

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Mineralogia per i Beni Culturali

Michele Secco



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

dbc
DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELL'ARTE, DEL CINEMA
E DELLA MUSICA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe

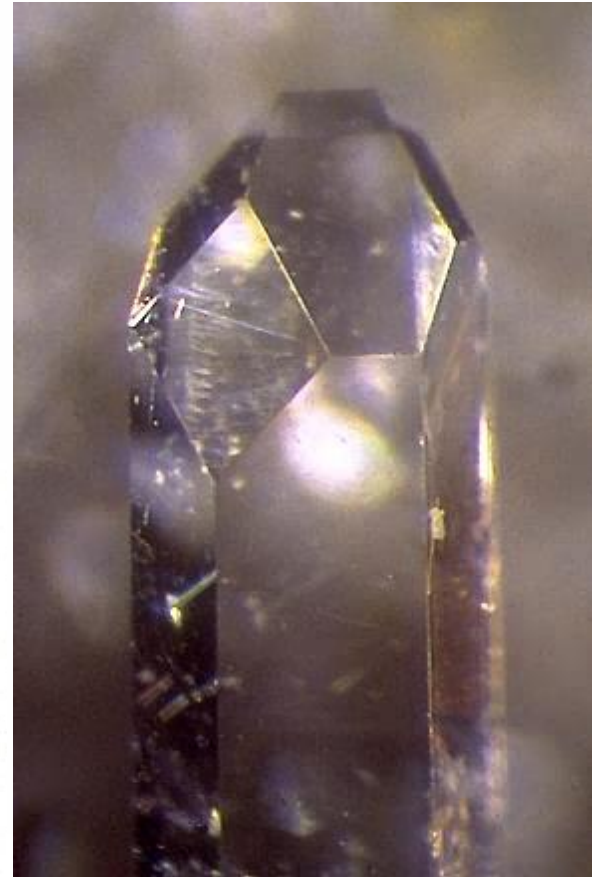
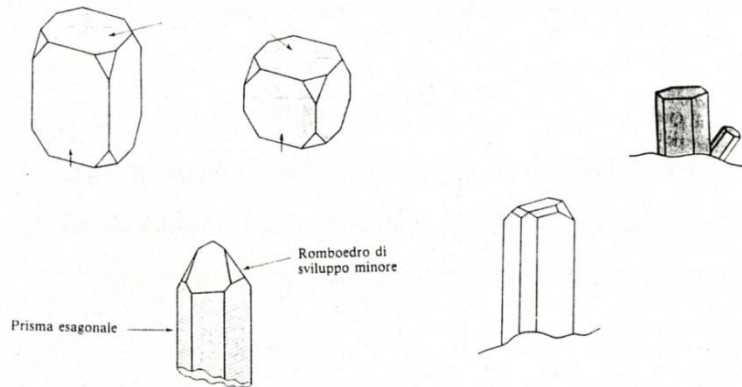
Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

CIBA CENTRO PER I
BENI CULTURALI

DIAGNOSTICA . RILIEVO . TECNOLOGIE

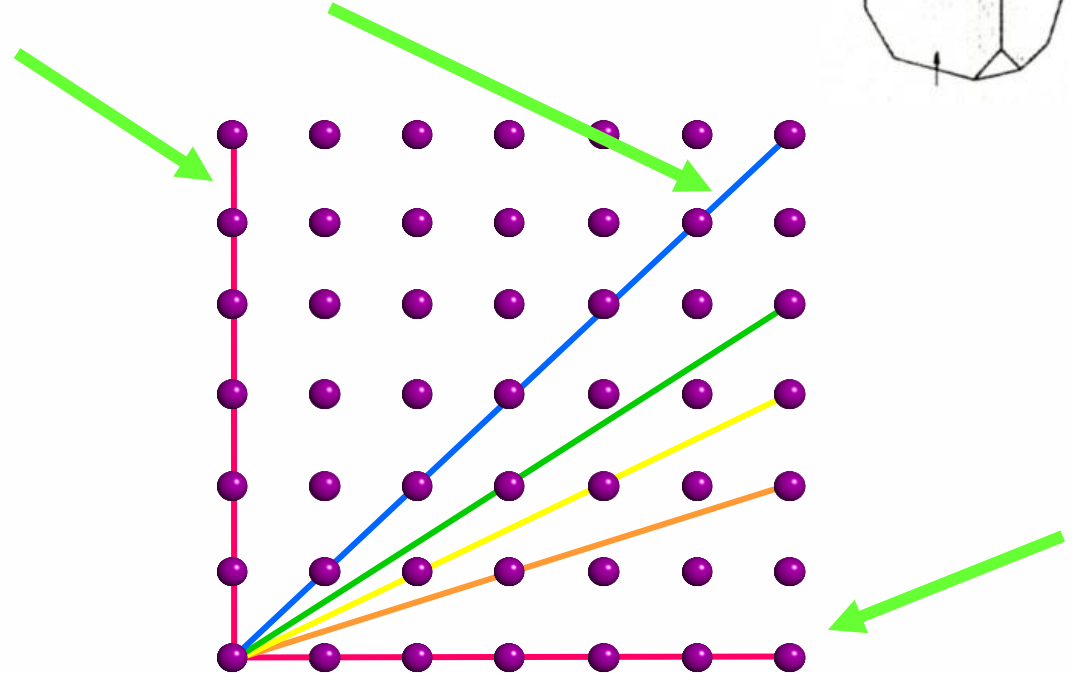
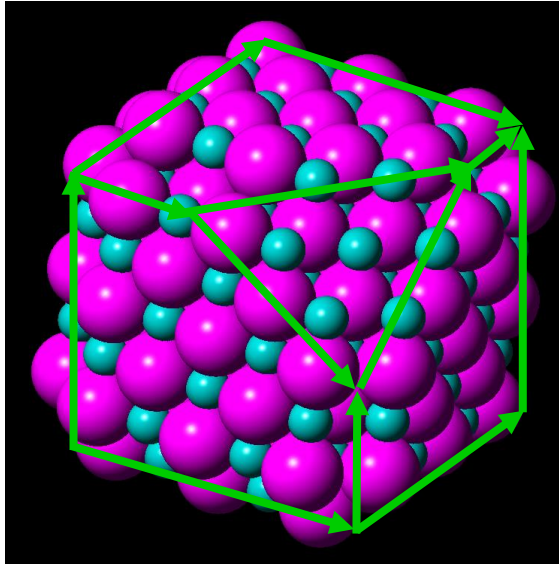
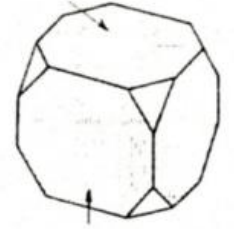
Cristalli

I minerali possono crescere assumendo una forma esterna poliedrica, formando i ***cristalli*** → solidi geometrici delimitati da facce **naturali**, l'orientazione delle quali è **strettamente dipendente** dalla geometria della **struttura interna** (reticolo cristallino).



Cristalli

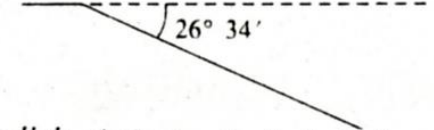
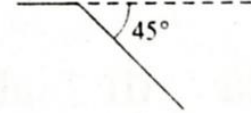
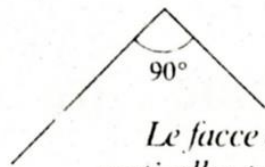
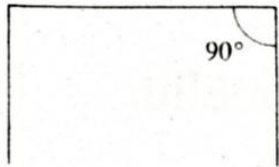
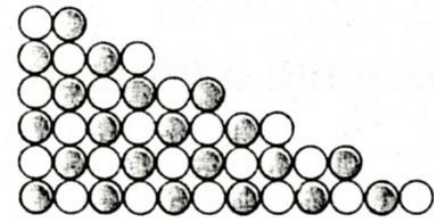
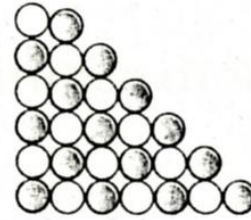
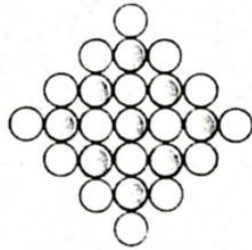
Le facce dei cristalli non hanno un'orientazione casuale: ma corrispondono a piani del reticolo cristallino con **maggiore densità atomica**.



La **frequenza** con cui una determinata faccia si rinviene in un cristallo è **proporzionale alla densità atomica lungo quel piano**.

Facce naturali si formano lungo questi piani ad alta densità atomica.

Cristalli



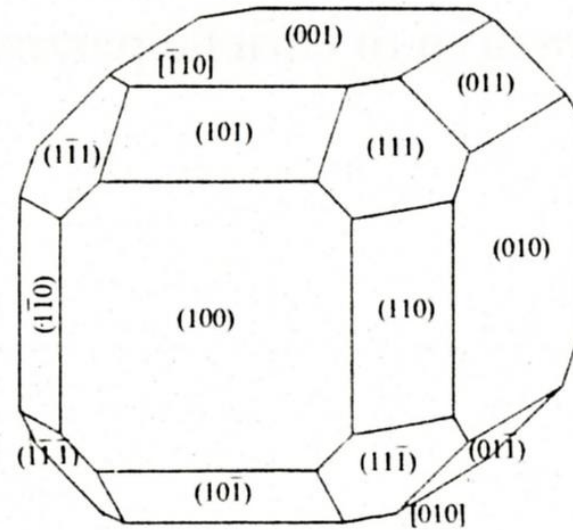
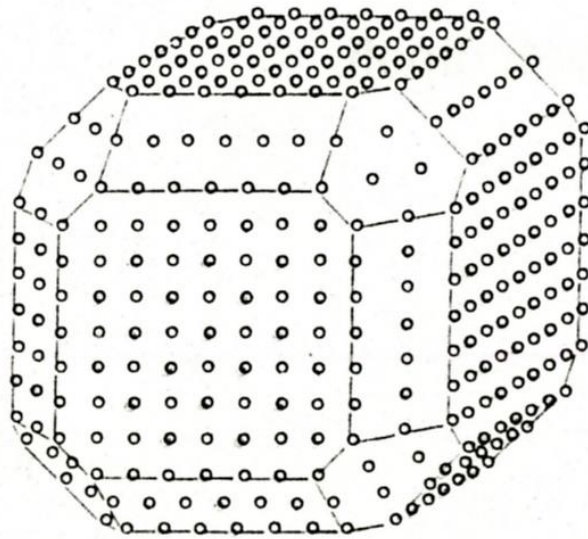
Le facce che delimitano un cristallo sono parallele ai piani reticolari più densi di particelle: tanto più denso di particelle è il piano, tanto maggiore è l'importanza della faccia corrispondente.

(a)

○ S
● Pb

5,935 Å

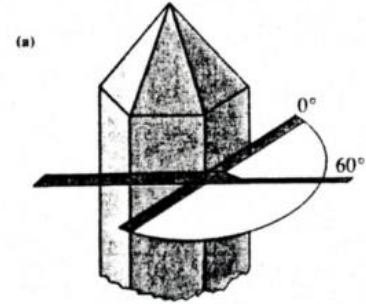
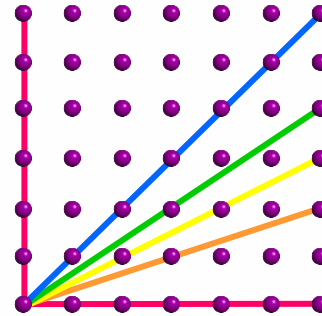
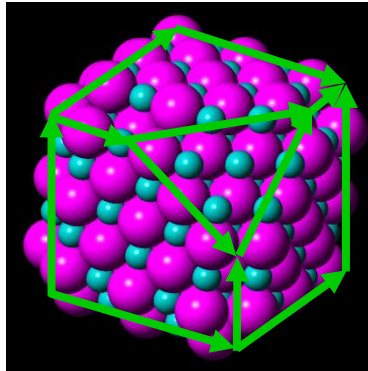
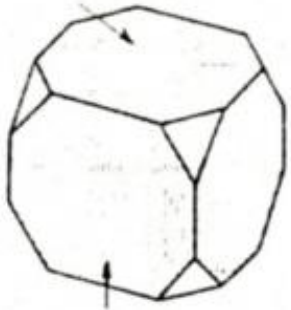
(b)



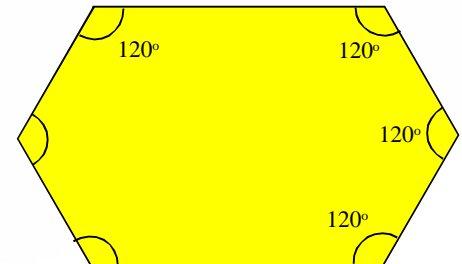
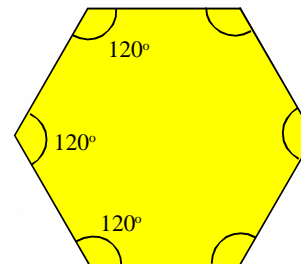
(c)

Cristalli

Dato che le **facce** hanno una relazione diretta con la struttura interna, devono anche avere un **determinato rapporto angolare fra loro**.



Legge della costanza dell'angolo diedro (Nicholas Steno, 1669):
Gli angoli diedri, compresi tra facce corrispondenti di una determinata specie cristallina, risultano uguali e costanti.



Cristalli

Ne consegue che una **“forma cristallina”**, è definita dagli angoli diedri delle sue facce e non dalla sua forma esterna.

La stessa forma cristallina può infatti presentare “abiti” differenti (prismatico, tabulare, etc....) a seconda dello sviluppo che assumono le sue diverse facce.

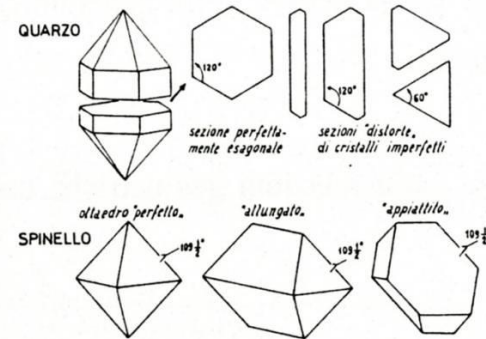
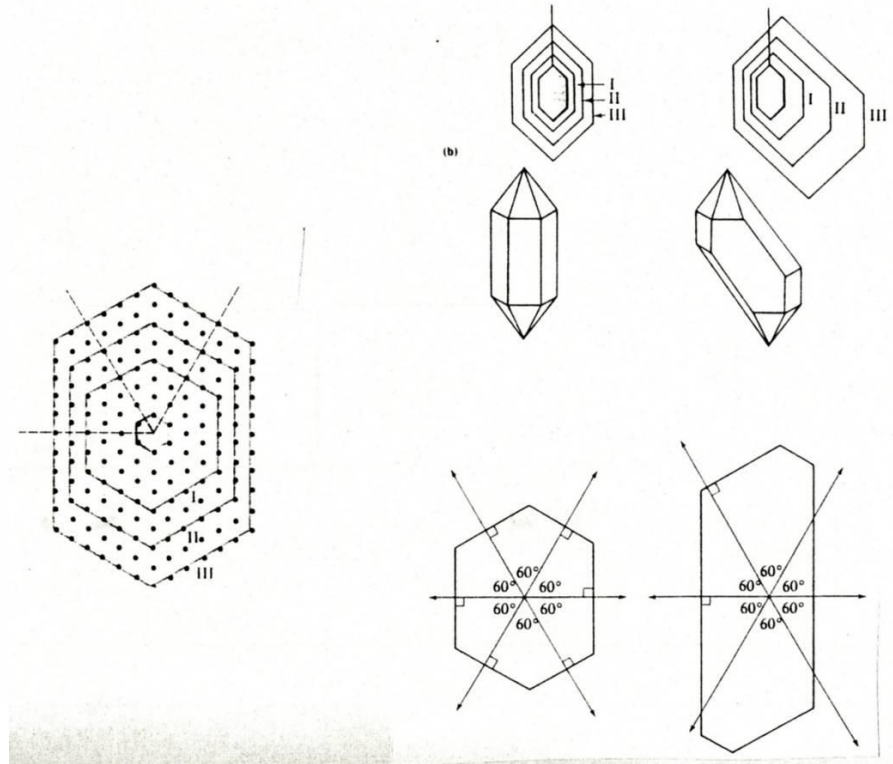
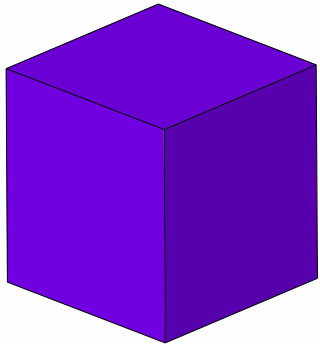


