

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

Classificazione dei minerali

Minerali suddivisi in classi aventi struttura cristallografica simile.

La **Classificazione di Strunz** è una delle più conosciute e usate nel mondo. I minerali vengono divisi in 9 classi:

	Classe	<i>anione tipico</i>
I.	Elementi nativi	(Nessuno)
II.	Solfuri	S^{2-}
III.	Alogenuri	Cl^- , F^- , I^- , Br^-
IV.	Ossidi, idrossidi	O^{2-} , OH^-
V.	Carbonati, Nitrati, Borati	CO_3^{2-} , NO_3^- , BO_3^{3-}
VI.	Solfati	SO_4^{2-}
VII.	Fosfati, Arseniati, Vanadati	PO_4^{3-}
VIII.	Silicati	SiO_4^{4-}
IX.	Composti organici	

Classificazione dei minerali

- a) 8 elementi O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg costituiscono (più o meno) ~ 98.6% della crosta (ogni elemento >1%);
- b) 14 elementi sono compresi fra $0.01\% < X < 1\%$
Ti, H, P, Mn, F, S, Sr, Ba, C, Cl, Cr, Zr, Rb, V;
- c) I rimanenti 70 elementi hanno concentrazioni <0.01%.
Vale la pena ricordare che fra questi ci sono elementi molto “familiari” come: Cu, Zn, Pb.



Classificazione dei minerali

Abbondanza e grande raggio ionico dell'O²⁻



- L'arrangiamento geometrico degli ossigeni determina in grande misura la struttura della maggior parte dei minerali contenenti ossigeno.
- Altri anioni comuni: S²⁻, Cl⁻, F⁻ dominano la struttura di solfuri e alogenuri.
- Cationi si combinano con anioni formando gruppi anionici che a loro volta dominano la struttura di altri gruppi di minerali.

NO classificazione chimica basata sui cationi! Nessuna somiglianza fra tutti i minerali contenenti ad es. Fe.

Classificazione cristallografica → basata sull'anione o gruppo anionico predominante.

Classificazione chimico-strutturale → ogni gruppo di minerali ha certe proprietà comuni.

Classificazione dei minerali

Elementi nativi: metallici e non metallici (Au, S).

Solfuri: anione zolfo combinato con vari cationi (FeS_2).

Alogenuri: anioni F, Cl, I combinati con vari cationi (NaCl).

Ossidi: anione ossigeno combinato con vari cationi (MgO , Al_2O_3).

Idrossidi: gruppo ossidrile (OH) combinato con vari cationi (Mg(OH)_2).

Carbonati e nitrati: minerali con i gruppi anionici CO_3 o NO_3 (CaCO_3).

Borati: minerali con gruppi BO_x (MgAlBO_4).

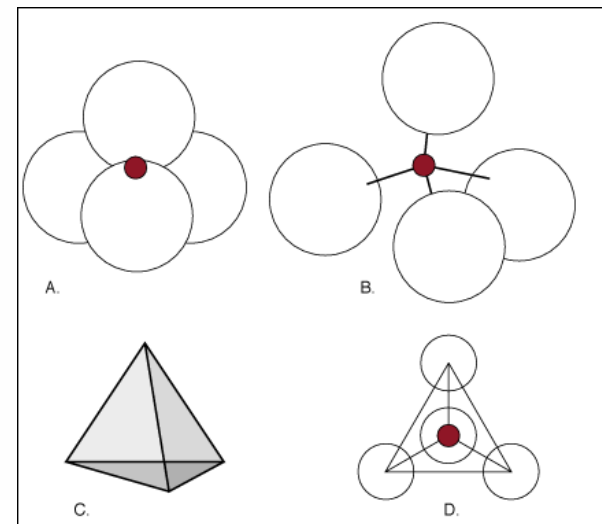
Solfati: minerali con gruppi SO_x (CaSO_4).

Cromati, tungstati, molibdati, fosfati, arseniati, vanadati: con gruppi CrO_x , WO_x , MoO_x , PO_x , AsO_x , VO_x (CaWO_4 , LiFePO_4).

Silicati: gruppi anionici SiO_4 legati fra loro in vari modi e combinati con cationi.

Gruppo molto ampio e articolato \Rightarrow

Classificazione dei silicati.



