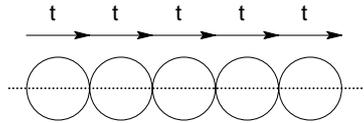


Cristallografia morfologica

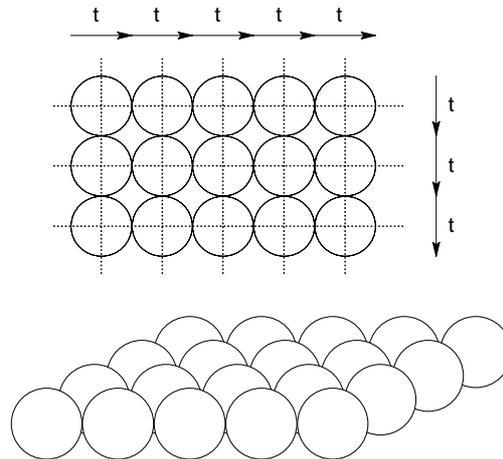
Nei **minerali** (definiti spesso *cristalli*) si osserva che, generalmente, *gli atomi sono distribuiti in modo discontinuo e periodico*. In modo *discontinuo*, perché dove finisce il volume occupato da un atomo ne inizia un altro che appartiene ad un atomo adiacente. In modo *periodico*, perché gli atomi devono disporsi con il massimo ordine possibile all'interno delle strutture cristalline dei minerali.

Il segmento della **traslazione t**, che permette di ripetere la disposizione ordinata degli atomi è detto anche **periodo**.

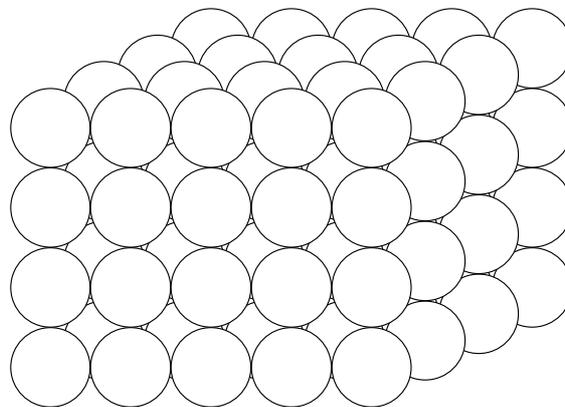
Un allineamento di atomi lungo una precisa direzione (retta) costituisce un **filare di atomi**: questo filare ha “*dimensione uno*”.



Traslando e ripetendo periodicamente un filare in modo parallelo a quello iniziale si ottiene una **rete piana di atomi**, che ha “*dimensione due*”. I nuclei degli atomi ricordano, come esempio, i punti di intersezione di una rete elettrosaldata che si usa in edilizia.



Traslando e ripetendo periodicamente una rete piana di atomi in modo parallelo a quella iniziale si ottiene una **reticolo di atomi**, che ha “*dimensione tre*”. I diversi filari di atomi, disposti nello spazio tridimensionale, costituiscono un **reticolo cristallino**. I nuclei di questi atomi si collocano idealmente in punti definiti **nodi del reticolo cristallino**.



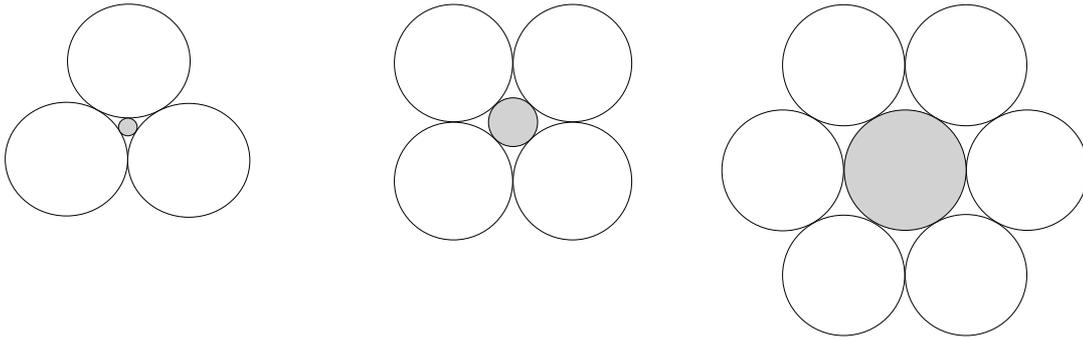
Nella figura sottostante si osserva come gli atomi, disponendosi in modo periodico e discontinuo, tendano ad occupare nel modo più completo possibile lo spazio.

Se la disposizione è triangolare equilatera, lo spazio centrale può essere occupato solo da un atomo piuttosto piccolo.

Quest'atomo centrale sarà un po' più grande se la disposizione è quella di un quadrato.

Al massimo, nella disposizione esagonale, l'atomo centrale avrà raggio uguale a tutti quelli che lo circondano.

Queste disposizioni spiegano (ma qui non trattiamo questi argomenti) sia l'abito cristallino, sia la densità del cristallo.