FIG.13



Cristalli

Forme semplici

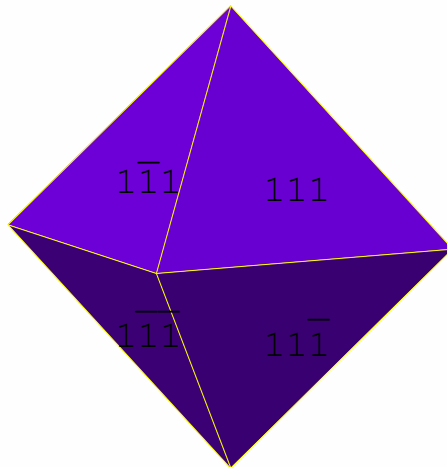


Cubo

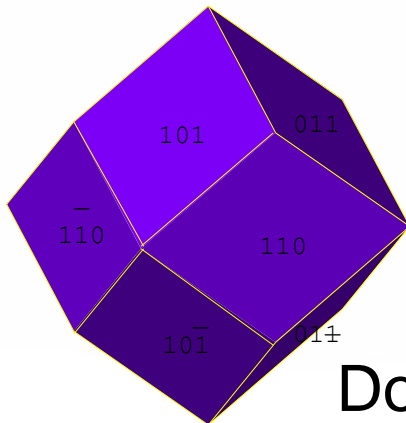


Halite

Ottaedro



Magnetite



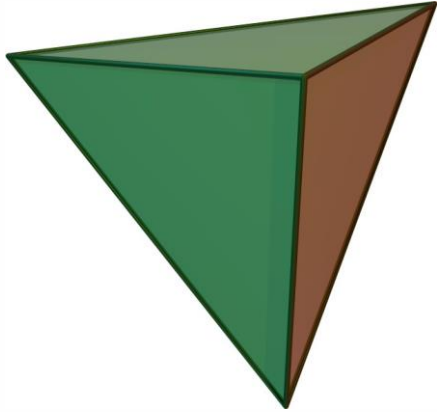
Dodecaedro



Granato

Cristalli

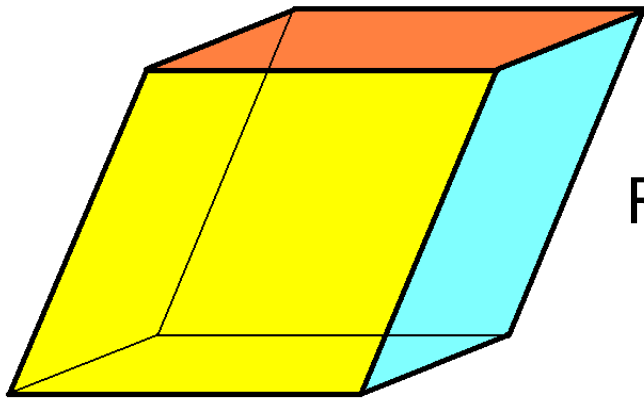
Forme semplici



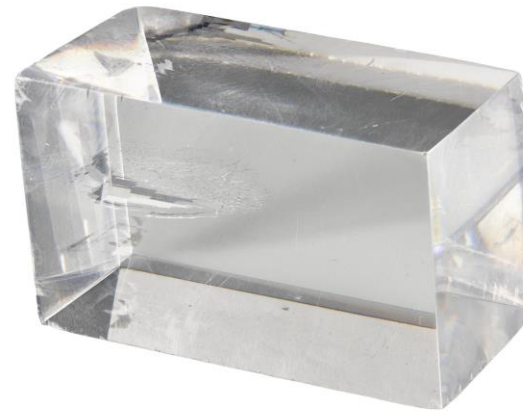
Tetraedro



Calcopirite



Romboedro

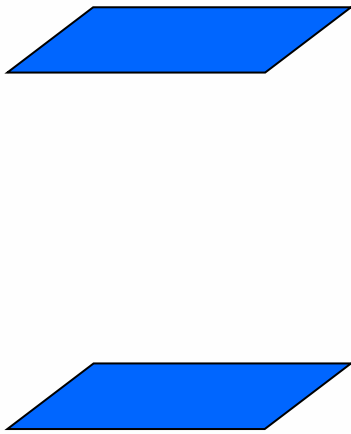


Calcite

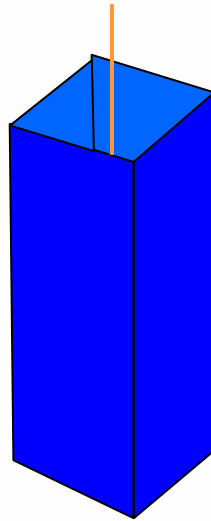
Cristalli

Forme semplici

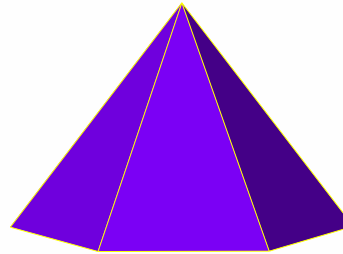
Pinacoide



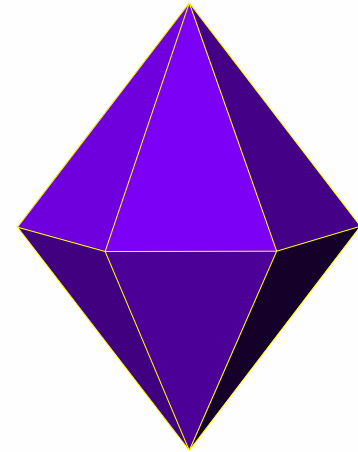
Prisma



Piramide



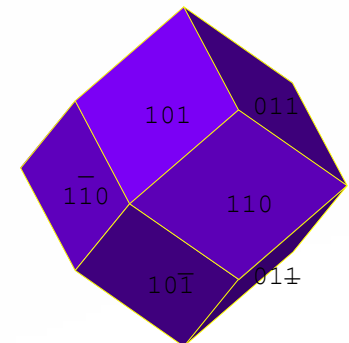
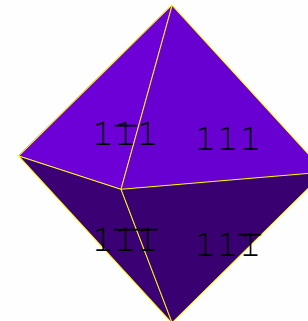
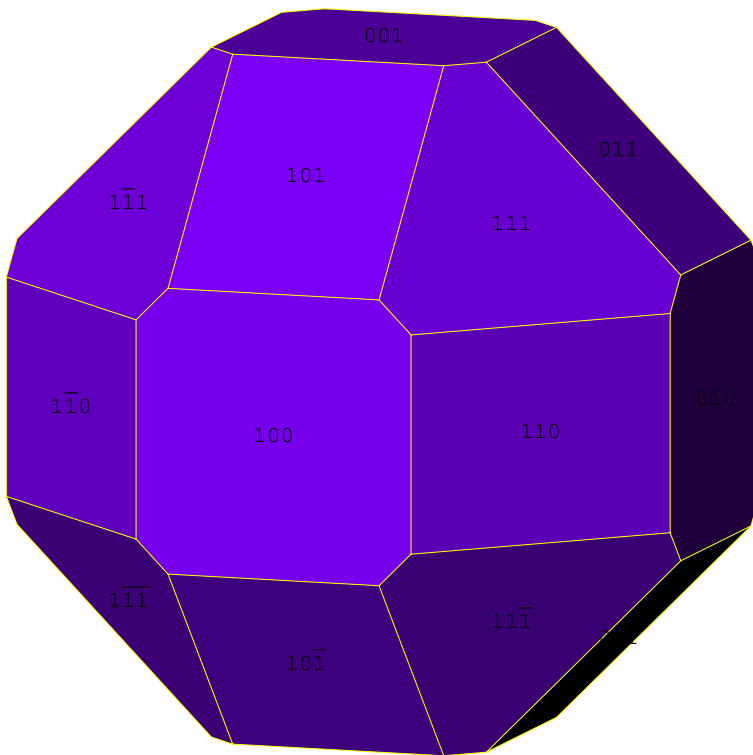
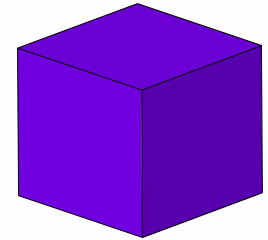
Bi-piramide



Cristalli

Forme composte

Esempio: cubo, ottaedro e dodecaedro



Cristalli

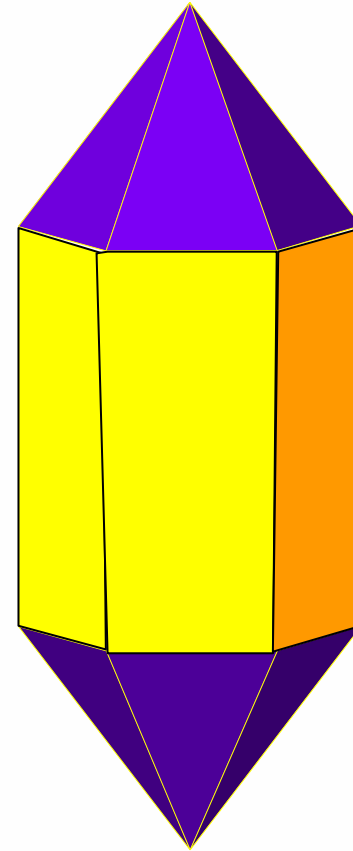
Forme composte

Esempio: quarzo

2 forme:

Prisma esagonale

Bi-piramide esagonale



Cristallografia reticolare

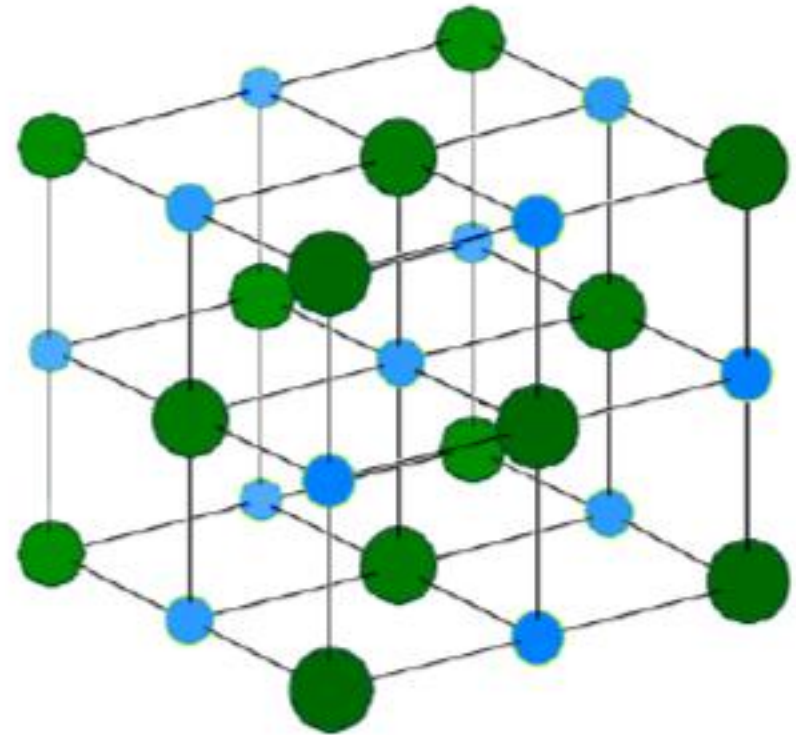
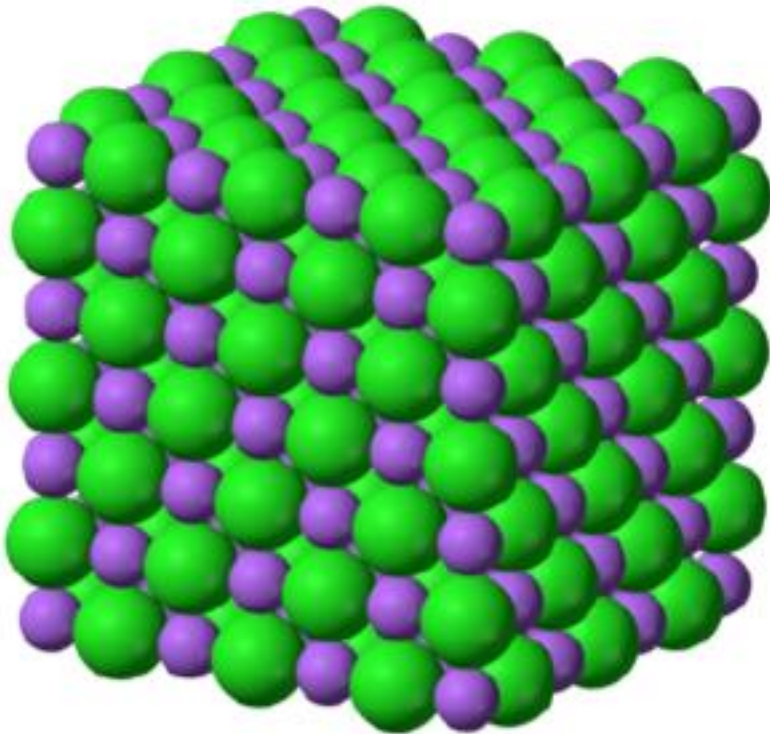
A livello **macroscopico** un cristallo ben formato è caratterizzato da **forme geometriche regolari**, con facce, spigoli e vertici che ne determinano la forma esterna o habitus...



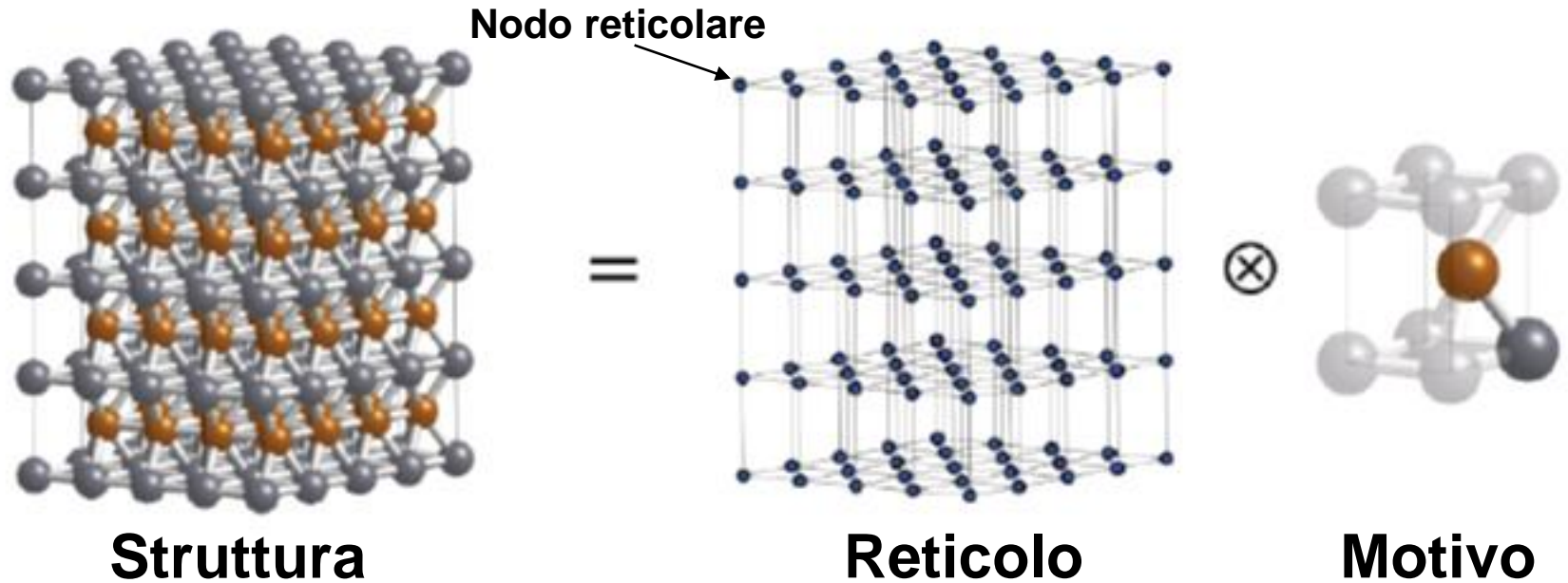
...la morfologia è strettamente collegata con la struttura interna

Cristallografia reticolare

La struttura interna di un cristallo è caratterizzata da una disposizione degli atomi nello spazio che si ripete a intervalli regolari lungo più direzioni (**periodicità**). L'impalcatura tridimensionale che così si realizza viene chiamata **reticolo cristallino**.