Elementi nativi

Non molto diffusi in natura; spesso sono ricavati da minerali più complessi.

Metalli nobili (**Au, Ag, Pt**), **Cu**, C, S, Pb, Hg.

Metalli che hanno scarsa affinità con l'ossigeno.

Placers: giacimenti di accumulo sedimentario di minerali magmatici o idrotermali (Au, Pt).

Cu, Ag: da solfuri che durante l'alterazione passano in soluzione, da questi in ambiente moderatamente riducente cristallizzano i metalli. No estrazione industriale.

Elementi nativi

Metalli	S.G.	Semimetalli	S. G.	Non-metalli	S.G.
Gruppo dell'oro		Gruppo dell'arsenico			
Oro (Au)	<i>Fm3m</i>	Arsenico (As)	<i>R$\bar{3}m$</i>	Zolfo (S)	<i>Fddd</i>
Argento (Ag)	<i>Fm3m</i>	Bismuto (Bi)	<i>R$\bar{3}m$</i>	Diamante (C)	<i>Fd3m</i>
Rame (Cu)	<i>Fm3m</i>	Antimonio (Sb)	<i>R$\bar{3}m$</i>	Grafite (C)	<i>P6₃mc</i>
Gruppo del Platino					
Platino (Pt)	<i>Fm3m</i>				
Iridio (Ir)					
Gruppo del Ferro					
Ferro (Fe)	<i>Im3m</i>				
Camacite (Fe-Ni)	<i>Im3m</i>				
Taenite (Fe-Ni)	<i>Fm3m</i>				

Elementi nativi

METALLI NATIVI

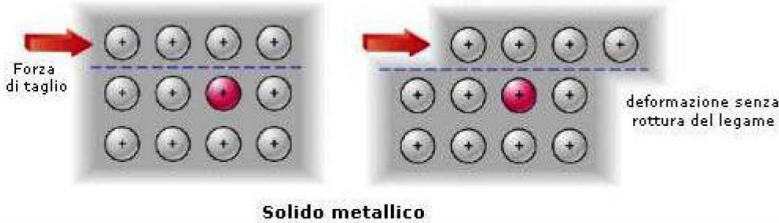
- Legame metallico.
- Alta densità, impacchettamento cubico compatto.
- Teneri, malleabili, duttili, buoni conduttori di calore ed elettricità.
- Punti di fusione variabili.



Elementi nativi

LEGAME METALLICO

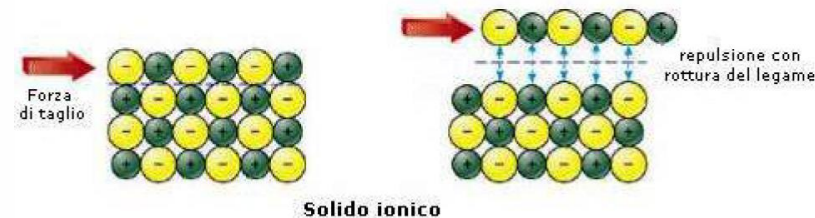
Tra i modelli che descrivono il legame metallico vi è il **modello a nube elettronica** di P. Drude (1863- 1906).



Possiamo quindi immaginare un cristallo metallico come costituito da un reticolo di ioni positivi immersi in un mare di elettroni che ne costituiscono l'elemento legante.

In un metallo gli atomi perdono i loro elettroni di valenza trasformandosi in cationi. Gli ioni si dispongono in modo da impacchettarsi nel miglior modo possibile (massimo impaccamento), creando così strutture geometriche ben definite. Gli elettroni di valenza non appartengono più ai singoli atomi, ma sono liberi di muoversi (elettroni delocalizzati) tra i vari cationi.

I metalli sono **buoni conduttori** (gli elettroni sono liberi di muoversi all'interno del reticolo cristallino); sono **duttili** (possono essere trasformati in fili sottili) e **malleabili** (possono essere ridotti in lamine); gli elettroni mobili permettono agli ioni positivi di "scivolare" gli uni sugli altri, senza compromettere la compattezza della struttura.



Il comportamento dei metalli è opposto a quello dei solidi ionici.

