Na ₂ O	—	0,67
K ₂ O	—	0,75
	100,00	99,98

- 1 = Quarzo di una leptinite granatifera, Pallavaram, Madras.
 2 = Tridimite in una trachite, Lyttleton, Nuova Zelanda.

zioni più o meno importanti della composizione chimica. Questa risposta, essenziale e concisa, necessita ovviamente di chiarimenti, spiegazioni ed esemplificazioni per non rimanere piuttosto ermetica, come in genere avviene per tutte le definizioni che in qualche modo usano un linguaggio eccessivamente tecnico.

Prima di tutto è opportuno precisare che le sostanze minerali sono, nella quasi totalità, inorganiche e allo stato solido. Inoltre ciascuna di esse è generalmente caratterizzata da una struttura cristallina: cioè i singoli costituenti chimici sono disposti nel corpo minerale secondo uno schema ben definito, in un ordine geometrico ad alto grado di perfezione, che si chiama struttura (1).

Questa precisazione ci fa intravedere come il nome di un minerale indichi un ben preciso modo di aggregarsi dei singoli componenti per costituire un ordinamento in cui ognuno di essi ha un ruolo specifico.

Per vedere come la variabilità di composizione chimica possa rimanere in accordo con la costanza del motivo strutturale, vediamo ora l'esempio della pirite (FeS₂) il cui schema di struttura è riportato in figura 3 a.

Da un punto di vista puramente geometrico, possiamo notare che i centri di equilibrio degli ioni Fe²⁺ sono disposti in modo da individuare i vertici e il centro delle facce di una forma cubica; lo zolfo invece forma doppietti [S₂]²⁻, con il centro del loro interasse posto esattamente nel punto mediano di ogni spigolo e nel centro della forma cubica. Pertanto ogni ione ferro risulta come racchiuso da una specie di involucro costituito da sei ioni zolfo, si trova cioè in coordinazione sei (Fig. 3 b). Nella realtà delle cose i singoli ioni oscillano, attorno alle posizioni ideali rappresentate nel modello strutturale, in virtù di una certa quantità di energia libera di cui dispone il sistema, energia che in genere sarà tanto più elevata quanto maggiore è la temperatura a cui si trova la struttura cristallina. Ciò equivale a dire

(1) Le strutture cristalline sono costituite da particelle (che possono essere ioni semplici o complessi, atomi o molecole), ordinate in un omogeneo reale; sono cioè distribuite secondo distanze fisse (= periodo) per ogni direzione dello spazio.

Fig. 2 - Cristalli di blenda dell'isola d'Elba. (foto P. Ferrieri)

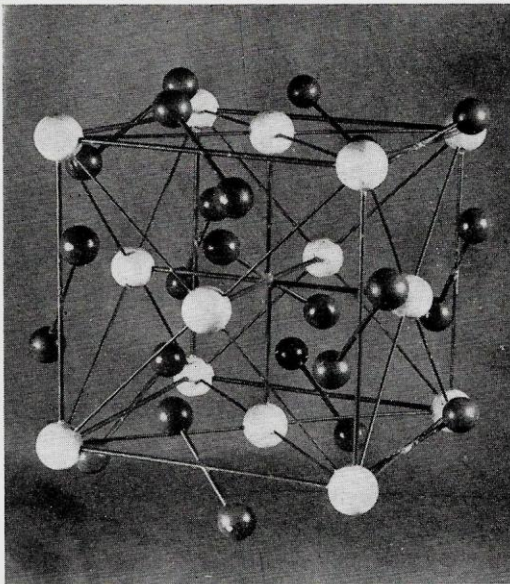
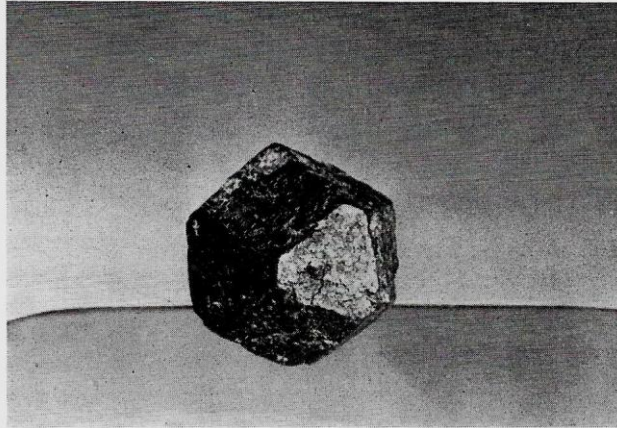