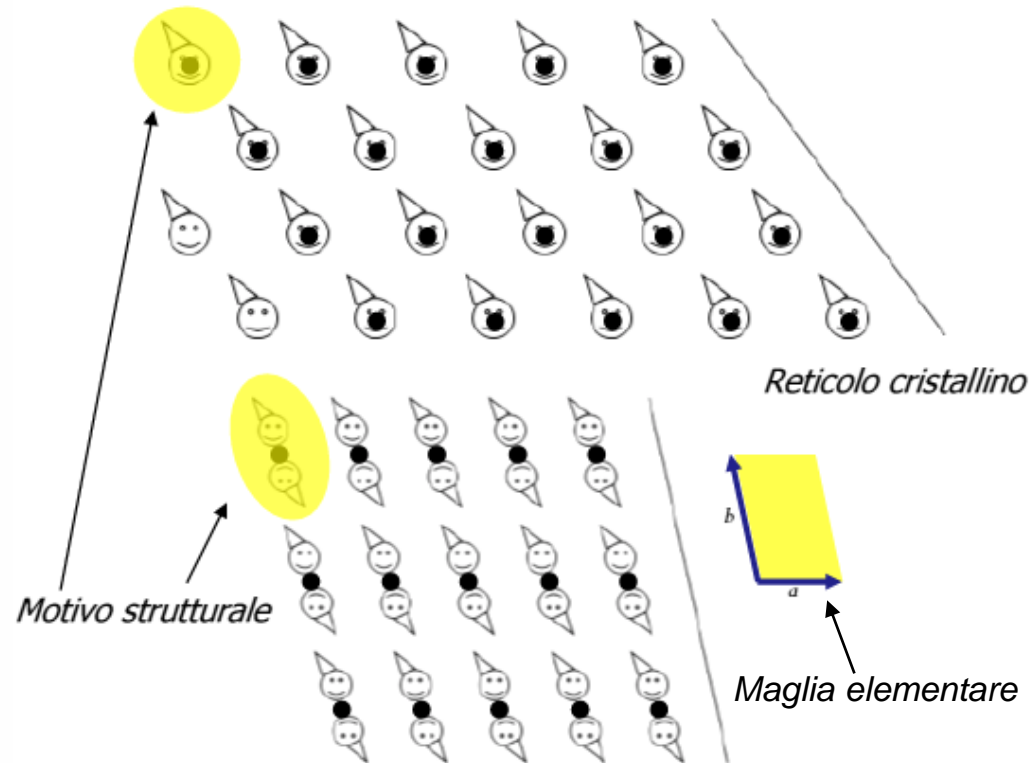
Cristallografia reticolare



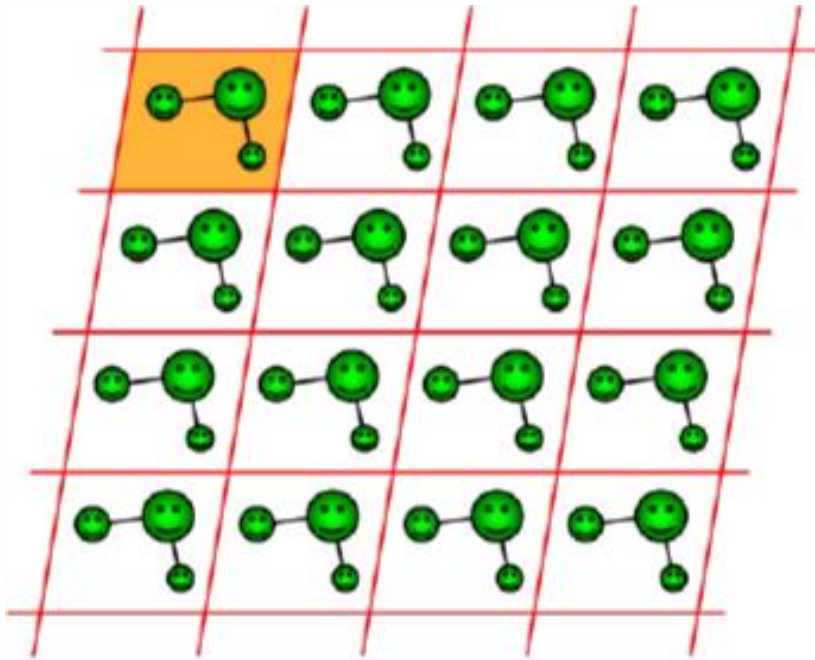
Più precisamente la struttura di un cristallo può essere descritta come **combinazione di un reticolo geometrico costituito da nodi + un motivo (o base) che consiste di atomi o ioni**, che si ripete per traslazione in corrispondenza o in prossimità dei **nodi reticolari**, i quali hanno tutti un **intorno identico**.

Cristallografia reticolare

- Il motivo che si ripete può anche consistere di più **unità relazionate da semplici trasformazioni geometriche** chiamate **operazioni di simmetria**.
- E' possibile individuare una **maglia elementare**, contenente il **motivo strutturale**, che traslata in due direzioni, genera l'intera struttura.

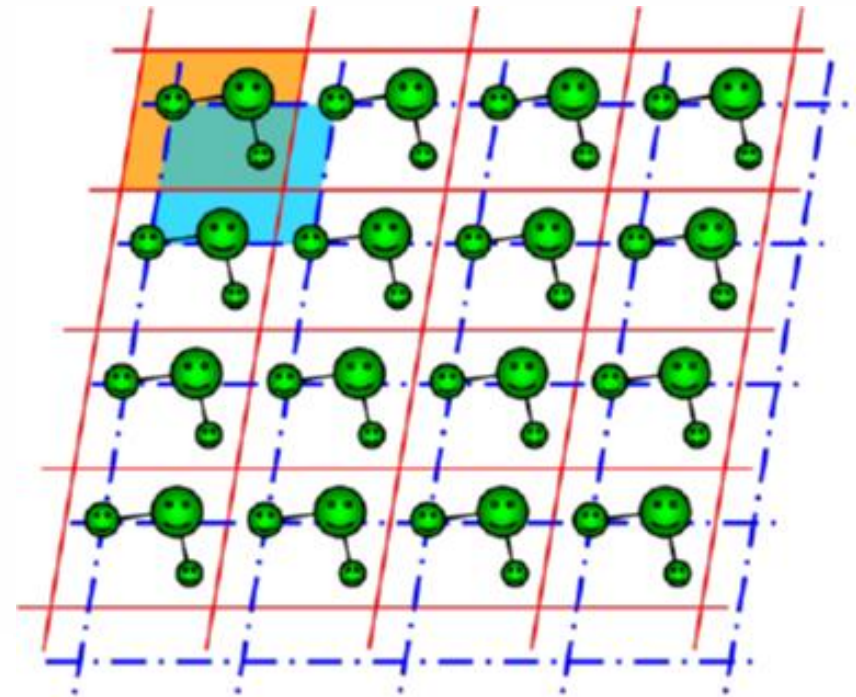


Cristallografia reticolare



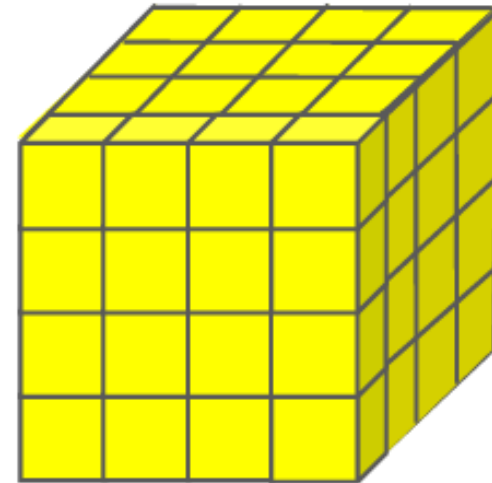
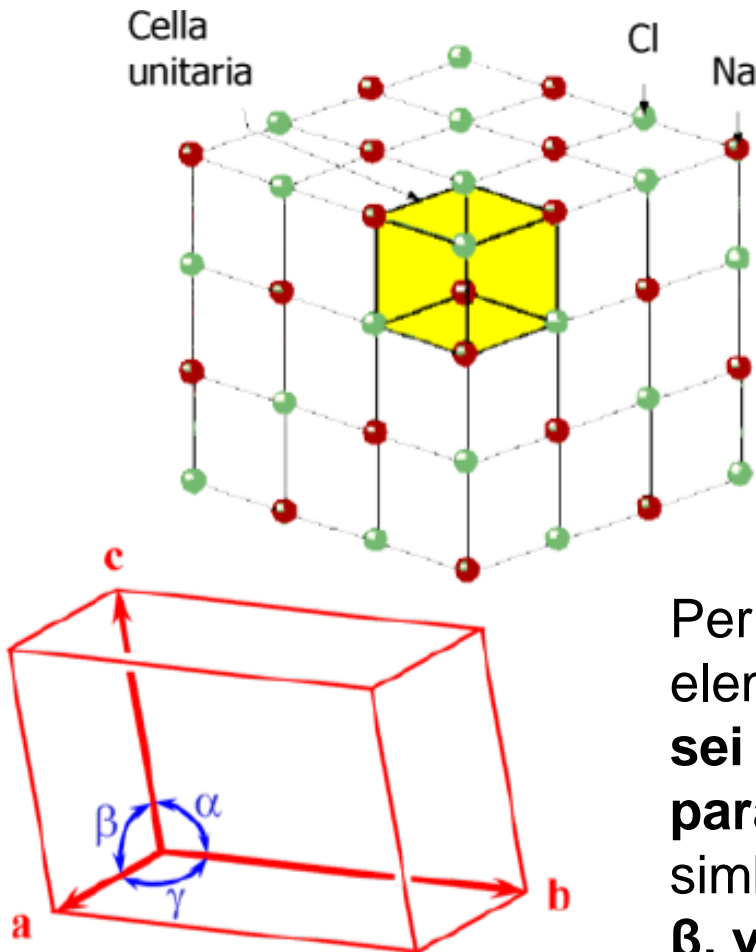
Nel reticolo cristallino, tutte le **maglie elementari** hanno la stessa forma, dimensione e contenuto.

In genere, l'origine della **maglia elementare** può essere scelta **arbitrariamente**. Nella figura di fianco, forma e contenuto della maglia elementare sono gli stessi della figura in alto.



Cristallografia reticolare

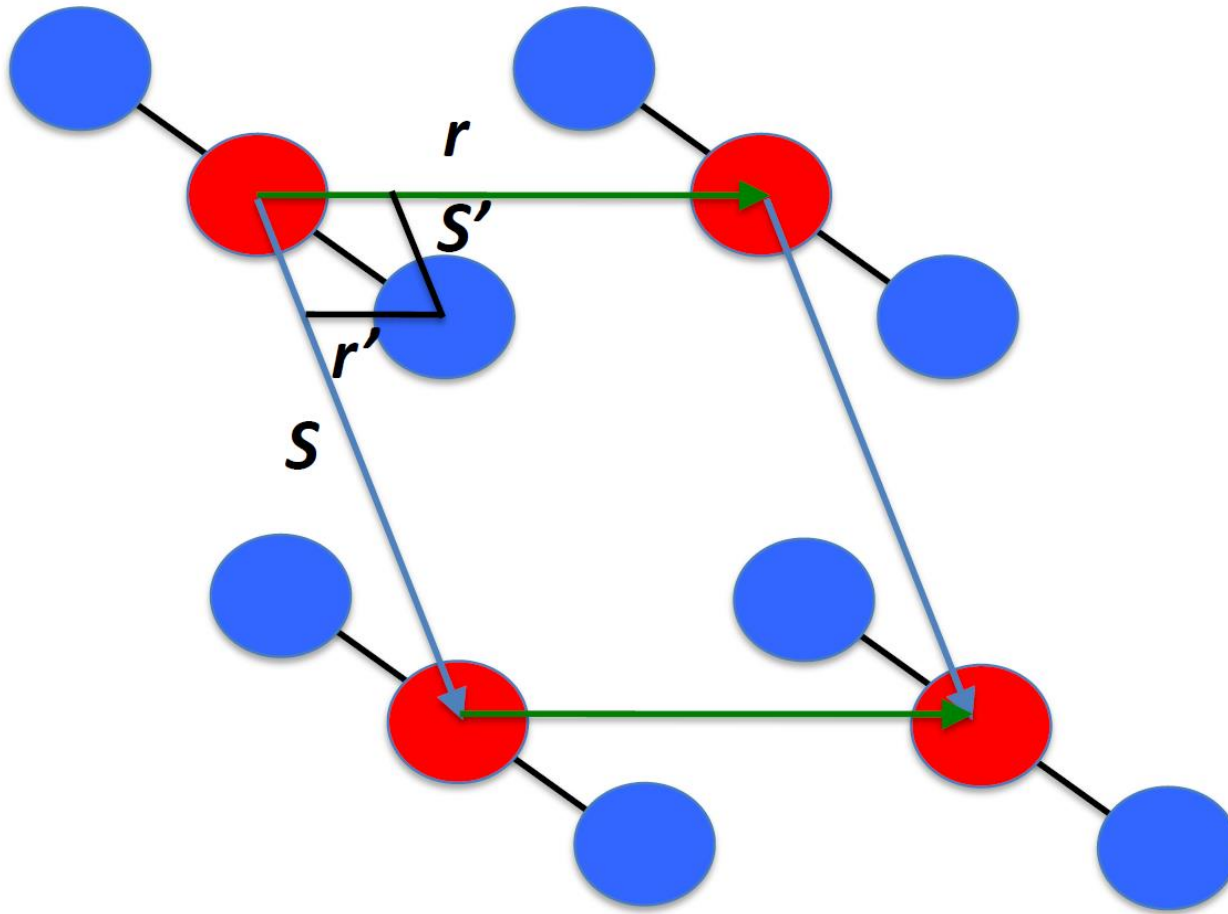
Traslando la maglia elementare in tre dimensioni si ottiene la **cella elementare**, che rappresenta la **più piccola porzione di volume del reticolo** che, traslata parallelamente a se stessa, **ricostruisce l'intero cristallo**.