Elementi nativi

METALLI NATIVI

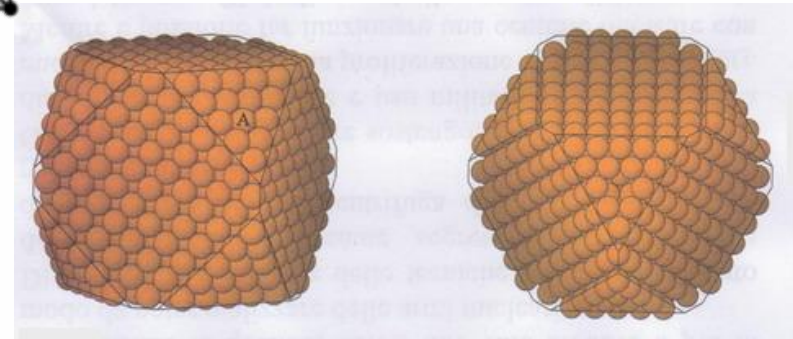
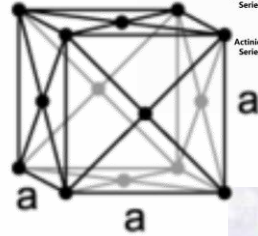
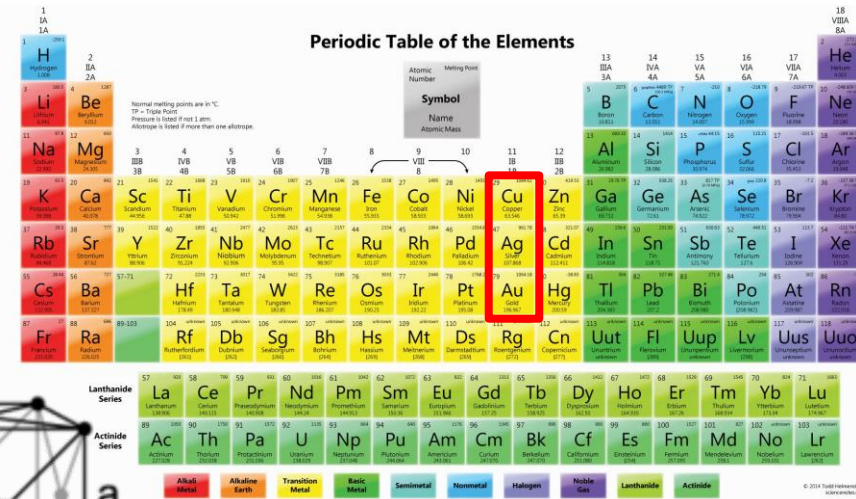
- **Oro (Au, cubico)**. Rarissimo in cristalli, comune in granuli, dendriti, ecc. colore giallo oro anche per la polvere. Caratteristica distintiva è il colore unito al suo alto peso specifico (19.3) e alla malleabilità. Si trova in vene idrotermali quarzifere insieme con pirite e altri solfuri e in depositi alluvionali. Contiene quasi sempre argento, con cui forma una soluzione solida completa.
- **Argento (Ag, cubico)**. Molto raro in cristalli, si trova in dendriti, filamenti, laminette, ecc. Si distingue per il colore, la malleabilità e il peso specifico (10.5). Colore bianco argento anche per la polvere. Si rinviene in depositi idrotermali ricchi in solfuri e arseniuri. Comunemente associato a rame nativo.
- **Rame (Cu, cubico)**. Raro in cristalli, è comune in masse compatte e spugnose, in dendriti e in filamenti. Colore rosso rame anche per la polvere, scurisce anche più dell'argento con l'alterazione. Presenta alta malleabilità e peso specifico (8.9). Si trova in depositi idrotermali di solfuri. Si forma per ossidazione di solfuri di Cu.
- **Platino (Pt, cubico)**. Si presenta come l'oro, ed ha un colore bianco argento come la polvere. Si distingue per la malleabilità e l'altissimo peso specifico (21.5). Si trova in rocce basiche e ultrabasiche e in depositi alluvionali.



Elementi nativi

GRUPPO DELL'ORO

- Gli elementi del gruppo dell'oro appartengono allo stesso gruppo della tavola periodica, quindi hanno **proprietà abbastanza simili**.
- La loro struttura si basa su un **reticolo cubico a facce centrate** con gli atomi in coordinazione 12.
- **Au e Ag** hanno raggio ionico simile (1.44 Å), quindi **formano soluzioni solide continue**. Il Cu ha raggio ionico minore (1.28 Å), **forma soluzioni solide limitate**.