Fig. 3 a - Modello strutturale della pirite. Le sfere bianche indicano le posizioni reticolari degli ioni Fe^{2+} ; le coppie di sfere scure rappresentano i doppietti $[S_2]^{2-}$. Le dimensioni delle sfere non sono proporzionali a quelle reali degli ioni; sono invece rispettati i rapporti delle distanze fra i centri di equilibrio delle particelle. (foto P. Ferrieri)

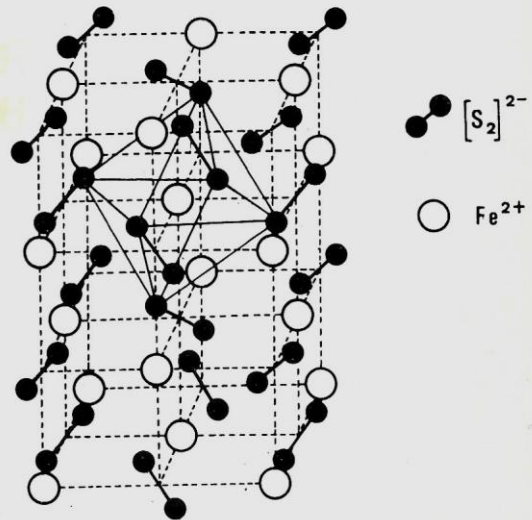


Fig. 3 b - Coordinazione 6 degli ioni S^{2-} attorno al Fe^{2+} (coordinazione ottaedrica) nel motivo strutturale della pirite.

che con l'aumentare della temperatura, nel motivo strutturale le distanze reciproche dei singoli ioni divengono via via definite in modo meno rigoroso, pur conservandosi l'ordine delle posizioni.

Il massimo di energia libera di una sostanza cristallina si ha quando le condizioni chimico-fisiche consentono la distruzione dell'assetto strutturale (fusione o soluzione), oppure consentono di assumere un altro

ordinamento cristallino (trasformazione di fase o polimorfismo). Al limite potremmo affermare che una determinata struttura cristallina risponde, alle variazioni termodinamiche, realizzandosi in modo molto rigoroso se l'energia libera è molto limitata e in modo più approssimativo se l'energia libera è in quantità più elevata.

Nel caso della pirite, un simile stato di cose consente che alcune delle posizioni ri-

servate al ferro ed allo zolfo possano essere occupate da ioni di specie diversa. Si manifesta così il fenomeno della sostituibilità degli elementi, che è del tutto generale in natura, e che in linea di massima è tanto più sensibile quanto più alta è l'energia libera della struttura.

La tab. 1 ci dimostra, sulla base di analisi chimiche, che nelle pirite sono presenti quantità variabili di nichel e/o cobalto che sostituiscono il ferro; sono state poi dosate anche piccole quantità di selenio e arsenico, che entrano nella struttura come sostituenti dello zolfo. Si è però constatato che la sostituibilità del ferro è maggiore di quella dello zolfo.

Una spiegazione può essere ricercata nel fatto che il nichel e il cobalto, essendo in grado di formare solfuri le cui strutture sono molto simili a quelle della pirite, si adattano facilmente all'ordinamento cristallino di quest'ultima. Il selenio e l'arsenico «preferiscono» invece una geometria reticolare diversa e infatti i loro composti con il ferro hanno caratteri strutturali diversi da quelli della pirite. Bisogna inoltre tenere presente che mentre i raggi ionici di Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} sono quasi uguali, quelli di S^{2-} , As^{2-} , Se^{2-} differiscono sensibilmente fra di loro. L'esempio ora considerato fa intravedere che il fenomeno della sostituibilità (= vicarianza) degli elementi chimici nelle strutture avviene secondo regole piuttosto rigide; vari sono poi i fattori che lo influenzano.