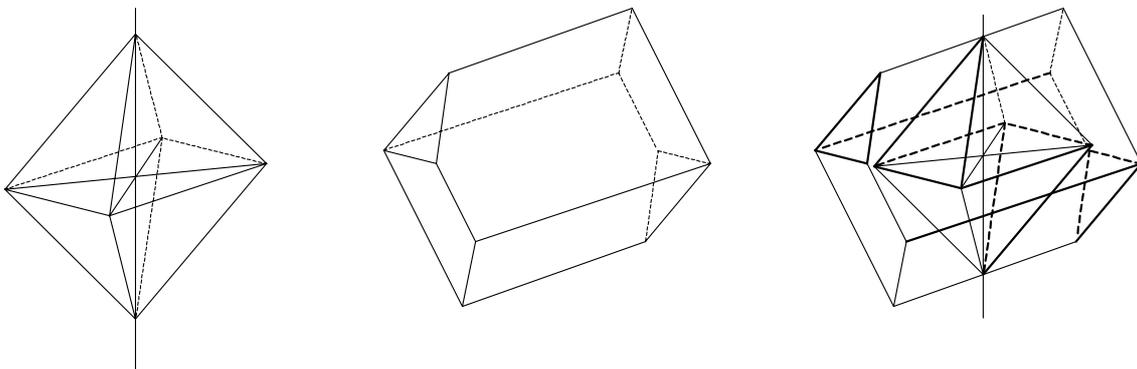
In natura sono molto rari i casi in cui la formazione di un cristallo si realizza in modo regolare ed uniforme: difficilmente si troveranno quindi cristalli proporzionati (**cristalli modello**).

E' piuttosto comune il rinvenimento di **cristalli sproportzionati**, cresciuti in maniera diversa nelle tre direzioni dello spazio, anche a causa di ostacoli vari che ne hanno impedito un ottimale sviluppo. Qualunque sia però la morfologia esterna di due o più cristalli, se essi appartengono alla stessa specie chimica, avranno sempre una caratteristica comune, che permette di identificarli e di classificarli.

Questo è definito dalla **legge della costanza dell'angolo diedro**, formulata da Niels Stensen (in italiano, Nicola Stenone) più di tre secoli fa: **gli angoli diedri formati dalle facce corrispondenti di un cristallo o di vari cristalli della medesima sostanza, sono uguali e costanti, purché misurati nelle identiche condizioni di temperatura e pressione**.

E questa legge vale sempre: sia che si tratti di cristalli modello, sia che si tratti di cristalli sproportzionati.

Nota: l'angolo diedro di un cristallo è formato da due facce che hanno uno stesso spigolo in comune: si dice anche che *le facce sono concorrenti nello spigolo*.



Esaminando il diverso aspetto o **àbito cristallino** (*habitus*) è possibile ricercare delle caratteristiche particolari che rendano possibile il riconoscimento del tipo di cristallo di un minerale e la determinazione di una specifica simmetria.

Il riconoscimento di una certa **simmetria cristallina** consente di individuare le varie **specie mineralogiche**, a livello morfologico.

Sulla simmetria si fonda lo studio macroscopico dei cristalli.

L'abito e la simmetria cristallina sono definiti in base alla disposizione spaziale di un certo numero di **elementi**, che si possono distinguere in **elementi reali** ed **elementi ideali**.

Gli **elementi reali** di simmetria sono facce, spigoli e vertici

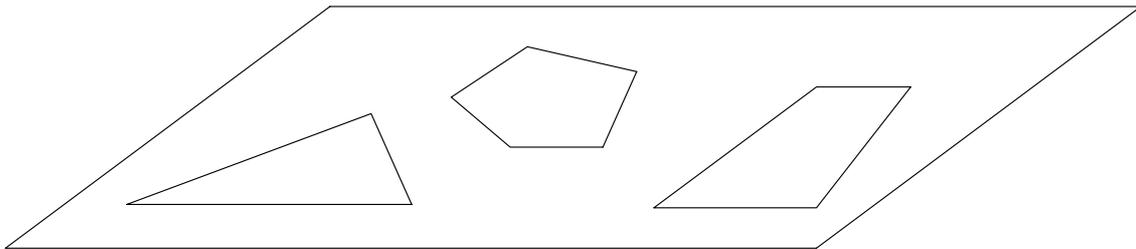
La **faccia di un poliedro** è una porzione di piano, delimitata da una linea spezzata chiusa (*poligonale*).

I lati del poligono (regolare o irregolare) saranno gli *spigoli* del poliedro solido.

La linea poligonale chiusa più semplice genera un triangolo.

Se i lati del triangolo sono congruenti, si genera la minima figura piana regolare: il triangolo equilatero.

I poligoni delle facce possono essere tutti della stessa specie o di specie diversa.



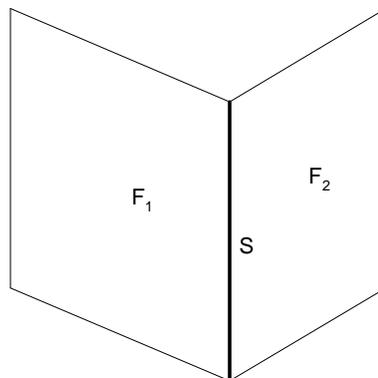
Si ricordi che due (o più) piani che si intersecano nello spazio, hanno una retta in comune: i due piani e la retta comune hanno estensione infinita.