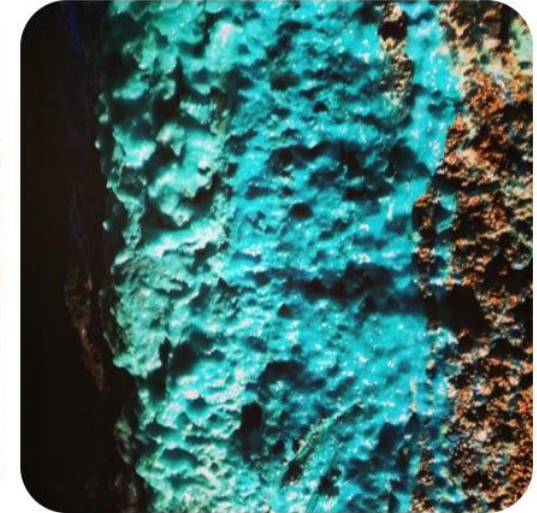
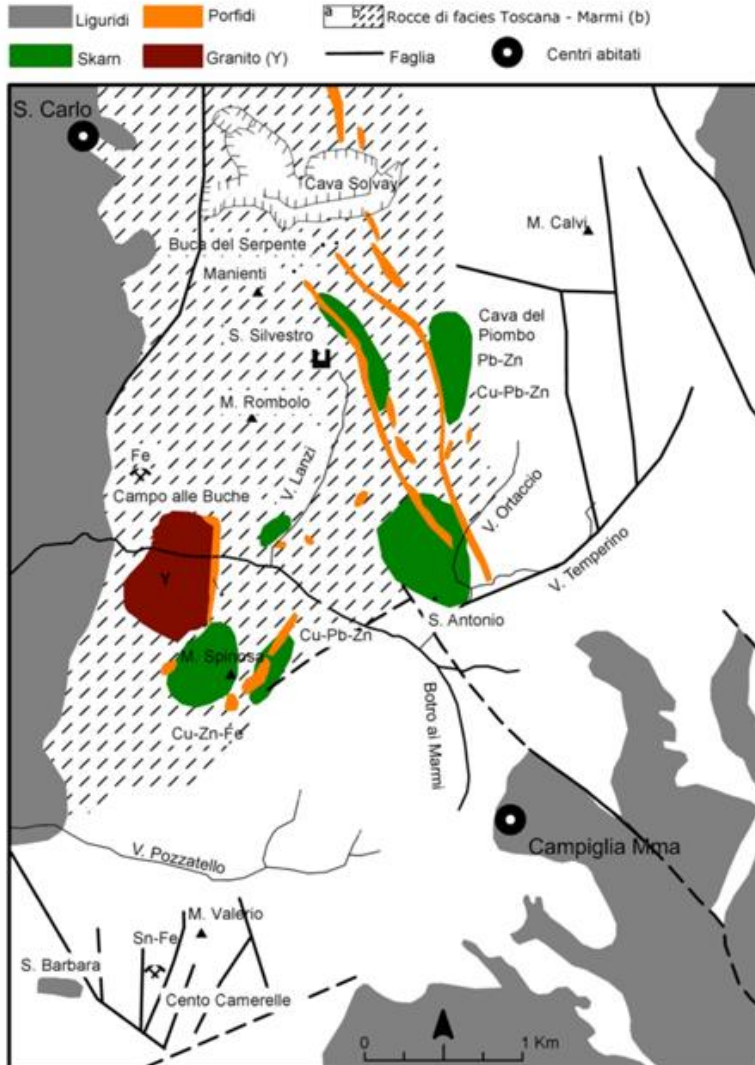


Modello di impacchettamento cubico compatto di sfere equidimensionali. Gli strati a impaccamento compatto sono paralleli a 111

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Elementi nativi

PARCO ARCHEOMINERARIO DI SAN SILVESTRO, CAMPIGLIA MARITTIMA (LI)



Elementi nativi

PARCO ARCHEOMINERARIO DI SAN SILVESTRO, CAMPIGLIA MARITTIMA (LI)