Per descrivere completamente la cella elementare occorre specificare un totale di **sei quantità scalari**, che sono chiamati **parametri reticolari** e si indicano con i simboli: **a, b, c** = lunghezze degli spigoli; **α , β , γ** = angoli tra gli spigoli

Cristallografia reticolare

Posizioni atomiche

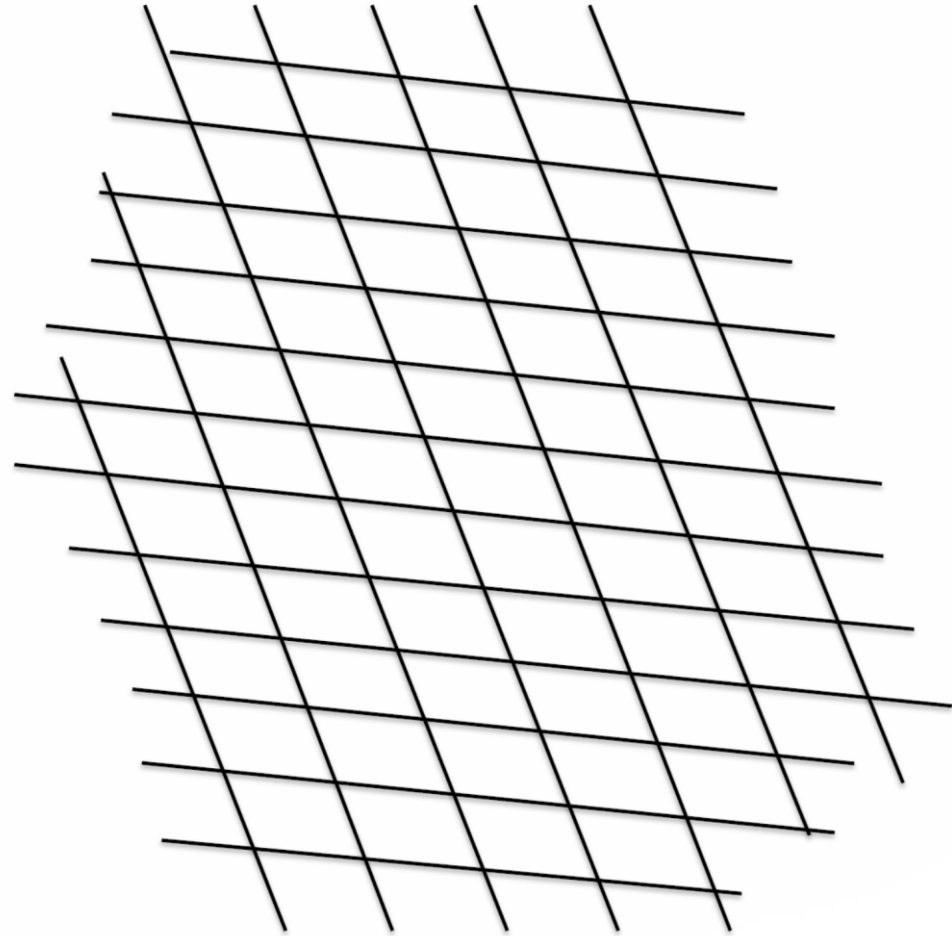


$$X=r'/r$$
$$Y=s'/s$$
$$Z=t'/t$$

Cristallografia reticolare

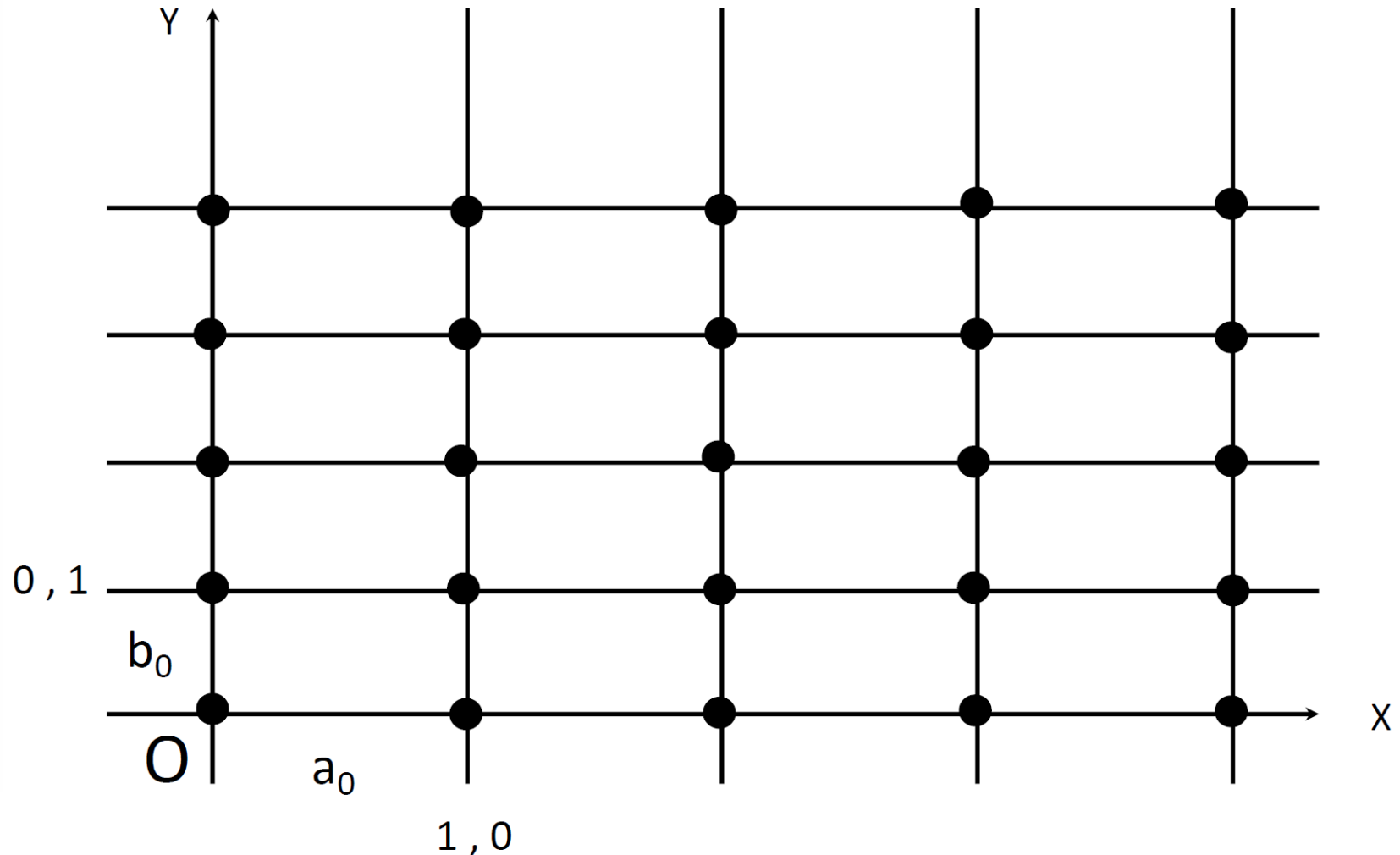
RETICOLO DI TRASLAZIONE

- **NODO**: vertice delle maglie del reticolo.
- I nodi sono tutti equivalenti.
- Nodi disposti lungo una retta costituiscono i **FILARI** reticolari.
- Filari reticolari paralleli sono equivalenti.
- Un insieme di nodi che giacciono su uno stesso piano immaginario costituisce il **PIANO RETICOLARE**.
- I piani reticolari possono essere identificati mediante un tripletto di indici (h, k, l) detti **INDICI DI MILLER**



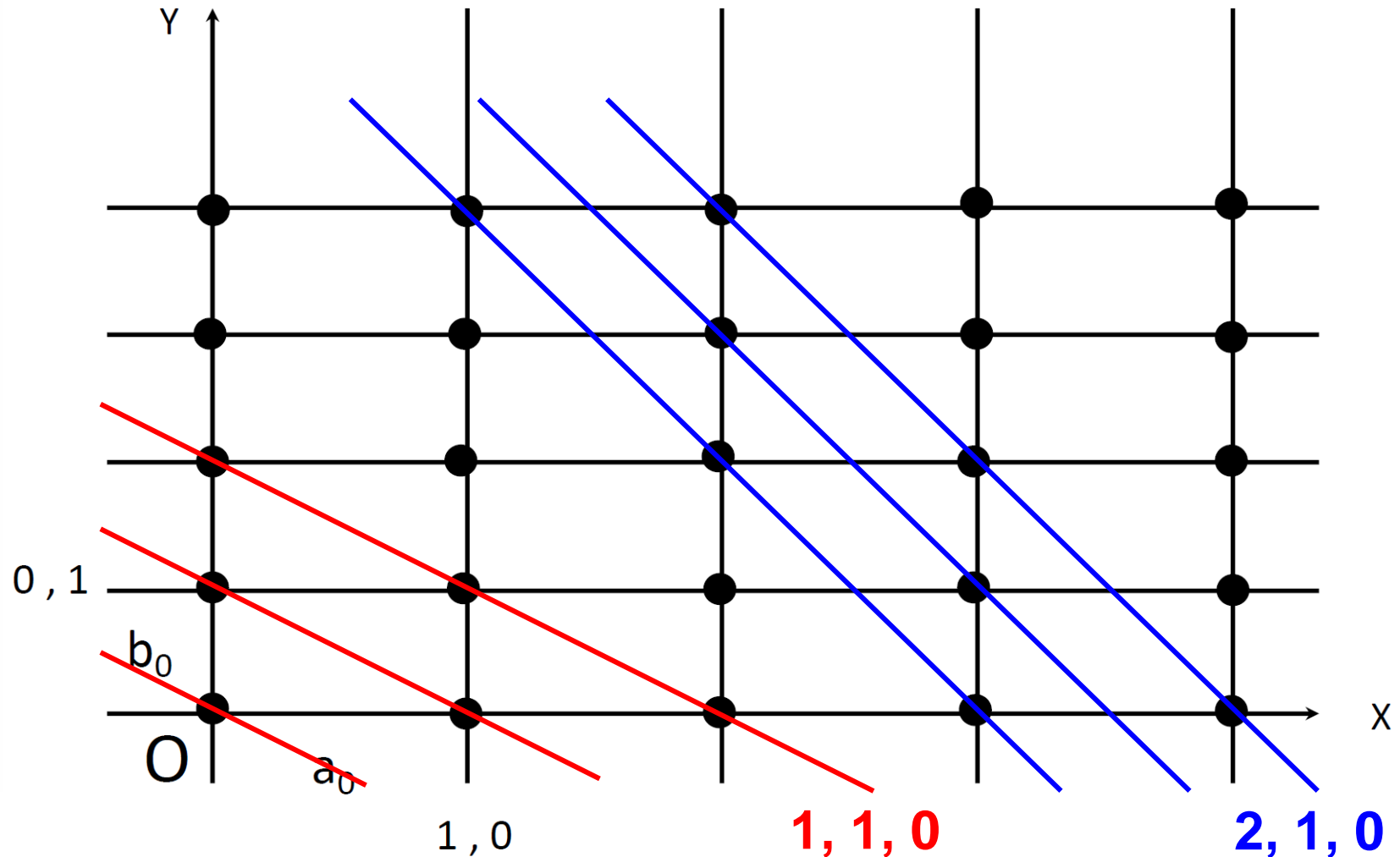
Cristallografia reticolare

Indici dei Piani: $h = a_0/a'$ $k = b_0/b'$ $l = c_0/c'$

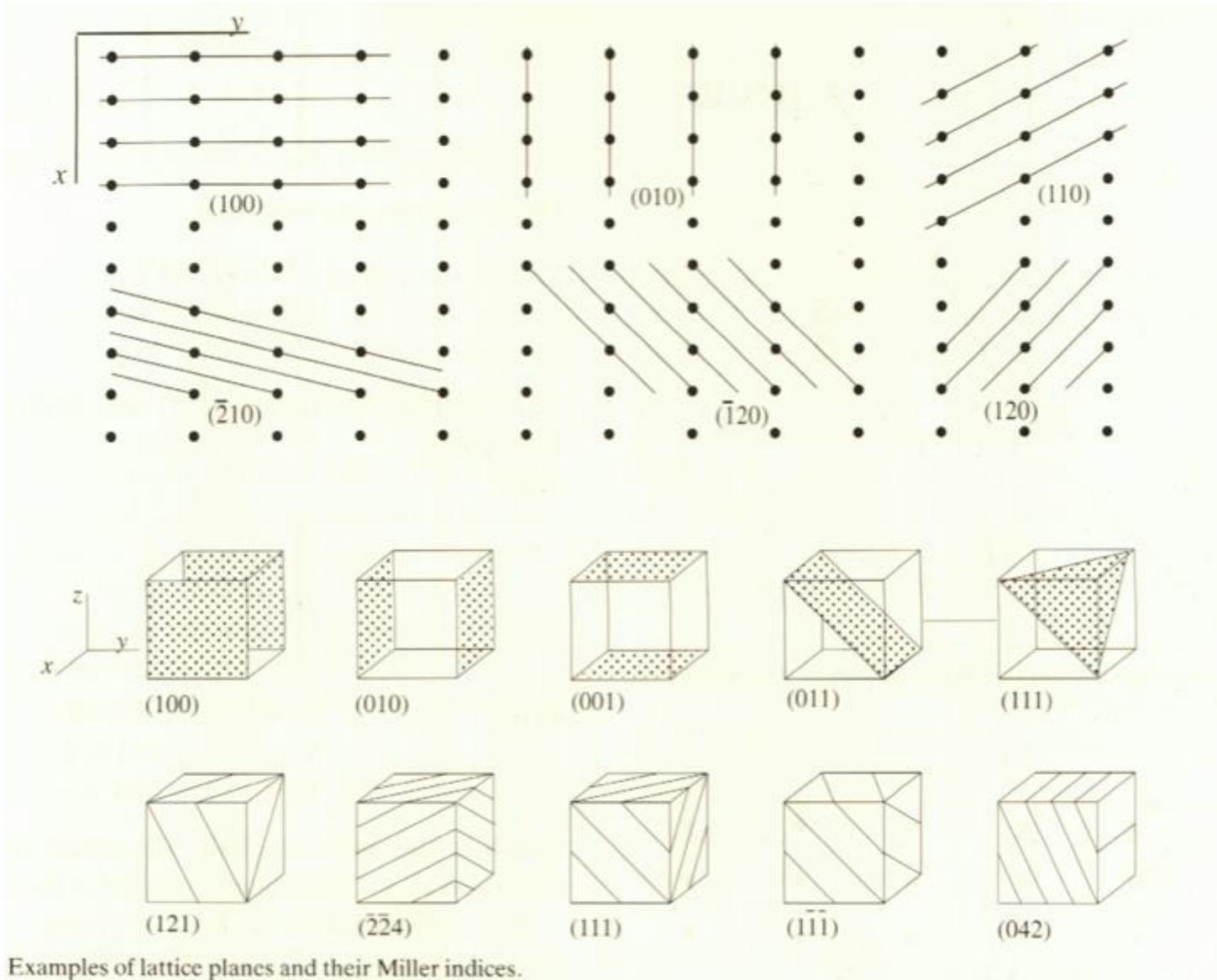


Cristallografia reticolare

Indici dei Piani: $h=a_0/a'$ $k=b_0/b'$ $l=c_0/c'$



Cristallografia reticolare



Cristallografia reticolare

PROPRIETÀ DEI RETICOLI

- Filari paralleli hanno lo stesso periodo di traslazione.
- Piani reticolari paralleli hanno la stessa densità reticolare (numero di nodi per unità di superficie).
- La distanza tra due piani reticolari paralleli si chiama **distanza interplanare**.



Cristallografia reticolare

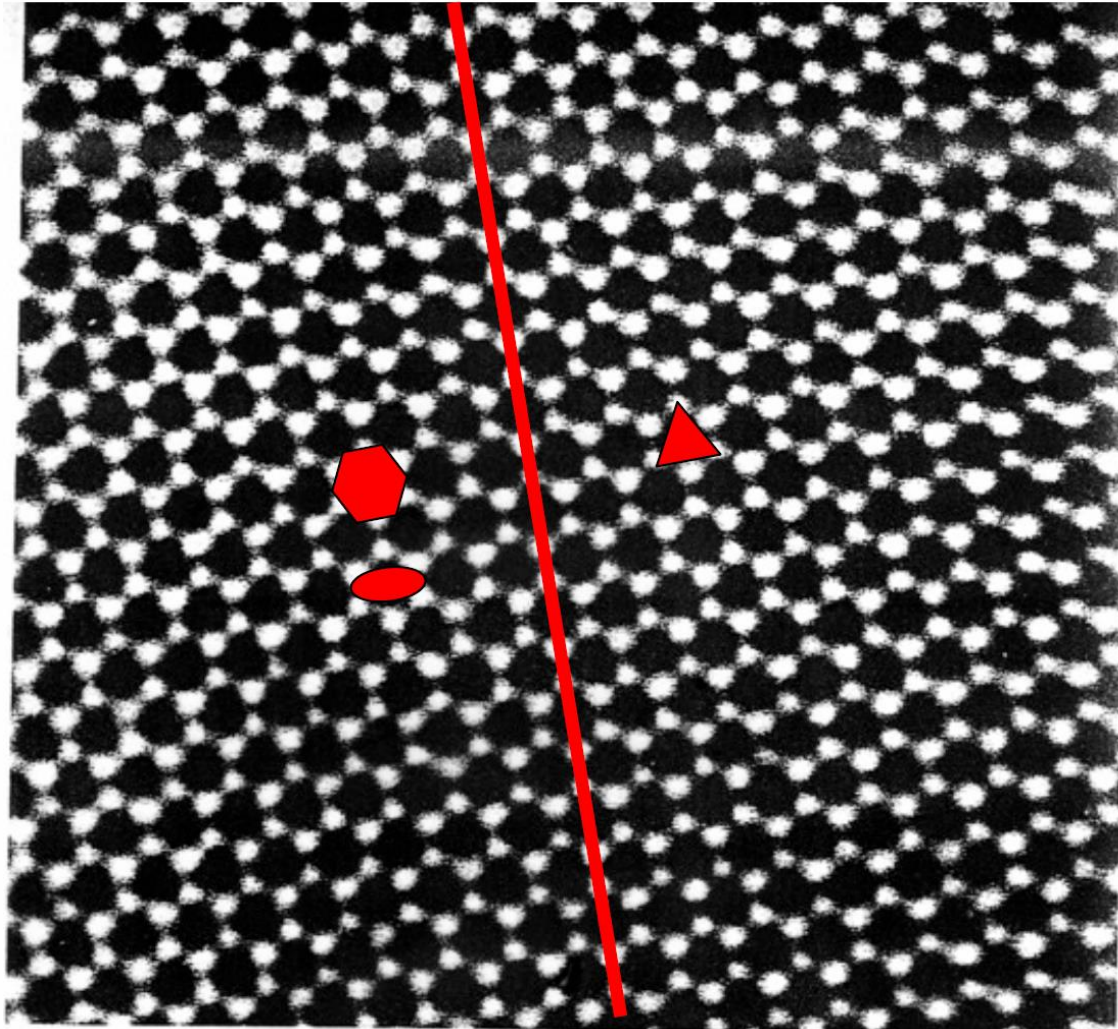


Figure 1.1. This image of the crystal structure of the mineral cordierite, ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) has been taken with a high resolution transmission electron microscope. It is a projection, through a very thin ($\sim 200 \text{ \AA}$) slice, of the atomic distribution, the black spots representing hollow channels through the structure while the white spots can be equated with the regions of high atomic density, arranged around the channels in 6-fold rings. It is shown here to illustrate some aspects of the periodicity and symmetry of crystalline materials. (Scale: The distance between the black spots is $\sim 9.7 \text{ \AA}$ or 0.97 nm .)