Una faccia ha *dimensione due*: è una superficie.

L'intersezione tra due facce (porzioni limitate di piani) adiacenti genera un segmento, definito *spigolo*:

$$F_1 \cap F_2 = S$$

Uno spigolo ha *dimensione uno*: è un segmento di retta.



Il **vertice di un poliedro** è un punto dello spazio, individuato dall'intersezione di almeno tre facce (o di almeno tre spigoli) concorrenti.

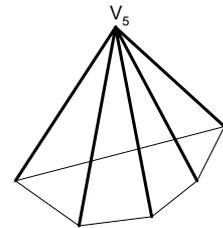
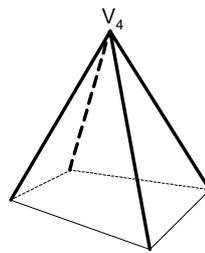
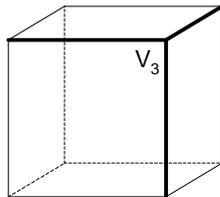
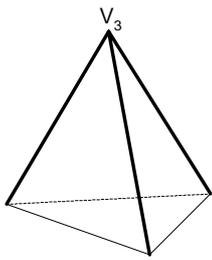
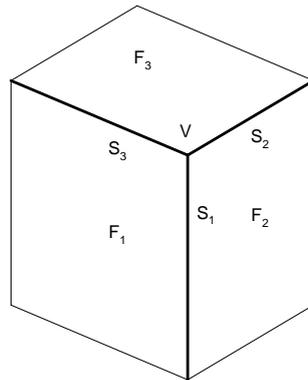
Un vertice ha *dimensione zero*.

Condizione minima:

$$F_1 \cap F_2 \cap F_3 = V$$
$$S_1 \cap S_2 \cap S_3 = V$$

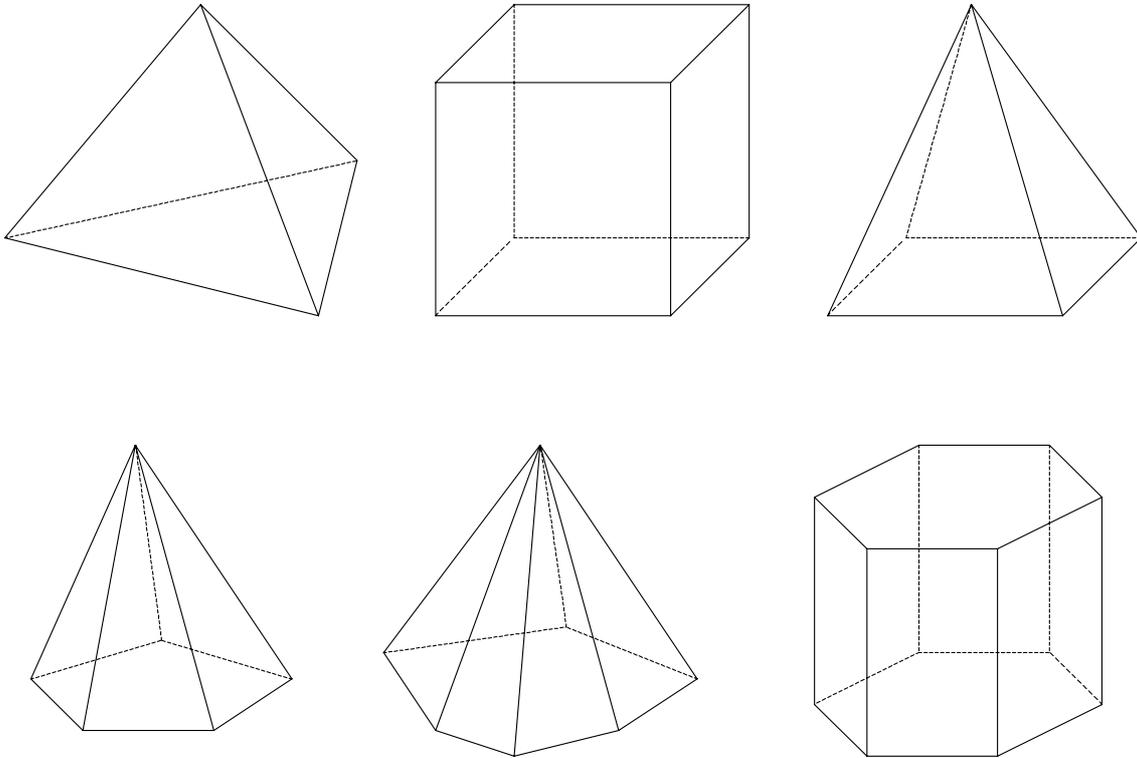
Condizione generale:

$$F_1 \cap F_2 \cap F_3 \cap \dots \cap F_n = V$$
$$S_1 \cap S_2 \cap S_3 \cap \dots \cap S_n = V$$