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

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



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

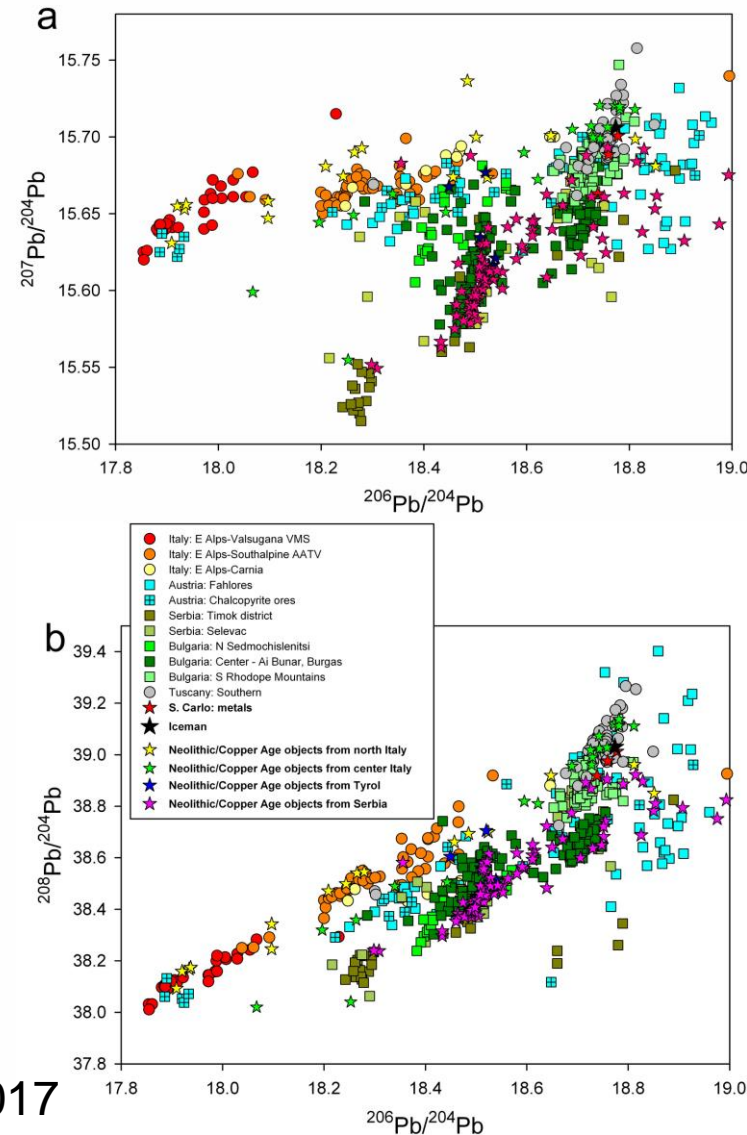
CIRCe
Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

CIBA CENTRO PER I
BENI CULTURALI
DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Elementi nativi

ASCIA DELL'UOMO DI SIMILAUN, ETÀ DEL RAME (3300-3100 A.C.)



Artioli et al., 2017

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



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

Elementi nativi

MINIERE D'ORO DI EPOCA ROMANA, LAS MEDULAS (SPAGNA)



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

DBC
DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELL'ARTE, DEL CINEMA
E BELLA 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

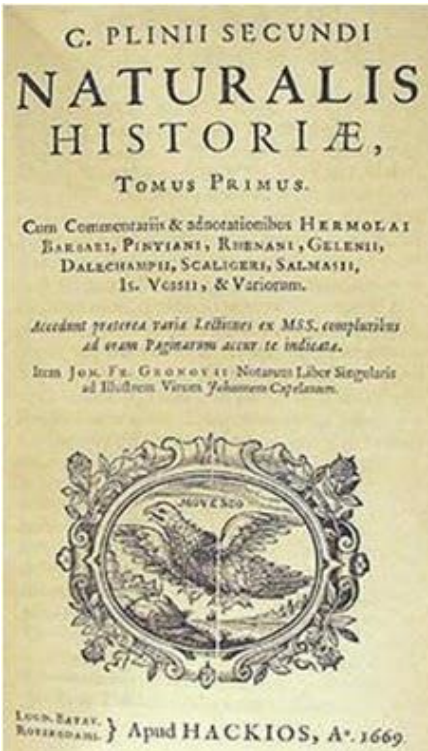
Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Elementi nativi