Cristallografia reticolare

- La disposizione regolare degli atomi nelle tre dimensioni dello spazio determina una forma geometrica caratteristica: il reticolo cristallino tipico di ogni specie mineralogica.
- Per classificare i cristalli in base alla loro forma geometrica si fa riferimento agli elementi di simmetria (piano, asse, centro) che definiscono il grado di simmetria. I cristalli di una stessa specie, a parità di condizioni esterne, hanno sempre lo stesso grado di simmetria.



Cristallografia reticolare

Elementi di simmetria

Operazioni di simmetria

Assi di rotazione



Rotazione attorno ad un asse

Piani di riflessione



Riflessione da parte di uno specchio

Centro di simmetria



Inversione intorno ad un punto centrale

Assi di rotoinversione

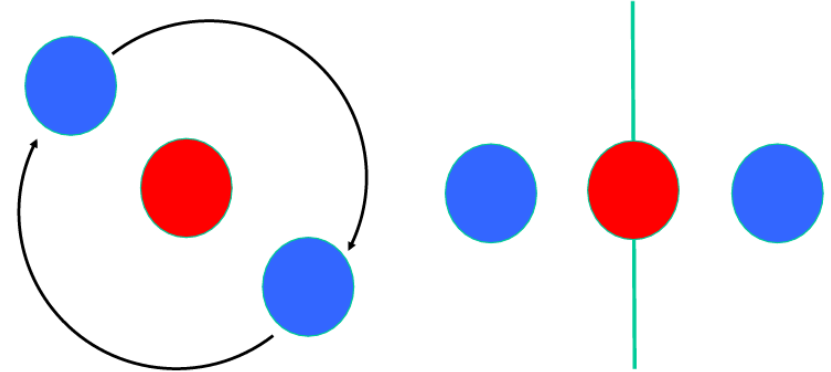


Combinazione di Rotazione ed Inversione

Cristallografia reticolare

ROTAZIONE

Asse di rotazione: linea immaginaria attorno al quale un motivo può essere ruotato e ripetere se stesso con lo stesso aspetto una o molte volte durante una rotazione completa.



Per i cristalli i tipi di rotazione permessi, ossia quelli compatibili con i reticoli cristallini, sono i seguenti:

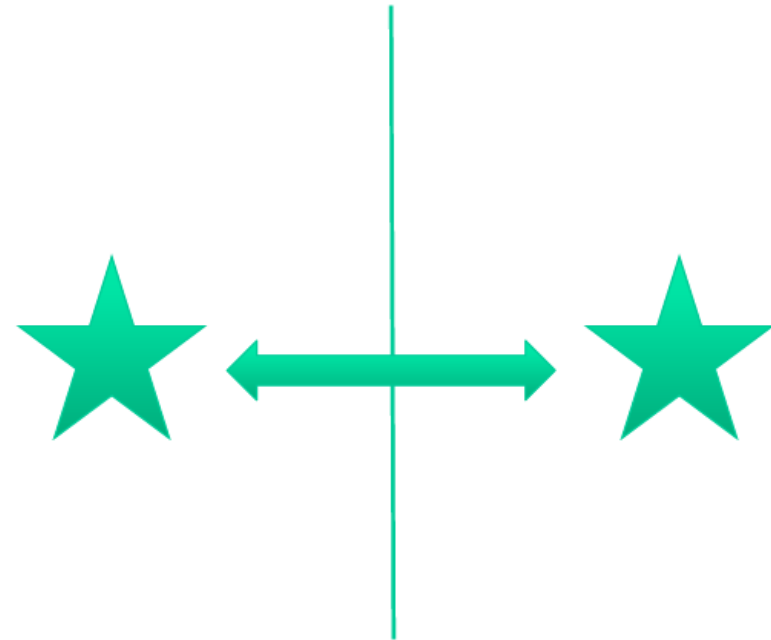
- $a = 360^\circ$ ordine 1
- $a = 180^\circ$ ordine 2
- $a = 120^\circ$ ordine 3
- $a = 90^\circ$ ordine 4
- $a = 60^\circ$ ordine 6

Il numero di duplicazioni del motivo durante una rotazione di 360° dà il nome (ordine) all'asse di rotazione. Non sono possibili assi di ordine 5, 7 o superiori, perché modificano la periodicità dei reticoli cristallini.

Cristallografia reticolare

RIFLESSIONE (m)

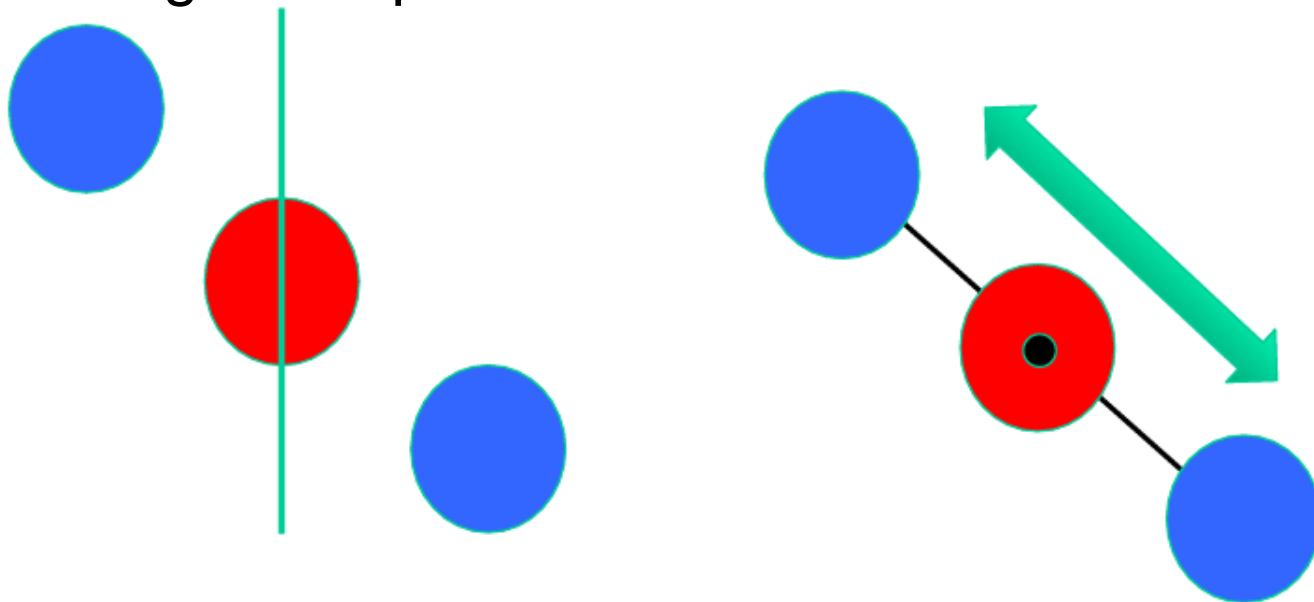
- Una riflessione produce un'immagine speculare attraverso un piano di riflessione m .
- Il motivo generato ha orientazione opposta al motivo originale e si dice che i due formano una **coppia enantiomorfa**.
- Un **piano di simmetria** è quindi un piano immaginario che divide il cristallo in due metà ciascuna delle quali è l'immagine speculare dell'altra.



Cristallografia reticolare

INVERSIONE (i)

- Un'operazione di inversione produce un oggetto invertito tramite un **centro di simmetria** o di **inversione**.
- Invertire significa tracciare linee immaginarie da ogni punto dell'oggetto attraverso il centro di inversione e alla stessa distanza sul lato opposto del centro. L'oggetto viene quindi ricreato collegando i punti.



Cristallografia reticolare

Il numero delle combinazioni possibili dei diversi elementi di simmetria NON E' ILLIMITATO. In base al grado di simmetria i cristalli vengono ordinati in:

3 gruppi cristallini (in base alle caratteristiche degli assi di cella)

- Monometrico ($a=b=c$)
- Dimetrico ($a=b\neq c$)
- Trimetrico ($a\neq b\neq c$)

7 sistemi cristallini (in base alle caratteristiche degli angoli di cella)

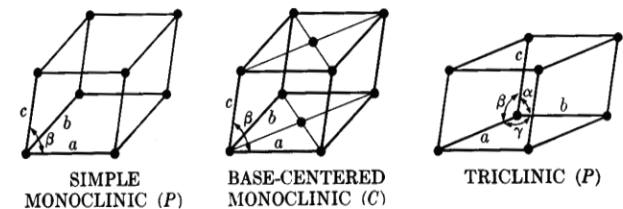
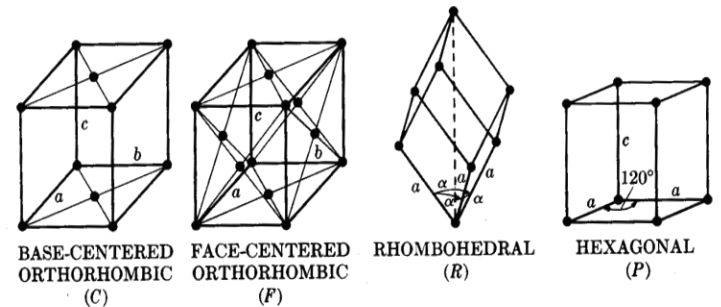
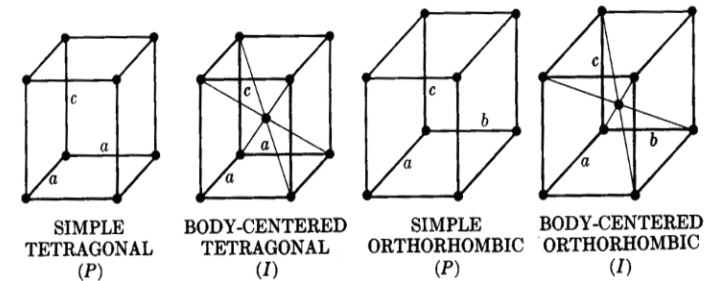
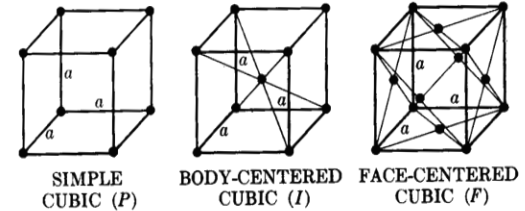
- Cubico
- Esagonale (Trigonale)
- Trigonale romboedrico
 - Tetragonale
 - Ortorombico
 - Monoclino
 - Triclino



Cristallografia reticolare

RETICOLI DI BRAVAIS

- Descrivono i vari tipi di celle elementari possibili nei cristalli.
- Insieme infinito di punti discreti aventi disposizione geometrica sempre uguale in tutto lo spazio.
- Vi sono 7 reticoli primitivi e 7 non primitivi (primitivo (P) = nodi solo ai vertici; C = a base centrata; I = a corpo centrato; F = a facce centrate).
- I reticoli primitivi sono basati su celle elementari a forma di parallelepipedo rispecchianti il sistema di simmetria del cristallo.

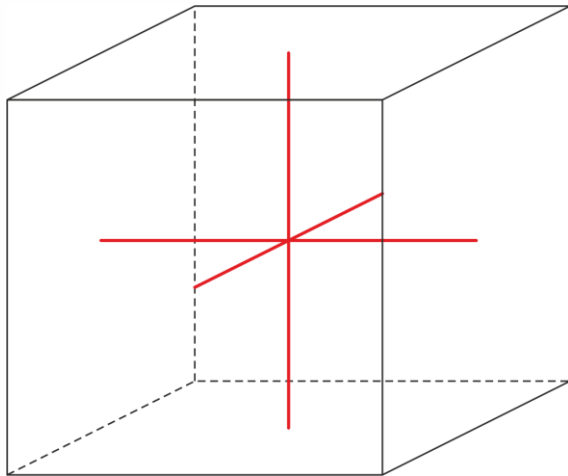


Cristallografia reticolare

SISTEMA CUBICO

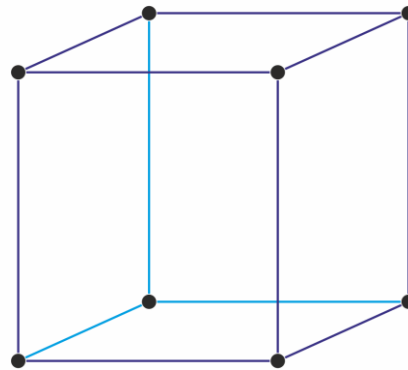
Il sistema cubico (o isometrico) è quello a più alta simmetria. In questo sistema cristallino i tre assi hanno uguale lunghezza e sono tutti ad angolo retto tra loro.

Assi cristallografici

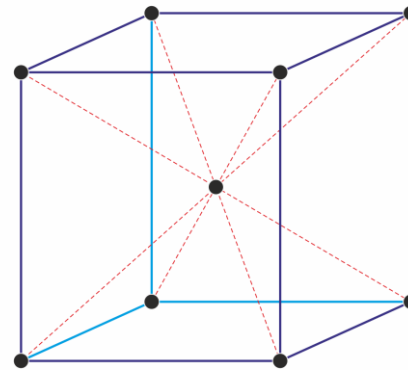


$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

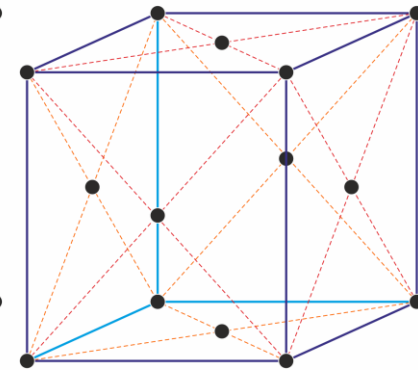
Reticoli di Bravais



Primitivo (P)



Corpo centrato (I)



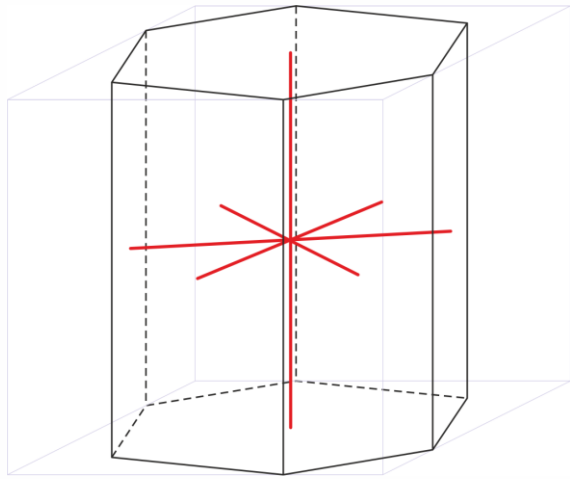
Facce centrate (F)

Cristallografia reticolare

SISTEMA ESAGONALE (TRIGONALE)

Il sistema esagonale (trigonale) possiede quattro assi cristallografici. Tre assi (indicati con a_1 , a_2 e b) di uguale lunghezza giacciono sul piano orizzontale facendo un angolo di 120° l'uno con l'altro. Il quarto asse è (c) più lungo o più corto ed è disposto perpendicolarmente al piano degli altri tre.