Senza alcuna pretesa di trattare esaurientemente il problema, ci sembra opportuno accennare all'importanza dei fattori termodinamici ricorrendo ancora ad un esempio. Nella Tab. 2 le composizioni chimiche riportate, indicano chiaramente che nelle blende (ZnS) rimane pressoché costante la quantità di S^{2-} , si hanno contenuti variabili in Zn^{2+} ed Fe^{2+} e sono presenti piccole percentuali di Cd^{2+} ed Mn^{2+} . Anche in questo caso, nelle posizioni reticolari (Fig. 4) proprie dello Zn^{2+} , possono trovare sistemazione Fe^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} mentre sono molto più scarse le sostituzioni dello S^{2-} .

Recenti indagini, condotte proprio sulle blende, hanno dimostrato che l'entità della sostituzione del ferro allo zinco è una funzione della temperatura di formazione del

minerale. Le blende cioè che si formano a bassa temperatura contengono solo piccole quantità di Fe^{2+} ; all'aumentare della temperatura di formazione, tali quantità aumentano fino a raggiungere un massimo di circa il 25%. Risulta quindi ovvia la grandissima influenza della temperatura in certi fenomeni di vicarianza e cercheremo di vedere ora attraverso quali meccanismi può manifestarsi.

Rifacendoci a quanto detto in precedenza, a proposito dei moti vibrazionali nelle strutture cristalline, possiamo immaginare che nel caso specifico di una blenda, formata ad alta temperatura, le ampie oscillazioni dei singoli ioni favoriscano l'entrata, in alcuni degli «alloggiamenti» che dovrebbero essere propri dello Zn^{2+} , di ioni di specie diversa; in primo luogo Fe^{2+} e in misura molto subordinata Cd^{2+} , Mn^{2+} ecc. All'abbassarsi della temperatura di formazione, tale sostituzione diviene sempre più limitata, tanto da essere quasi nulla alla minima temperatura di formazione della blenda. In altri termini si può dire che una blenda formata a bassa temperatura ha una struttura geometricamente meglio definita e l'ingresso di ioni di dimensioni diverse da quelle richieste sarà meno facile.

Gli studi sperimentali ci permettono di affermare che, in linea generale, all'aumentare della temperatura di formazione diminuisce, da parte della struttura cristallina che si sta organizzando, la capacità di cernita; pertanto aumentano le possibilità di vicarianza sia per quanto riguarda il numero di specie vicarianti sia per la quantità delle sostituzioni.

Alla luce di queste considerazioni è facile comprendere che il composto minerale rigorosamente puro è da considerare quasi utopistico, soprattutto se si tiene conto del fatto che il fenomeno della vicarianza è solo una, anche se la principale, delle numerose cause di variazione di composizione.

Per illustrare un'altra possibile modalità di introduzione nelle strutture di elementi chimici non essenziali per la formazione di un composto minerale, si possono considerare le tre principali modificazioni strutturali del composto naturale SiO_2 , note con i nomi di quarzo, tridimite e cristobalite. L'assetto cristallino del quarzo si realizza solo

al disotto di 867° C, quello della tridimite fra 867° C e 1470° C, quello della cristobalite oltre i 1470° C. I costituenti chimici essenziali, in tutte e tre le fasi, sono Si e O nel rapporto stechiometrico di 1:2. Mentre però analisi chimiche di cristalli di quarzo rivelano quantità di altri elementi pressoché trascurabili, nella tridimite e nella cristobalite è sempre riscontrabile la presenza di Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Al³⁺ in quantità complessive dell'ordine di qualche unità per cento (Tab. 3).