MINIERE D'ORO DI EPOCA ROMANA, LAS MEDULAS (SPAGNA)

Libro 33

"Quello che accade a Las Medulas è molto più del lavoro di giganti. Le montagne sono perforate da corridoi e gallerie create a lume di lampada. Per mesi le miniere non sono illuminate dalla luce del sole e molti minatori muoiono all'interno dei cunicoli. Questo tipo di miniera è stato definito *Ruina Montium*. Le spaccature creatasi all'interno della miniera sono talmente pericolose che è più semplice trovare la purpurina o le perle in fondo al mare che scheggiare questa roccia. Con che pericolo abbiamo costruito la terra!"



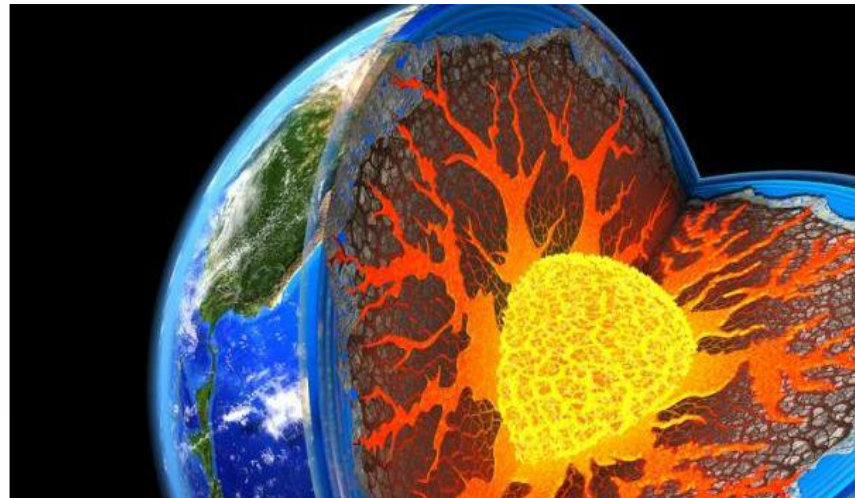
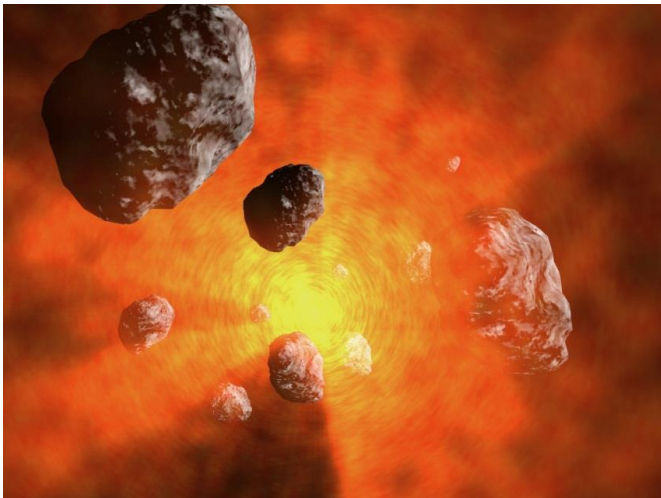
GRUPPO DEL PLATINO

- Oltre al Pt, questo gruppo comprende anche i più rari minerali del **Pd** e le leghe di **Pt-Ir** e **Ir-Os**.
- I minerali del gruppo del Pt sono **più duri** e hanno **punti di fusione più alti** rispetto a quelli del gruppo dell'oro.