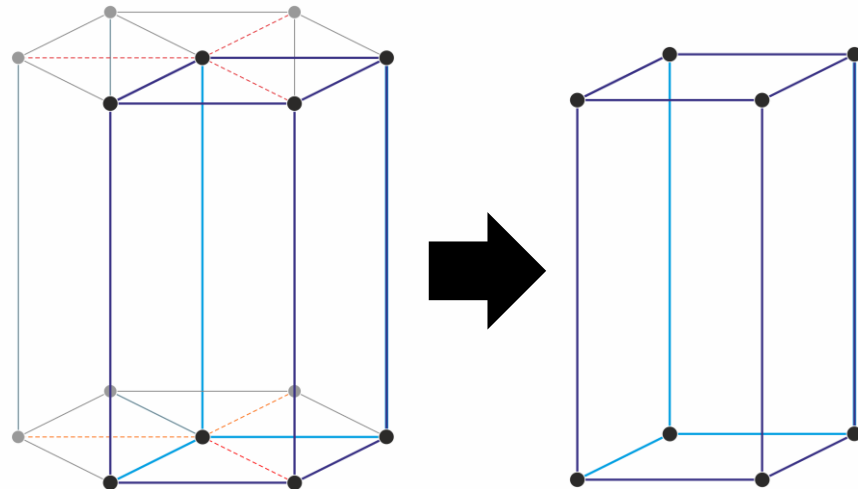
Assi cristallografici



$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

Reticoli di Bravais



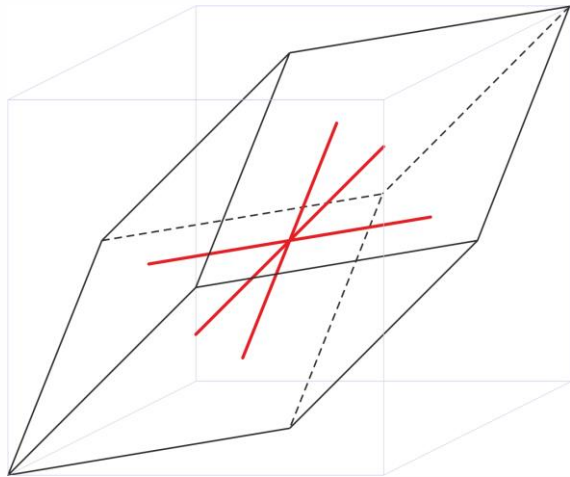
Primitivo (P)

Cristallografia reticolare

SISTEMA TRIGONALE ROMBOEDRICO

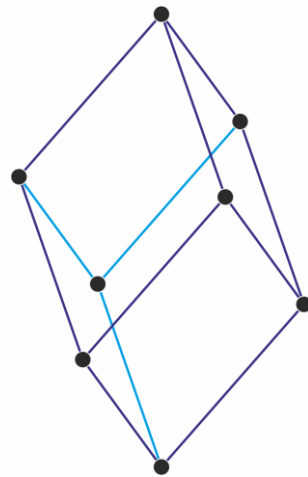
Il sistema trigonale romboedrico può essere pensato come il sistema cubico allungato lungo una diagonale del corpo. In questo sistema cristallino i tre assi della croce assiale hanno tutti uguale lunghezza e formano tra loro angoli uguali e diversi da 90° .

Assi cristallografici



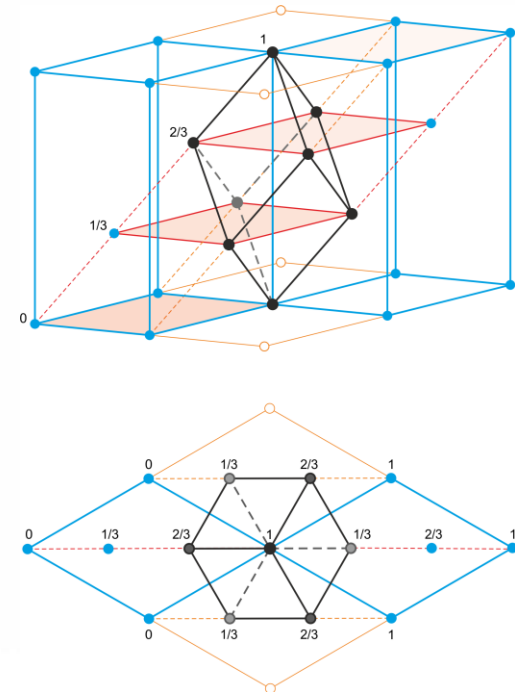
$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

Reticoli di Bravais



Romboedrico primitivo (R)

Relazione tra reticolo esagonale e cella romboedrica

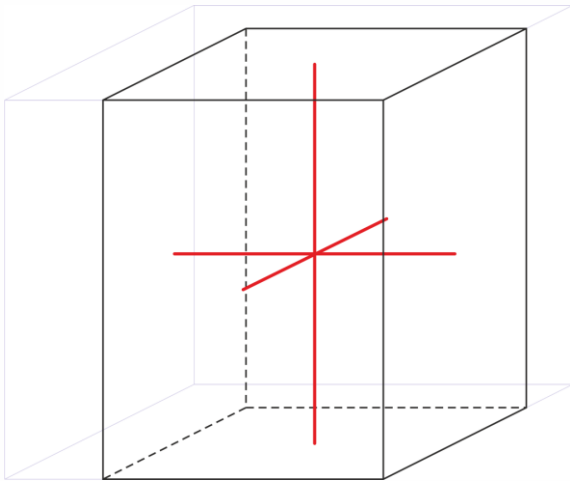


Cristallografia reticolare

SISTEMA TETRAGONALE

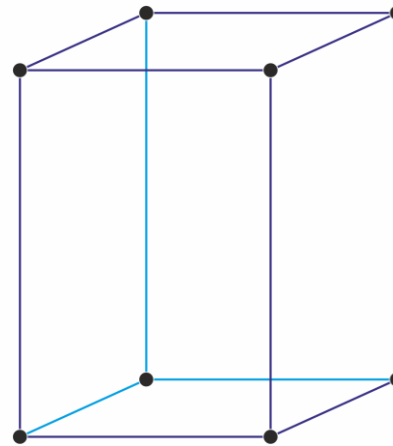
Il sistema tetragonale possiede tre assi cristallografici perpendicolari tra loro. Due degli assi hanno eguale lunghezza, il terzo è più lungo o più corto.

Assi cristallografici

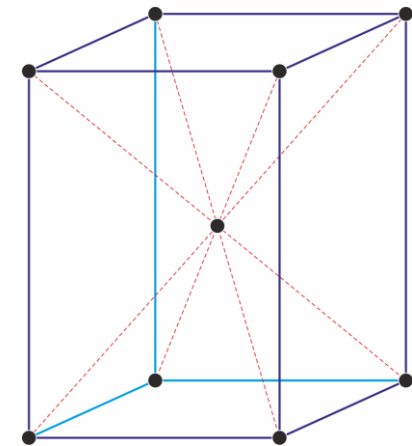


$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Reticoli di Bravais



Primitivo (P)



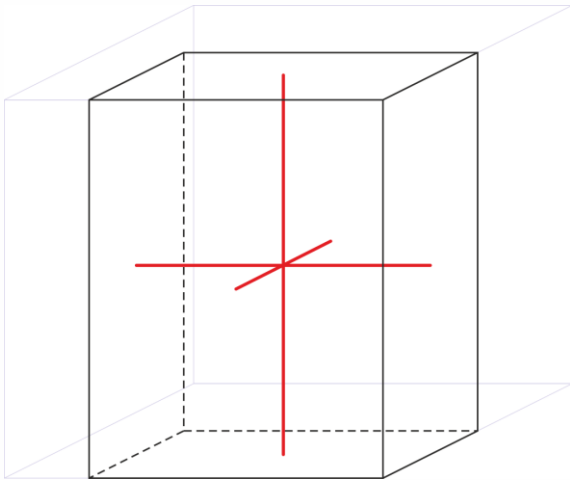
Corpo centrato (I)

Cristallografia reticolare

SISTEMA ORTOROMBICO

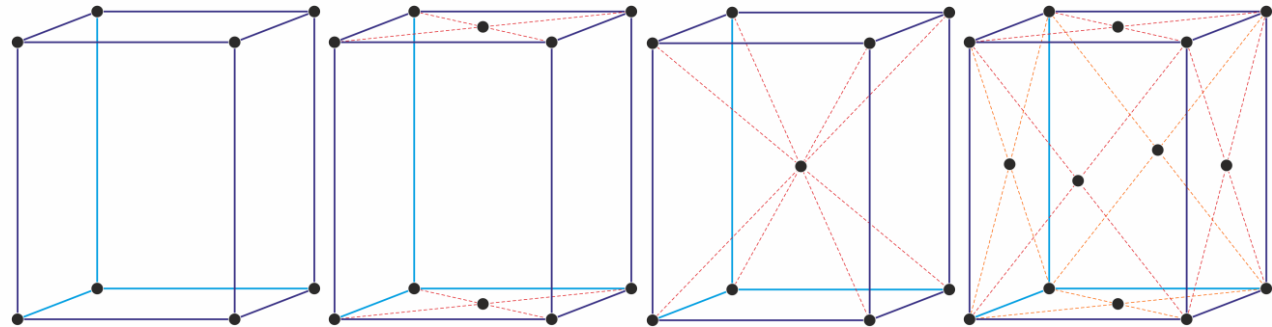
Nel sistema ortorombico (o rombico) i tre assi sono tutti ortogonali, ma tutti di una lunghezza diversa.

Assi cristallografici



$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Reticoli di Bravais



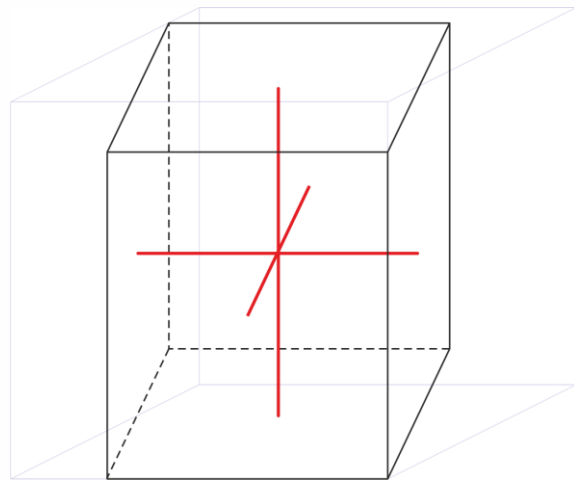
Primitivo (P) Base centrata (C) Corpo centrato (I) Facce centrate (F)

Cristallografia reticolare

SISTEMA MONOCLINO

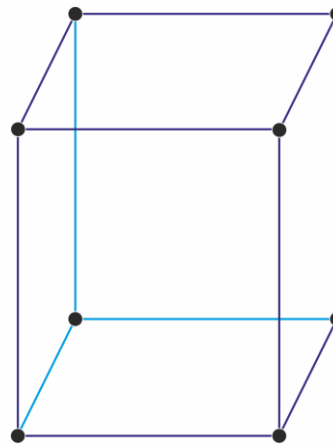
Nel sistema monoclino si hanno tre assi di differente lunghezza, di cui due a 90° ed il terzo con altra angolazione.

Assi cristallografici

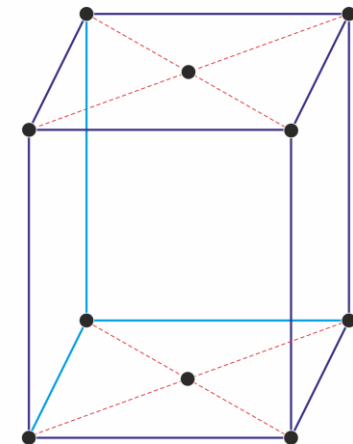


$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$

Reticoli di Bravais



Primitivo (P)



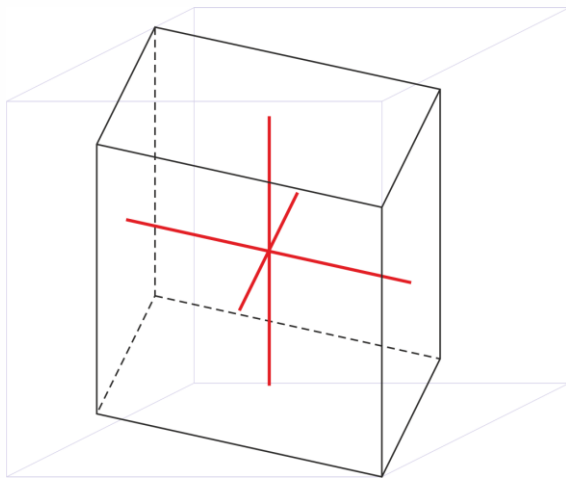
Base centrata (C)

Cristallografia reticolare

SISTEMA TRICLINO

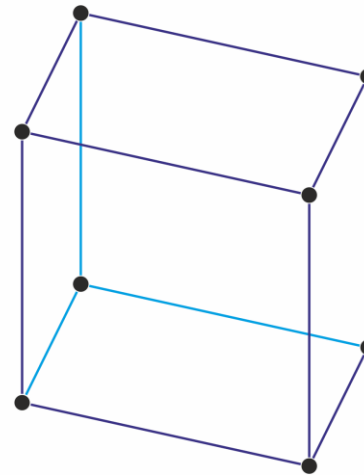
Il sistema triclino è il sistema a più basso grado di simmetria. Nel sistema triclino, gli assi hanno lunghezza differente e non sono perpendicolari tra loro.

Assi cristallografici



$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

Reticoli di Bravais

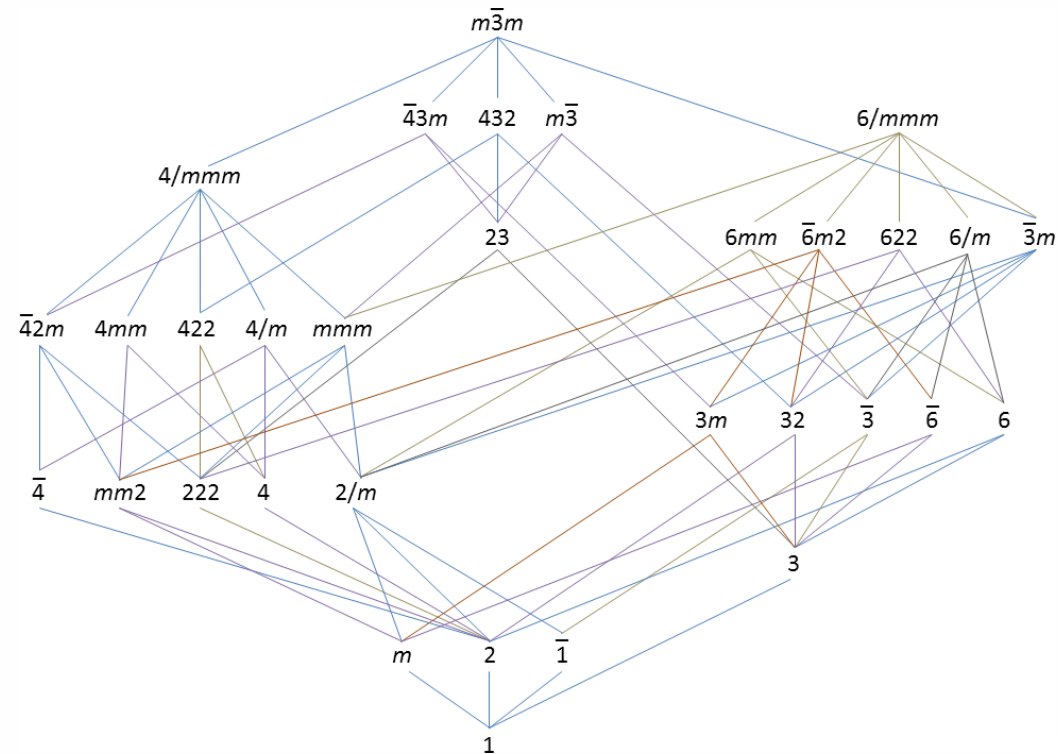


Primitivo (P)

Cristallografia reticolare

GRUPPI PUNTUALI

- Anche chiamate **classi di simmetria, classi cristalline.**
- Gruppo di operazioni di simmetria che lasciano almeno un punto nella posizione originaria.
- Un oggetto isolato avrebbe infinite classi di simmetria, ma si pone come condizione che la simmetria sia presente in un reticolo. Con questa condizione sono possibili solo assi di rotazione di ordine 1, 2, 3, 4 e 6.
- **Queste restrizioni riducono le simmetrie possibili in tre dimensioni a 32.**



Cristallografia reticolare

GRUPPI PUNTUALI

- Il Sistema Hermann-Mauguin, noto anche come Sistema Internazionale, è una notazione utilizzata in cristallografia per descrivere i diversi gruppi puntuali.
- Deve il suo nome al cristallografo tedesco Carl Hermann e al mineralogista francese Charles Victor Mauguin.