Relazione tra facce (F), vertici (V) e spigoli (S) di un poliedro qualsiasi

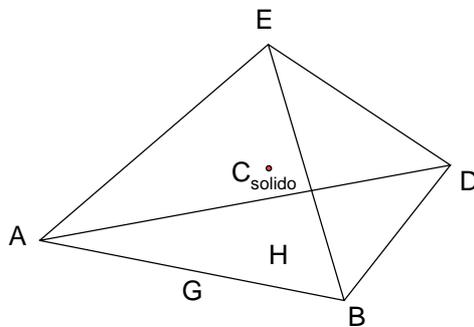
$$\mathbf{F + V = S + 2}$$



Gli **elementi ideali** di simmetria sono: centro del solido, centro di simmetria, piano di simmetria e asse di simmetria.

Il **centro del solido** è il punto interno al cristallo che si trova ad essere equidistante dagli elementi equivalenti del cristallo stesso (centri di facce, punti medi di spigoli, vertici).

Il centro del solido può eventualmente essere anche centro di simmetria.

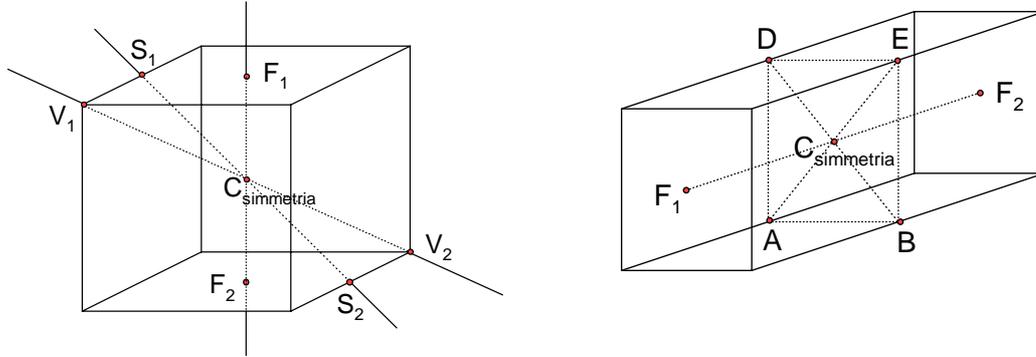


Nel caso del tetraedro regolare il centro del solido non è centro di simmetria.

Il **centro di simmetria** è il punto interno al cristallo che si trova ad essere equidistante dagli elementi reali equivalenti ed opposti del cristallo stesso (centri di facce opposte, punti medi di spigoli opposti, vertici opposti).

Esso è sempre unico e si indica con la lettera **C**.

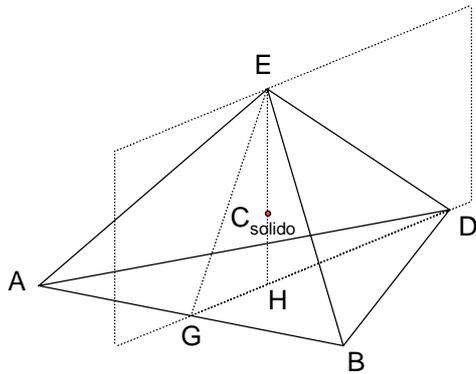
Il centro di simmetria è sempre e comunque anche centro del solido.



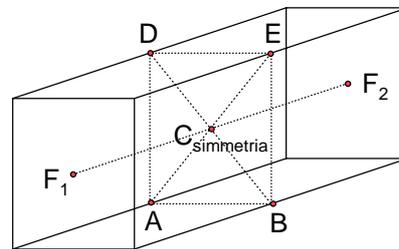
I **piani di simmetria**: sono piani ideali che dividono il cristallo in due parti simmetriche, speculari l'una rispetto all'altra (come mano destra e mano sinistra) e che hanno lo stesso volume.

Il piano di simmetria contiene sempre il centro del solido.

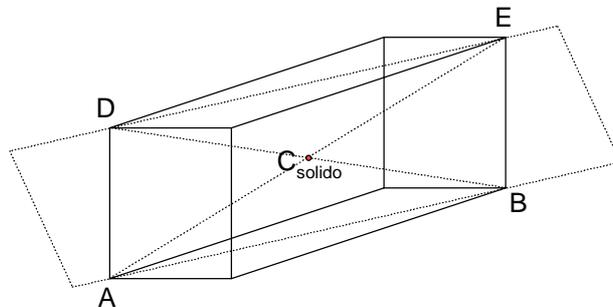
Il piano di simmetria si indica con la lettera **m** (*mirror*, specchio) o con la lettera **P**.



Il piano passante per i punti GDE è un piano di simmetria



Il piano passante per i punti ABDE è un piano di simmetria



Il piano passante per i punti ABED non è un piano di simmetria

Assi di simmetria: sono rette ideali che attraversano il poliedro, passano per il suo centro e, mediante una rotazione di un angolo α portano periodicamente il solido stesso a riscoprirsi per n volte, nello spazio, dopo un intero angolo giro (360°).

Un asse di simmetria può avere i seguenti ordini.