Gli studi effettuati fanno ritenere che la diversità di composizione chimica siano in strettissima relazione con i diversi assetti strutturali dei tre minerali. Tridimite e cristobalite, pur avendo essenzialmente la stessa composizione chimica del quarzo, hanno un peso specifico inferiore e rivelano così di possedere una struttura meno compatta; ciò si realizza mantenendo pressoché costanti le distanze fra Si⁴⁺ ed O²⁻ contigui, ma variandone la disposizione in modo tale che si originano «spazi vuoti» di ben determinate dimensioni e distribuiti in modo omogeneo. È opportuno precisare che gli spazi vuoti sono presenti in qualsiasi struttura cristallina e quindi anche in quella del quarzo, ma nella tridimite e cristobalite le loro dimensioni sono maggiori e tali da permettere un facile alloggiamento in essi di ioni Na⁺, K⁺, Ca²⁺. Ciò avviene solo se contemporaneamente si ha la vicarianza di Al³⁺ ad Si⁴⁺, perché in tal modo si può mantenere la neutralità elettrostatica dell'edificio cristallino.

È facile capire che questo fenomeno è più complesso di quello descritto in precedenza per spiegare le variazioni di composizione della pirite e della blenda. In quei casi infatti, gli ioni vicarianti occupano posizioni essenziali per la definizione della geometria reticolare e, con le loro cariche equivalenti, sono in grado di mantenere la neutralità elettrostatica del reticolo, oltre a conservarne la periodicità di successione delle particelle. Nella tridimite e cristobalite invece, gli ioni Al³⁺, occupando posizioni proprie di Si⁴⁺, creano scompensi di cariche che debbono essere neutralizzati dalla concomitante introduzione, in posizioni aggiunte, di un uguale numero di ioni Na⁺ o K⁺, oppure da Ca²⁺ in ragione di uno ione ogni 2Al³⁺; viene quindi a crearsi una situazione cristallografica che non è più caratterizzata dalla

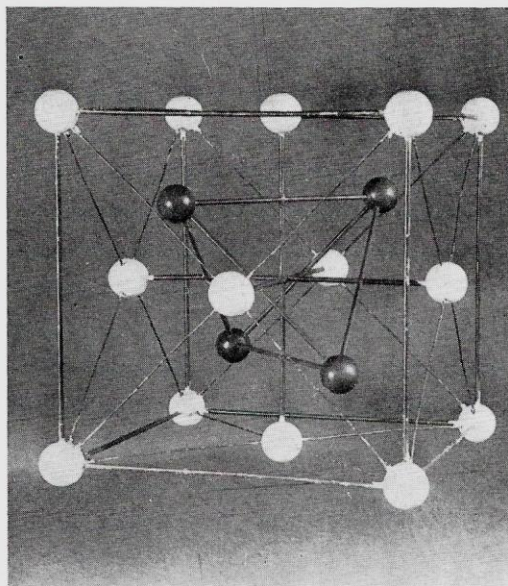


Fig. 4 - Modello strutturale della blenda. Le sfere bianche indicano le posizioni reticolari degli ioni Zn²⁺; le sfere scure quelle degli ioni S²⁻. (foto P. Ferrieri)

rigorosa successione periodica delle particelle poiché interviene l'occupazione non sistematica di un numero limitato di spazi vuoti.

I minerali presi in considerazione, scelti opportunamente fra quelli che ci sono sembrati più esplicativi, si prestano ad illustrare, oltre ai meccanismi, anche le relazioni che esistono tra le varie cause di «impurezze». Infatti nella tridimite e cristobalite la temperatura, condizionando il tipo di struttura, favorisce la dilatazione degli spazi vuoti, nei quali entrano poi solo ioni di determinate dimensioni; nella blenda l'aumento dei moti vibrazionali, conseguente all'aumento di temperatura, determina la sostituzione del ferro allo zinco; nella pirite infine, i fattori prevalenti sono il tipo di struttura e le dimensioni degli ioni.

Abbiamo visto come le varie cause possano concatenarsi anche in minerali dalla struttura così semplice come quelli ricordati; naturalmente negli edifici cristallini più complessi si moltiplicano le occasioni per rendere variabile la composizione del minerale che si sta formando.

L'introduzione nei reticoli cristallini di elementi chimici non indicati nella formula teorica, può dare luogo ad effetti macro-

scopici più o meno appariscenti come: variazioni di colore, dell'indice di rifrazione, del peso specifico ecc. È da notare però che gli effetti non sono sempre proporzionali alle quantità degli elementi «aggiunti» o sostituiti.