I 32 gruppi puntuali cristallografici tridimensionali sono indicati nel seguente modo:

- 1, $\bar{1}$
- 2, m, $\frac{2}{m}$
- 222, mm2, mmm
- 4, $\bar{4}$, $\frac{4}{m}$, 422, 4mm, $\bar{4}2m$, $\frac{4}{m}mm$
- 3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$
- 6, $\bar{6}$, $\frac{6}{m}$, 622, 6mm, $\bar{6}2m$, $\frac{6}{m}mm$
- 23, $m\bar{3}$, 432, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$

TRICLINO

MONOCLINO

ORTOROMBICO

TETRAGONALE

TRIGONALE

ESAGONALE

CUBICO

Il numero indica l'ordine dell'asse di simmetria n-ario, la lettera "m" un piano speculare, la barra indica che il piano speculare è perpendicolare all'asse di simmetria, mentre la lineetta sopra il numero indica che l'elemento di simmetria è combinato con una inversione.

Cristallografia reticolare

GRUPPI SPAZIALI

- Formati dalla combinazione dei 32 gruppi puntuali con i 14 reticoli di Bravais.
- Rappresentano le possibili associazioni coerenti di operatori di simmetria, capaci di portare in coincidenza un atomo con altri ad esso equivalenti.
- Mentre nelle 32 Classi cristalline (o puntuali) gli operatori di simmetria passano tutti per un punto, nei gruppi spaziali sono distribuiti nella cella elementare.
- **N. totale gruppi spaziali: 230.**
- Identificati da n. progressivo (1-230). In alternativa si può usare una simbologia composta da due parti: lettera maiuscola che identifica il tipo di reticolo (P, C, I, F) + simboli delle simmetrie indicati con il sistema Hermann-Mauguin.



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCE

Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici



CENTRO PER I
BENI CULTURALI
DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Reticolo cristallino e morfologia esterna

Simmetria reticolare



simmetria morfologica



Natura reticolare dei cristalli



proprietà vettoriali



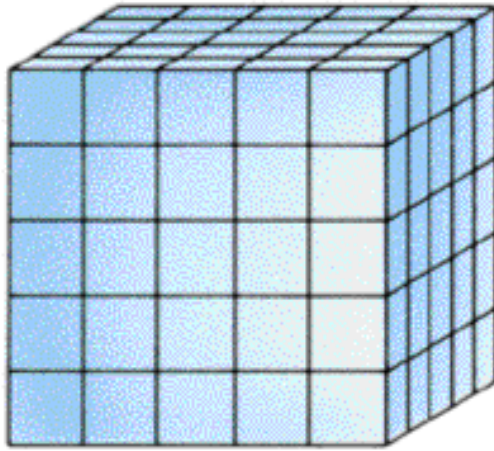
velocità di accrescimento delle facce



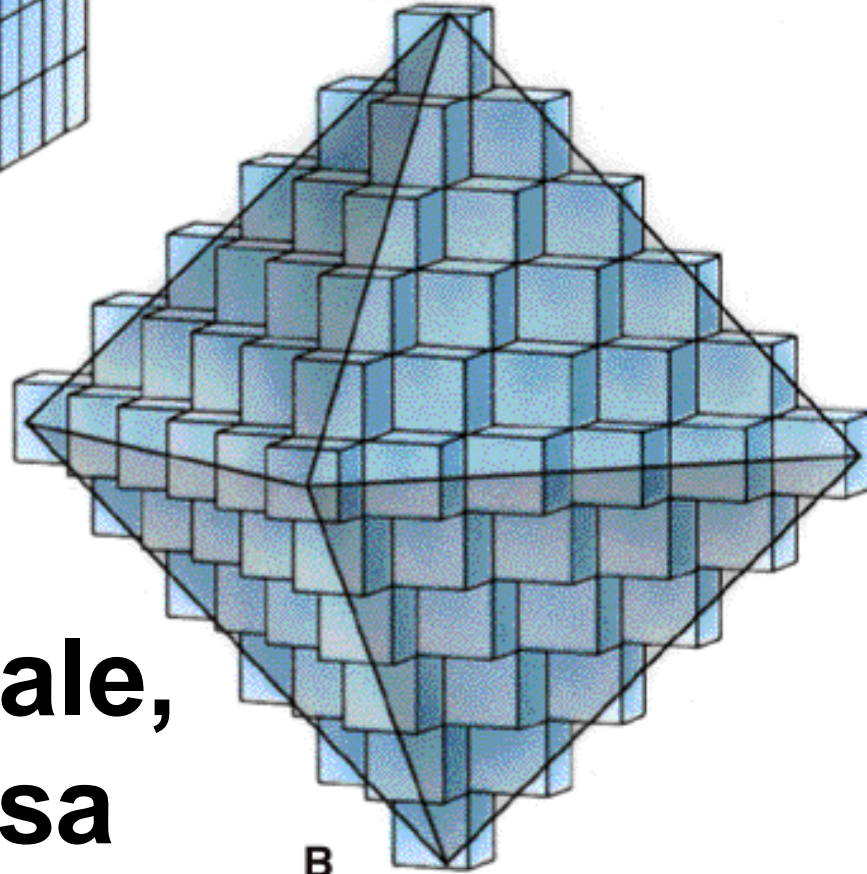
forma poliedrica



Reticolo cristallino e morfologia esterna



A



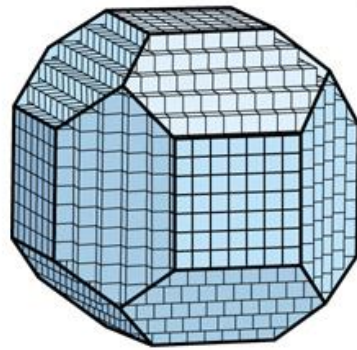
B

**Reticolo uguale,
forma diversa**

Reticolo cristallino e morfologia esterna

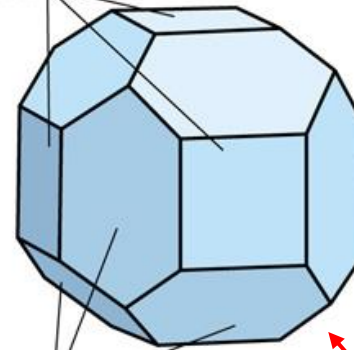
Copyright © McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Cella cubica



A

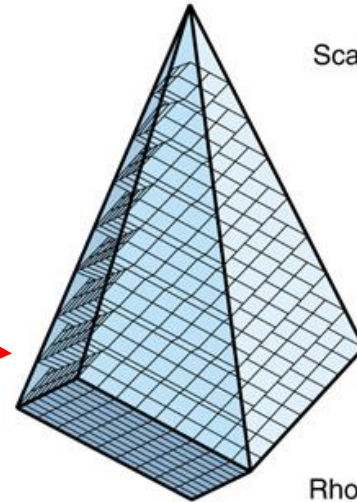
Cube faces



Dodecahedron faces

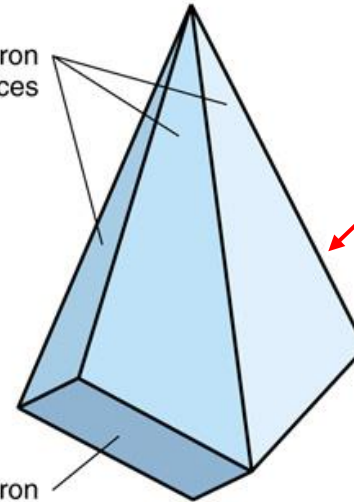
B

Cella Romboedrica



C

Scalenoedron faces

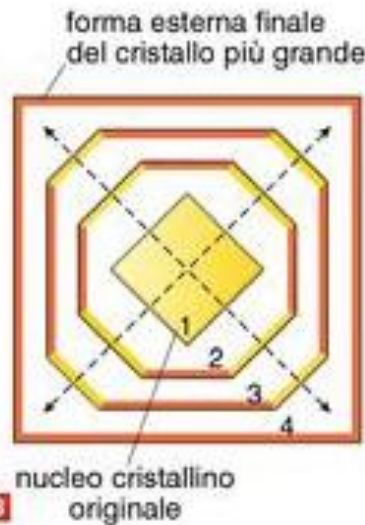
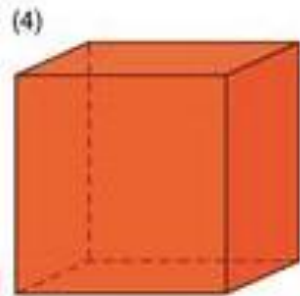
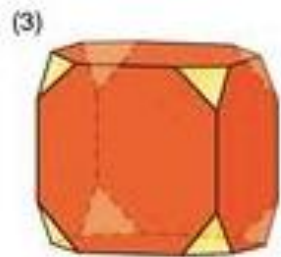
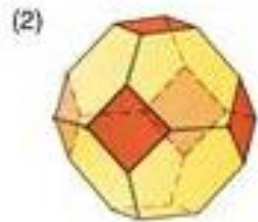
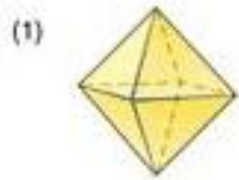


Rhombohedral face

D

Morfologie Macroscopiche

Reticolo cristallino e morfologia esterna



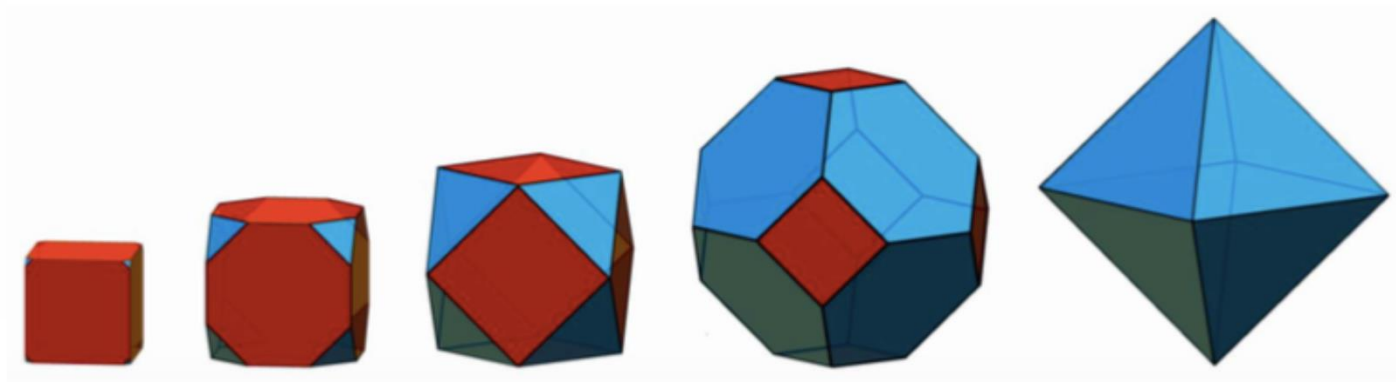
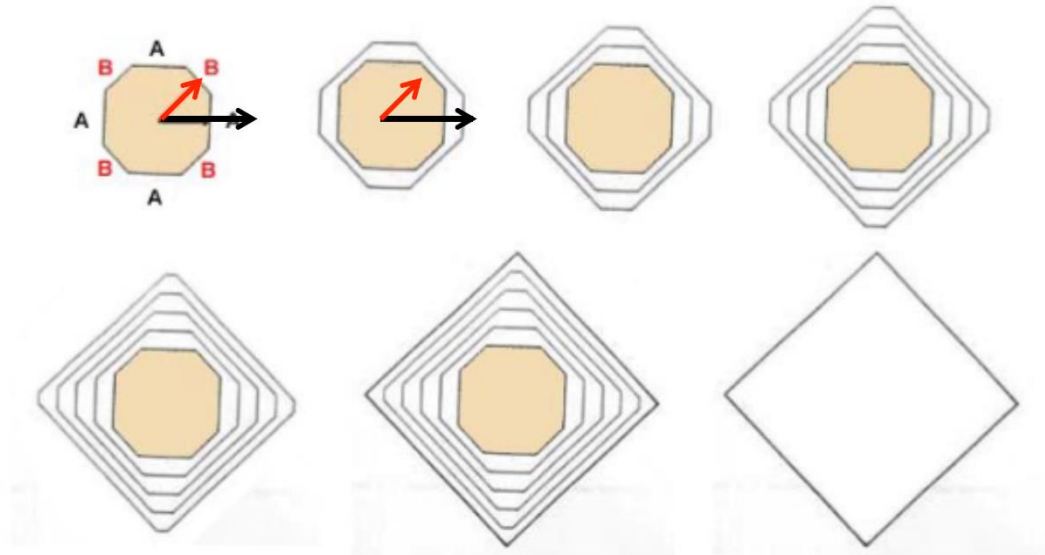
Effetto della diversa velocità di crescita delle superfici (facce) di un cristallo in funzione della differente densità reticolare.

A: da una forma iniziale a ottaedro (1, facce indicate in giallo) si passa ad un cristallo più grande, a forma di cubo (4, facce in rosso), cambiando la forma esterna attraverso vari stadi. Le facce dell'ottaedro crescono più velocemente, ma quelle del cubo più lente, si allargano fino a far sparire le altre.

B: il processo è messo in evidenza nella sezione trasversale del cristallo fatta ai diversi stadi: le frecce sono i vettori di crescita, che indicano la direzione di crescita più veloce; le facce sono i tratti perpendicolari alle frecce e scompaiono nello stadio 4. Gli stadi 2 e 3 mostrano combinazioni delle due forme che si osservano se lo sviluppo del cristallo si arresta.