Asse di ordine 1 (simbolo: A_1), in cui il solido si ricopre una sola volta ogni 360° di rotazione sull'asse.

Asse di ordine 2 (simbolo: A_2), in cui il solido si ricopre due volte in 360° di rotazione sull'asse (una ogni 180°); è detto anche **asse binario**.

Nel caso di una piramide a base rettangolare o a base rombica, l'asse binario è sempre perpendicolare alla faccia di base rettangolare o rombica. Passa per il centro del solido e per il punto d'incontro delle diagonali della faccia di base.

E' anche essere perpendicolare ad una sezione di questo tipo, perpendicolare all'altezza.

Nel caso di un prisma retto a basi opposte rettangolari o rombiche, l'asse binario passa per i centri di queste basi opposte e per il centro di simmetria.

Asse di ordine 3 (simbolo: A_3), in cui il solido si ricopre tre volte in 360° di rotazione sull'asse (una ogni 120°); è detto anche **asse ternario**.

Nel caso di una piramide a base triangolare equilatera o di un tetraedro regolare, l'asse ternario è sempre perpendicolare alla faccia triangolare equilatera di base e passa per il centro del triangolo equilatero.

E' anche perpendicolare ad una sezione di questo tipo, perpendicolare all'altezza.

Nel caso del tetraedro regolare ci sono quattro assi ternari (A_3).

Nel caso di un prisma retto a basi opposte triangolari equilateri, l'asse ternario passa per i centri di queste basi opposte e per il centro di simmetria.

Asse di ordine 4 (simbolo: A_4), in cui il solido si ricopre quattro volte in 360° di rotazione sull'asse (una ogni 90°); è detto anche **asse quaternario**.

Nel caso di una piramide a base quadrata è sempre perpendicolare alla faccia quadrata di base e passa per il centro di quest'ultima.

E' anche perpendicolare ad una sezione di questo tipo, perpendicolare all'altezza.

Nel caso di un prisma retto a basi opposte quadrate, l'asse quaternario passa per i centri di queste basi opposte e per il centro di simmetria.

Nel caso di un cubo si hanno tre assi quaternari ($3A_4$) perpendicolari tra loro.

Asse di ordine 6 (simbolo: A_6), in cui il solido si ricopre quattro volte in 360° di rotazione sull'asse (una ogni 90°); è detto anche **asse senario**.

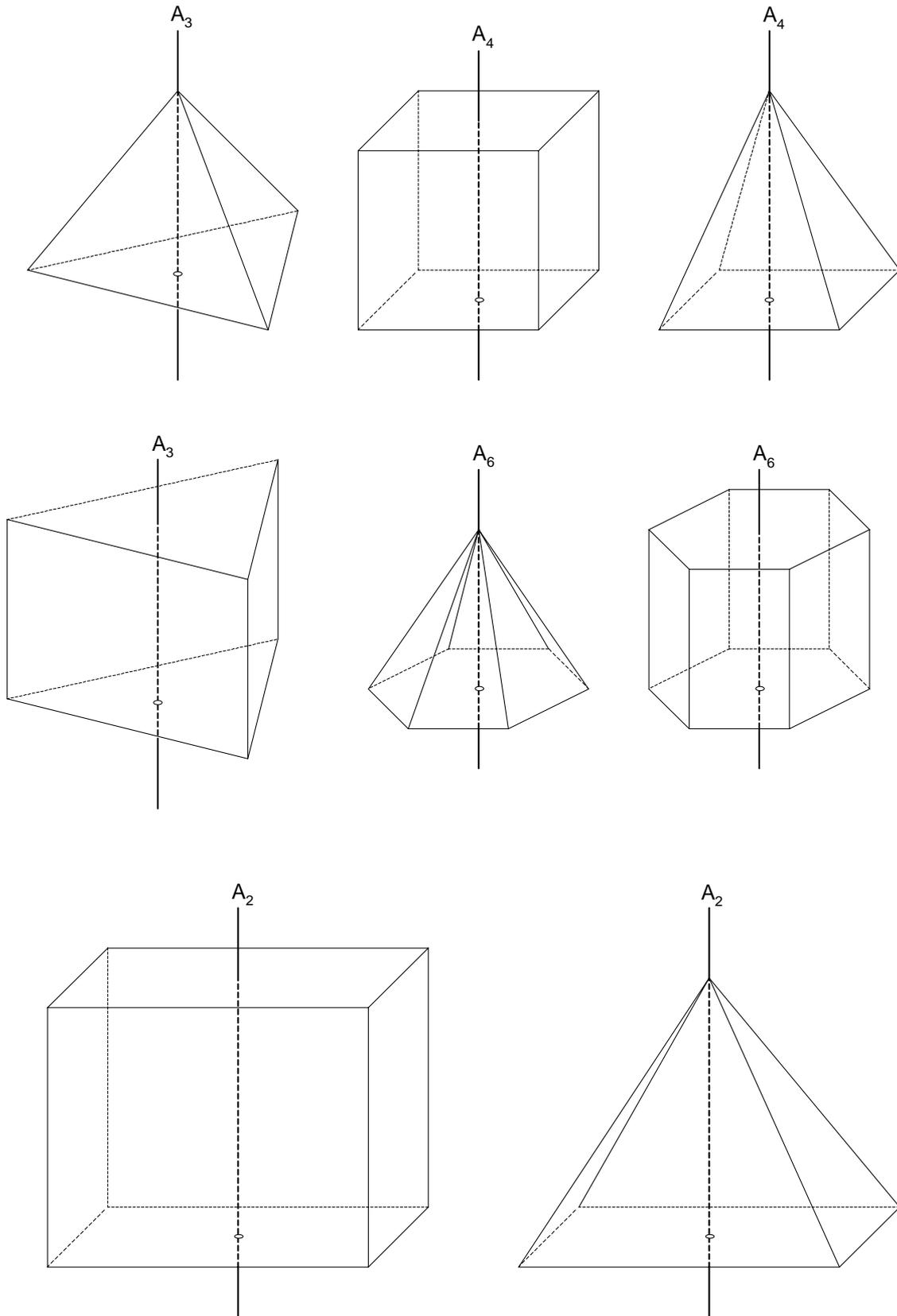
Nel caso di una piramide a base esagonale regolare, l'asse senario è sempre perpendicolare alla faccia esagonale regolare della base e passa per il centro dell'esagono.