Elementi nativi

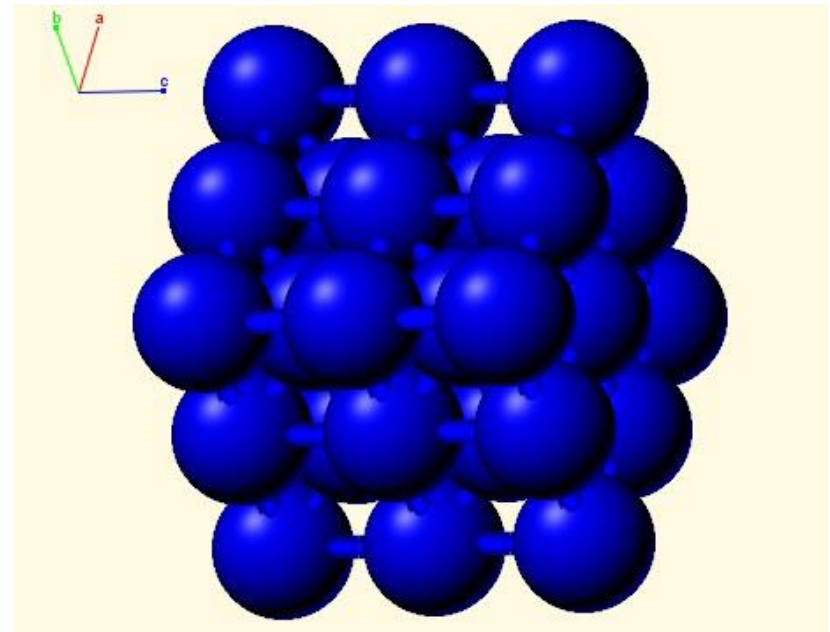
GRUPPO DEL FERRO

- Comprende il Fe puro (raro) e più diffusi camacite e taenite (leghe Fe-Ni).
- **Il Ni e il Fe** hanno praticamente lo stesso raggio anionico (1.25 Å e 1.26 Å rispettivamente). Quindi **formano soluzioni solide estese**.
- La **camacite** ha un contenuto di **Ni sino al 5.5%**.
- La **taenite** ha un contenuto di **Ni dal 27% al 65%**.
- Entrambi i minerali sono caratteristici delle meteoriti e si ritiene che il nucleo terrestre sia costituito in gran parte da leghe Ni-Fe.



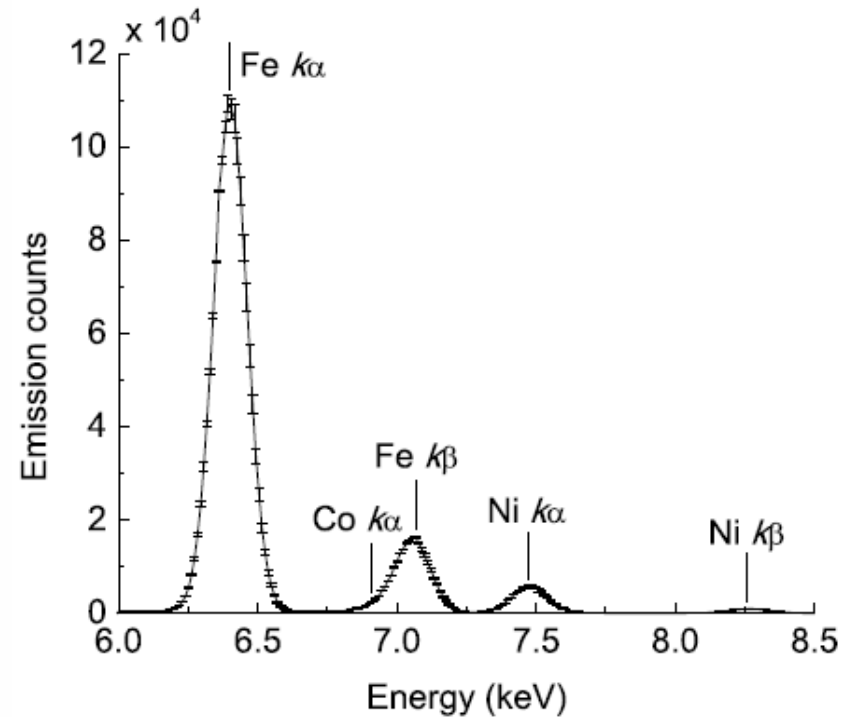
GRUPPO DEL FERRO

Ferro (Fe, cubico). Quasi introvabile come ferro terrestre, è **associato a rocce eruttive basiche (basalti)**. Quando il magma viene a contatto con un giacimento di carbone fossile, il FeO si riduce e forma ferro metallico. Il Ferro è costituente fondamentale di alcune meteoriti (sideroliti) in associazione con il nichel (camacite e taenite). **E' ferromagnetico, è la sua più importante caratteristica diagnostica**, e ha un colore grigio acciaio come la polvere.