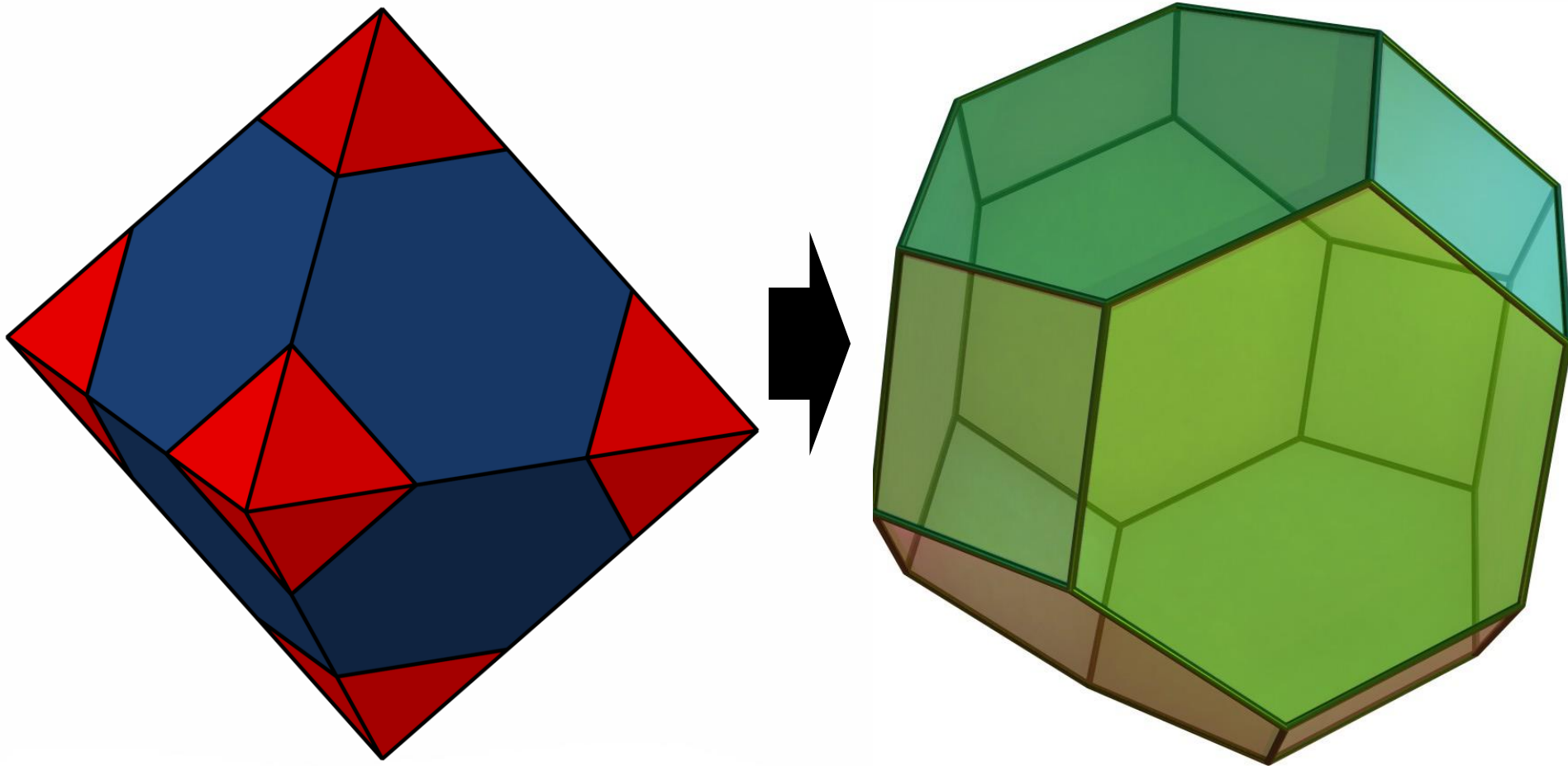
Reticolo cristallino e morfologia esterna

Le facce con velocità di crescita elevata tendono a scomparire dalla morfologia finale



Reticolo cristallino e morfologia esterna

Ottaedro troncato



Reticolo cristallino e morfologia esterna

Fluorite (CaF₂), ottaedri troncati



Reticolo cristallino e morfologia esterna

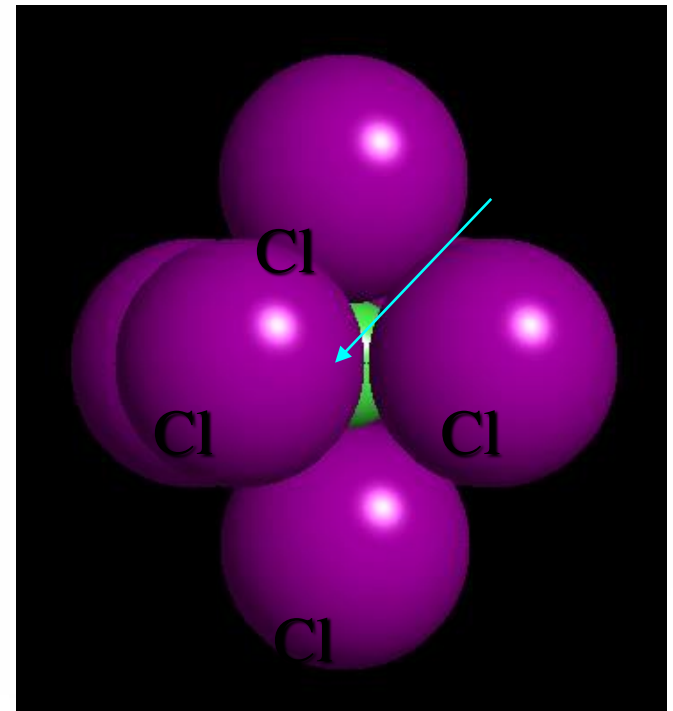
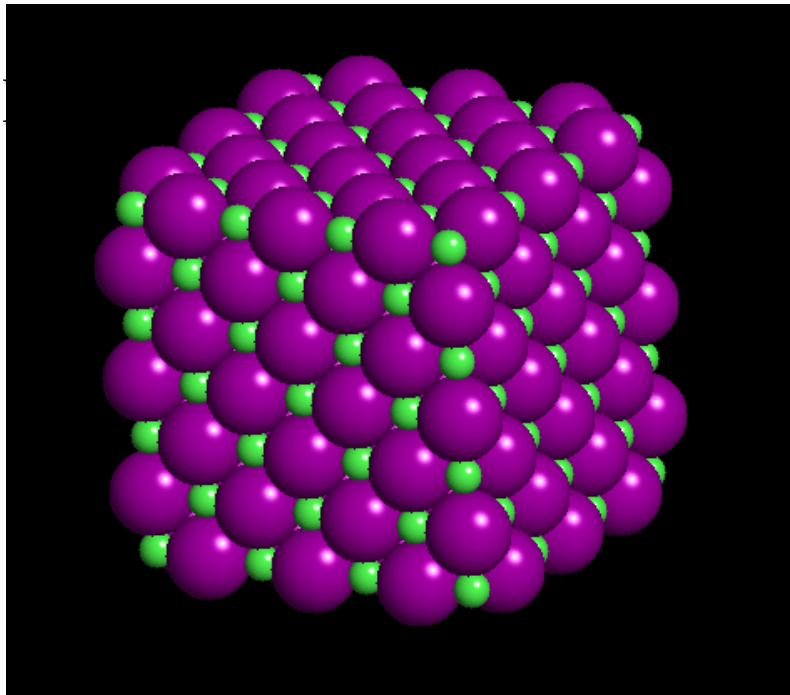
Fluorite (CaF_2), cubi perfetti



Numeri e poliedri di coordinazione

Per numero di coordinazione di un elemento, in un reticolo cristallino, si intende **il numero di ioni di carica opposta attratti a se**, mantenuti tutti ad un'ugual distanza tale da obbedire alla legge di Coulomb.

Es.: quale è il n.c. del **Na** in questo cristallo di halite?



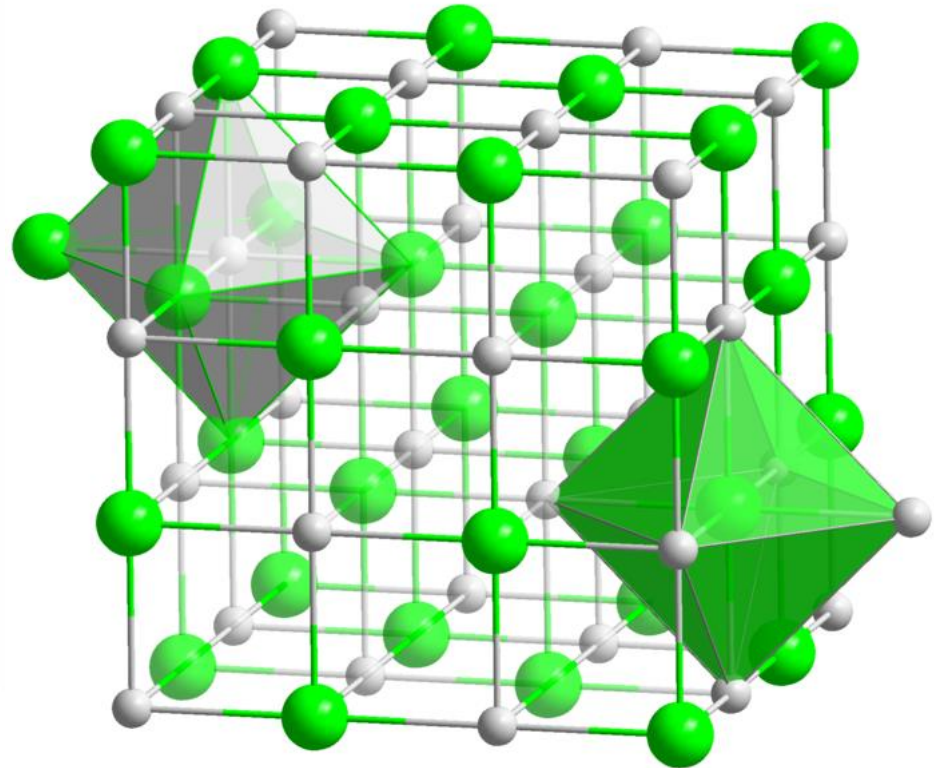
Numeri e poliedri di coordinazione

Gli ioni “coordinati” hanno la stessa distanza dallo ione “coordinante”, e sono localizzati ai vertici di poliedri ideali, chiamati “**poliedri di coordinazione**”.

Al centro del poliedro di coordinazione troviamo lo ione “coordinante”.

Numero di coord. = 6

Poliedro di coord. =
ottaedro



Numeri e poliedri di coordinazione

I numeri di coordinazione possibili sono (salvo eccezioni):

3, 4, 6, 8, 12

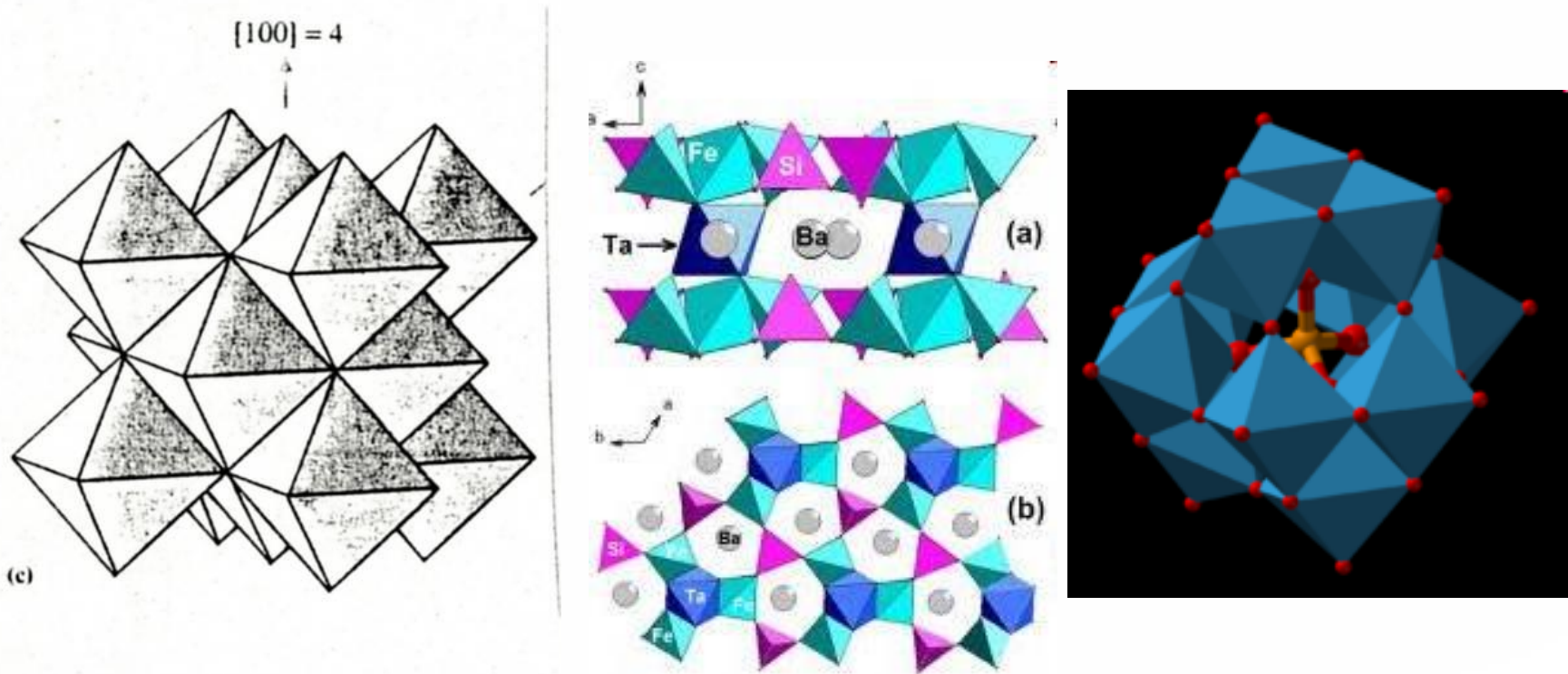
Il numero di coordinazione può essere previsto

dal rapporto $r_{\text{catione}}/r_{\text{anione}}$

	N.C.	Coordinazione		r_c/r_a
		Posizione degli atomi	Poliedro	
(a)	[12]		Cubooctaedro	1
(b)			Disettaedro	
(c)	[8]		Cubo	0,73
(d)	[6]		Prisma trigonale	0,53
(e)			Ottaedro	0,41
(f)	[4]		Quadrato	
(g)			Tetraedro	0,23

Numeri e poliedri di coordinazione

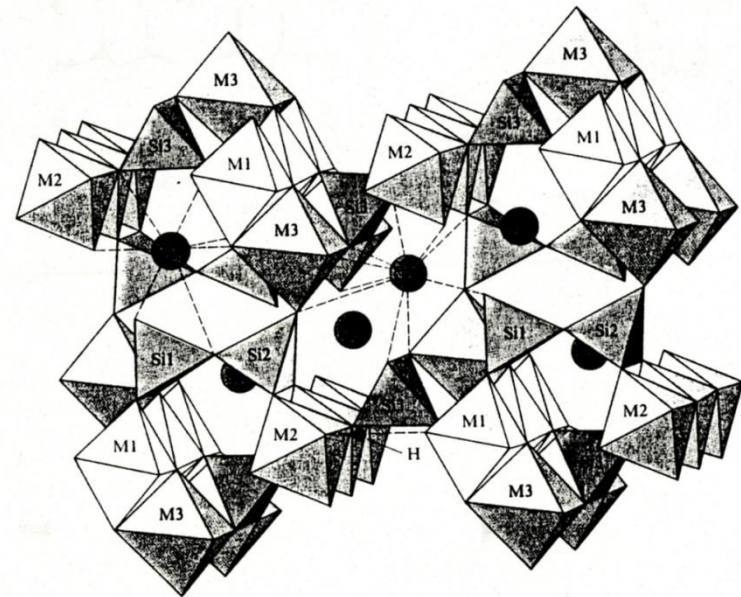
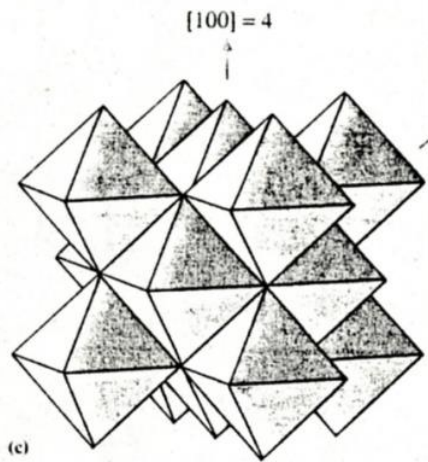
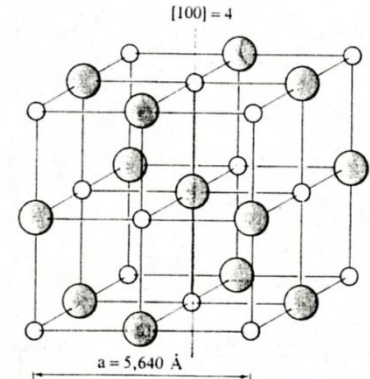
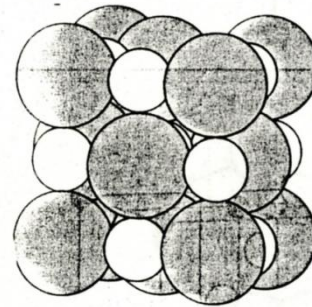
... di conseguenza **la struttura di un composto ionico può essere visualizzata** nel suo insieme con un **impilamento regolare di poliedri di coordinazione** che hanno in comune i vertici (o, più raramente, gli spigoli o le facce).



Numeri e poliedri di coordinazione

Riassumendo: vari tipi di rappresentazioni:

- 1) Sfere anioniche e cationiche
- 2) Ball & sticks
- 3) Poliedri di coordinazione
- 4) mista



Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

GRAZIE PER L'ATTENZIONE!



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

dbc
DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELL'ARTE, DEL CINEMA
E DELLA MUSICA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe

Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

CIBA CENTRO PER I
BENI CULTURALI

DIAGNOSTICA . RILIEVO . TECNOLOGIE