Nel caso di un prisma retto a basi opposte esagonali regolari, l'asse senario passa per i centri di queste basi opposte e per il centro di simmetria.

Nota: manca l'asse di ordine 5, perché non vengono rispettate le condizioni fondamentali di traslazione e di rotazione discontinua e omogenea periodica tipica della disposizione degli atomi nei cristalli dei minerali.

L'insieme di tutti gli elementi di simmetria definisce il **grado di simmetria del cristallo**. Se in un cristallo di una certa sostanza verifichiamo che esiste un certo grado di simmetria, possiamo essere certi di ritrovare lo stesso grado di simmetria in qualunque altro cristallo della stessa sostanza (**legge di costanza della simmetria**).

Per esempio, il **cubo** ha centro di simmetria (**C**), nove piani di simmetria (**9 P**), 3 assi quaternari (**3A₄**), quattro assi ternari (**4 A₃**) e sei assi binari (**6 A₂**).



Assi di simmetria in alcuni poliedri

Gli assi cristallografici e la *costruzione* di un cristallo

Per definire in modo rigoroso il tipo di una forma cristallina è necessario specificare la posizione delle sue facce.

Ricordiamo dalla geometria euclidea, quanto segue:

- per un punto passano infiniti piani;
- per due punti passa una sola retta;
- una retta giace sul piano;
- per tre punti non allineati passa uno ed un solo piano.

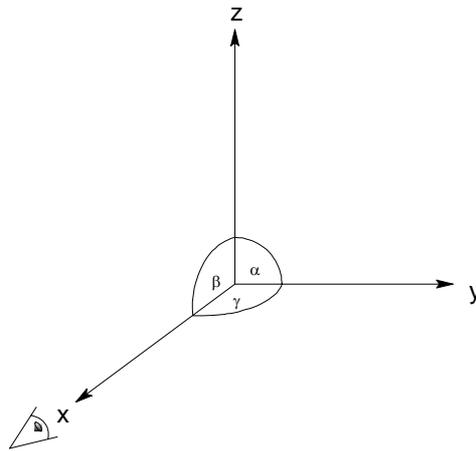
Se si scelgono **tre assi non complanari nello spazio** essi vengono definiti come:

- **asse x**, rivolto verso l'osservatore;
- **asse y**, rivolto verso la destra dell'osservatore;
- **asse z**, rivolto verso l'alto.

Gli assi **x**, **y**, e **z** sono detti **assi cristallografici**.

Gli assi cristallografici si intersecano in un punto dello spazio che viene detto **origine**.

L'origine di un asse cristallografico lo divide in una **parte positiva** (indicata dalla freccia) ed in una **parte negativa**.



Gli angoli tra gli assi sono così definiti:

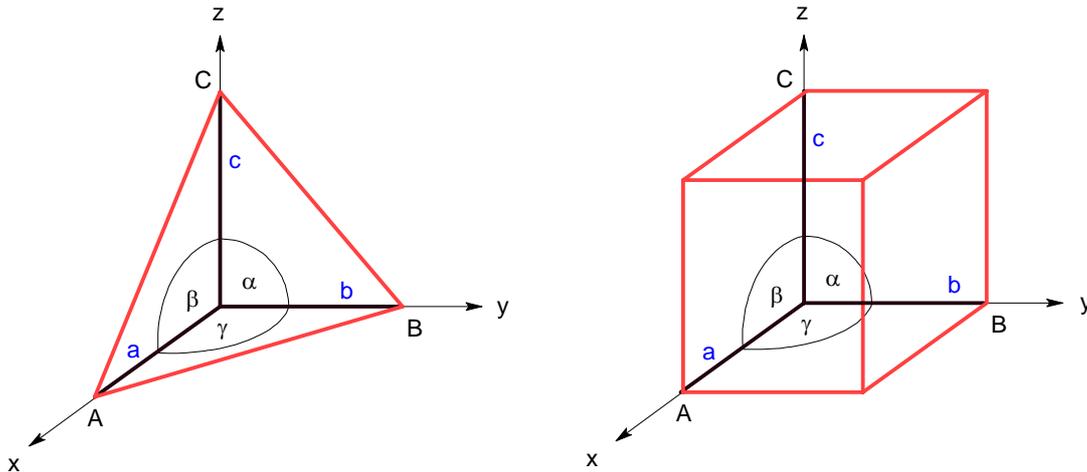
- l'angolo α è compreso tra gli assi z e y;
- l'angolo β è compreso tra gli assi x e z;
- l'angolo γ è compreso tra gli assi x e y.