Rifacendoci ai minerali che abbiamo già considerato, possiamo ricordare che l'aumento di ioni «aggiunti» nella tridimite, ha come conseguenza una maggiore opacità dei cristalli; la blenda a bassi contenuti in ferro è trasparente e di colore giallo chiaro mentre diviene nera ed opaca all'aumentare del ferro; nella pirite, invece, le variazioni anche sensibili della composizione chimica hanno scarsissimo effetto sull'aspetto esteriore. Altri casi interessanti sono rappresentati dal rubino e dallo smeraldo. Il primo è una varietà di corindone che assume il colore rosso intenso a causa di quantità minime di cromo (parti per milione) presenti nel reticolo ad occupare forse le posizioni che sono proprie dell'alluminio; il secondo è una varietà di berillio che deve il suo colore verde a quantità di cromo ben maggiori (ad es. 0,20%) ospitate nei vuoti strutturali.

Non rientra nei nostri intendimenti giungere ad una spiegazione documentata della diversa intensità degli effetti legati alle «imperfezioni» di composizione chimica. Riteniamo perciò sufficiente affermare che, in linea di massima, la variazione delle caratteristiche macroscopiche è tanto più marcata quanto meno gli ioni vicarianti o «aggiunti» sono adatti alla posizione occupata. Infatti questi ioni provocano nel loro intorno disturbi dell'assetto reticolare che, nell'intero edificio cristallino, possono ad esempio modificare la capacità di trasmissione della luce e quindi dare variazioni di trasparenza o di colore.

Prima di concludere, ci sembra indispensabile un brevissimo accenno a quelle variazioni di composizione che sono da attribuire ad impurezze vere e proprie e che sono tanto comuni da costituire in pratica la norma. Le piccole quantità di SiO_2 e di residuo insolubile riportate nelle tabelle di

analisi 1 e 2, rappresentano appunto tali impurezze che erano inglobate nei cristalli sotto forma di composti. Le modalità di formazione dei minerali sono tali infatti che, quasi sempre, si ha l'accrescimento contemporaneo di più specie mineralogiche. Sarà quindi inevitabile che cristalli di minerali diversi vengano a contatto fra di loro in modo da formare associazioni di vario tipo. Potrà però avvenire che una delle specie formi cristalli che si accrescono più velocemente con conseguenti maggiori dimensioni finali; in tal caso sarà frequente il fenomeno dell'inglobamento di piccolissimi cristalli di specie diversa nel minerale e più rapido accrescimento o, in altri termini, la presenza di microscopiche inclusioni. Molto frequente è anche la deposizione di patine microcristalline sulle facce di cristalli più o meno sviluppati che hanno terminato il loro accrescimento. In tutti questi casi il risultato finale sarà generalmente un intorbidamento o una opacizzazione dei cristalli trasparenti, oppure una pigmentazione che talora potrà dare luogo a una natura come ad esempio negli alabastri.

Di particolare valore ed interesse per i collezionisti sono infine le inclusioni, entro cristalli trasparenti, di minerali formati in precedenza, come ad esempio le associazioni aciculari di rutilo entro il quarzo, o gli aggregati dendritici di rame entro la calcite.

Le possibilità che hanno i minerali di inglobare impurezze di vario tipo sono tali e tante che, come già detto, il cristallo assolutamente puro costituisce l'eccezione particolarmente apprezzata e ricercata.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- G. CAROBBI (1971) - *Trattato di mineralogia*, 3^a ed., USES, Firenze.
- S. CAVENAGO BIGNAMI (1959) - *Gemmologia*, Hoepli, Milano.
- J. D. DANA (1962) - *The system of Mineralogy*, vol. 3^a, 7^a ed., John Wiley and Sons, London-New York.
- W. A. DEER, R. A. HOWIE, J. ZUSSMAN (1962) - *Rock-forming minerals*, vol. 5^o, 1^a ed., Longmans.
- P. GALLITELLI (1970) - *Elementi di mineralogia*, 3^a ed., Nistri Lischi, Pisa.