Nota - In un normale piano cartesiano XY, l'osservatore si pone sulla parte positiva dell'asse z e vede la parte positiva dell'asse x che va alla sua destra e la parte positiva dell'asse y che va verso l'alto.

Una faccia interseca i tre assi cristallografici in tre punti: **A**, **B** e **C**.

Le tre **distanze dall'origine dei punti A, B e C** vengono indicate rispettivamente dai tre segmenti **a, b, c**: questi segmenti sono definiti anche come **parametri della faccia**.

Si può costruire un solido cristallino partendo dalla faccia fondamentale o appoggiando la costruzione del poliedro sui tre parametri della faccia, che in questo caso sono spigoli della stessa.



Forme semplici e forme composte dei cristalli

Un cristallo è definito da una **forma semplice** se risulta formato da un complesso di facce tutte ugualmente disposte rispetto agli assi cristallografici. Il cubo (esaedro) e l'ottaedro sono esempi di forme semplici.

Un cristallo è definito da una **forma composta** se risulta formato dalla combinazione di due o più forme semplici, per cui le sue facce non sono tutte ugualmente disposte rispetto agli assi cristallini. Il cubo-ottaedro è un esempio di forma composta.

Se in una forma composta si ha che una delle forme semplici è più sviluppata delle altre, allora quest'ultima è detta **forma dominante**.

Gruppi e sistemi cristallografici

Le innumerevoli forme cristalline che si riscontrano in natura possono essere ordinate in gruppi e sistemi cristallini.

Innanzitutto, se si assumono come elementi le **lunghezze relative dei parametri delle facce (a, b, c)** si ottengono tre gruppi cristallini: **monometrico, dimetrico, trimetrico**.

- **Gruppo monometrico (a = b = c)**

Comprende le forme cristalline nelle quali la faccia fondamentale ha i parametri uguali tra loro; si generano cristalli che sono tanto alti, quanto lunghi, quanto larghi.

Cristallizza in questa maniera la maggior parte dei minerali (circa il 25%), tra i quali riconosciamo alcuni preziosi elementi nativi.

Alcuni esempi:

- **Salgemma** (NaCl, cloruro di sodio)
- **Galena** (PbS, solfuro di piombo)
- **Blenda** (ZnS, solfuro di zinco)
- **Pirite** (FeS₂, solfuro di ferro)
- **Diamante** (C, carbonio tetraedrico)
- **Argento** (Ag)
- **Rame** (Cu)
- **Oro** (Au)

- **Gruppo dimetrico (a = b ≠ c)**

Comprende forme che hanno due parametri delle facce uguali ed uno diverso. Di conseguenza si hanno dei cristalli allungati nella direzione dell'asse z.

Alcuni esempi:

- **Calcopirite** (CuFeS_2)
 - **Acqua che forma cristalli di neve** (H_2O)
 - **Calcite** (CaCO_3 , carbonato di calcio)
 - **Dolomite** ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, carbonato doppio di calcio e magnesio)
 - **Quarzo** (SiO_2)
 - **Grafite** (C, carbonio esagonale)
- **Gruppo trimetrico ($a \neq b \neq c$)**

Comprende forme che hanno i tre parametri delle facce tutti diversi fra loro. I cristalli che risultano hanno altezza, lunghezza e larghezza differenti.

Alcuni esempi:

 - **Zolfo** (S)
 - **Olivine: serie isomorfa** tra **forsterite** (Mg_2SiO_4) e **fayalite** (Fe_2SiO_4)
 - **Gesso** ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)
 - **Ortoclasio** (KAlSi_3O_8 , feldspato potassico)

Alcuni aspetti chimici dei cristalli

Il polimorfismo

Il **polimorfismo** rappresenta però un'eccezione: **una stessa specie cristallina può dare origine a forme cristalline diverse**, appartenenti a loro volta a sistemi cristallini diversi. Le diverse strutture del reticolo cristallino vengono definite *varianti polimorfe* o *modificazioni polimorfe*.

Ad esempio il **carbonio** C può dare origine alla **grafite** oppure al **diamante**.

La **grafite** è un minerale nero, opaco, untuoso al tatto e si forma a temperature e pressioni moderate. Gli atomi di carbonio presentano un'ibridazione degli orbitali di tipo sp^2 e si dispongono a formare dei piani di anelli chiusi esagonali (in modo simile alle cellette delle arnie nei favi degli alveari). Questi piani sono poi tenuti ad intimo contatto da deboli legami intermolecolari (forze di Van der Waals): e ciò spiega perché la grafite presenta una tipica sfaldatura lamellare.

Il **diamante** è un minerale trasparente, fragile e durissimo (è il 10° della scala delle durezze di Mohs). Ogni atomo di carbonio si lega con un atomo di carbonio adiacente originando una struttura tridimensionale tetraedrica: in questo caso l'ibridazione degli orbitali del carbonio è del tipo sp^3 . Si forma in condizioni di alte temperature (tra 800° e 1000° C circa) e di alte pressioni, che si presentano solo a profondità superiori ai 100 km.

In un altro caso, il **carbonato di calcio** (CaCO_3) può cristallizzare come **calcite** (romboedrica) oppure come **aragonite** (prismatica).

L'isomorfismo

Il fenomeno dell'**isomorfismo** è un fenomeno abbastanza frequente e vede invece **due o più minerali a diversa composizione chimica, che però cristallizzano insieme nello stesso sistema** e possono dare origine ad un'unica struttura cristallina (*cella elementare*), in cui coesistono specie chimiche diverse.

Ciò si verifica perché alcuni ioni si possono sostituire ad altri nel reticolo cristallino: è chiaro che, per non stravolgere l'assetto del reticolo cristallino, gli ioni devono avere

dimensioni abbastanza simili: si tratta di *ioni vicarianti* ed il fenomeno di sostituzione è detto *vicarianza*.

Si generano così dei *minerali isomorfi*, che possono essere considerati delle vere e proprie soluzioni solide generate da due minerali puri. E queste soluzioni solide, in cui *gli ioni vicarianti sono presenti in percentuali diverse*, sono definite *serie isomorfe*.

Una **serie isomorfa** è quella delle **olivine**: si tratta di una soluzione solida dei minerali puri *forsterite* Mg_2SiO_4 (con 100% di Mg e 0% di Fe) e di *fayalite* Fe_2SiO_4 (con 100% di Fe e 0% di Mg).

Forsterite e fayalite, allo stato puro, sono minerali molto rari da rinvenire in natura.

La formula generale della **serie delle olivine** è $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$.

Più correttamente si potrebbe scrivere $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{2-x})\text{SiO}_4$.

I due ioni vicarianti vengono scritti tra parentesi e separati da una virgola.

La vicarianza è possibile perché hanno raggi ionici abbastanza simili: Mg^{+2} ha raggio 0,66 Å e Fe^{+2} ha raggio 0,74 Å. Inoltre, i due ioni hanno uno scambio alla pari: se uno ione Mg^{+2} esce dal reticolo cristallino, ne entra uno di Fe^{+2} (e viceversa).

Una **serie isomorfa** è quella dei **plagioclasti** (alluminosilicati): si tratta di una soluzione solida dei minerali puri *albite* $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e *anortite* $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

In questo caso, il quadro è un po' più complesso.

Innanzitutto la vicarianza avviene tra lo ione sodio (Na^{+1} , con raggio ionico 1,18 Å) e lo ione calcio (Ca^{+2} , con raggio ionico 1,12 Å). Questa sostituzione causa però uno scompenso nella carica elettrica (Na^{+1} contro Ca^{+2}) che viene equilibrata dal fatto che gli ioni silicio (Si^{+4} , con raggio ionico 0,40 Å) e gli ioni alluminio (Al^{+3} , con raggio ionico 0,54 Å) sono vicarianti tra loro.

In pratica, osservando le formule dei due minerali puri, si nota che quando il calcio Ca^{+2} sostituisce il sodio Na^{+1} nella miscela isomorfa, il numero di atomi di silicio diminuisce da tre a due ed il numero di atomi di alluminio aumenta da due a tre.

Schematizzando, le 16 cariche elettriche negative dell'ossigeno, per mantenere la neutralità globale della carica elettrica nei due minerali puri, vengono compensate nel seguente modo:

Albite			Anortite	
Na	+1	vicarianza	Ca	+2
Al	+3		Al	+3
Si	+4	vicarianza	Al	+3
Si	+4		Si	+4
Si	+4		Si	+4
O ₈	-16		O ₈	-16

I sali doppi

Il minerale *dolomite*, che ha caratteri affini a quelli della calcite, ha formula $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ ed è definita come *un carbonato doppio di calcio e magnesio*.

Si tratta di un classico esempio di **sale doppio**.

Si noti che in natura esistono i due minerali puri *calcite* (carbonato di calcio, con formula CaCO_3) e *magnesite* (carbonato di magnesio, con formula MgCO_3).

I due ioni calcio e magnesio non sono vicarianti tra loro perché, pur avendo la stessa carica ionica (+2), hanno raggio ionico piuttosto diverso: Ca^{+2} ha raggio ionico 1,12 Å e Mg^{+2} ha raggio ionico 0,72 Å. E' da segnalare che, *se ci fosse stata vicarianza completa tra Ca e Mg*, la formula della eventuale serie isomorfa sarebbe stata $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$.