Elementi nativi

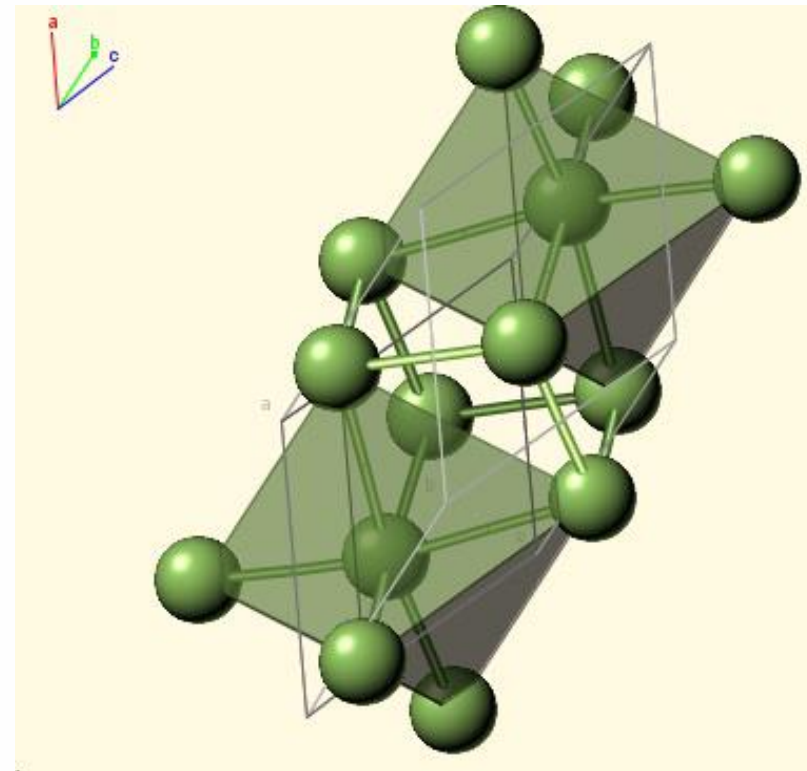
DAGA DI TUTANKHAMON: FERRO METEORITICO



Comelli et al., 2016

SEMIMETALLI NATIVI

- Vengono raggruppati gli elementi del V gruppo (**As, Sb, Bi**) perché hanno proprietà fisiche simili, anche se l'unico semimetallo è l'antimonio, in quanto l'arsenico è un non metallo e il bismuto un metallo.
- Sono fragili, con un forte potere riflettente, e **presentano sia legami metallici che covalenti**.
- Sono **tutti e tre trigonali con perfetta sfaldatura basale**, si trovano in vene idrotermali associati a minerali di Ag, Co, Ni...
- I cristalli, pseudocubici, sono rarissimi. generalmente si trovano in masse granulari, stalattitiche, arborescenti, ecc.
- La durezza va da 2 (Bi) a 3.5 per gli altri due; il peso specifico è 5.6 (As), 6.6 (Sb), 9.8 (Bi); il colore è bianco, con sfumature rosa per il bismuto, che annerisce con l'alterazione superficiale; sono opachi.



Elementi nativi

NON-METALLI NATIVI

Zolfo



anelli S_8
Legati da deboli
legami di
van der Waals

Diamante



Forti legami
covalenti



Diamanti sintetici (industriali)

Grafite



Anelli molecolari
 C_6 legati da
deboli forze di
van der Waals;
buon conduttore
elettrico

NON-METALLI NATIVI

- **Zolfo (S, rombico)**. Si trova in cristalli bipiramidali , ma spesso in masse sferoidali, mammellonari, in incrostazioni, ecc. Colore giallo (con tonalità dal verde al rosso per presenza di impurità), trasparente o traslucido, è fragile con frattura concoide. Si distingue per il colore e per la sua infiammabilità. Genesis: **sedimentaria** (evaporiti), associato a gesso, celestina, anidrite, ecc.; connessa con le ultime fasi di attività **vulcanica** (sublimati) o come prodotto di sublimazione di vulcani attivi; **alterazione** di depositi di solfuri per azione di solfobatteri, ecc.
- **Diamante (cubico) e Grafite (esagonale), C**. Sono le **due modificazioni polimorfe del carbonio**. Il diamante si forma in **condizioni di pressione e temperatura elevatissime, all'interno del mantello terrestre** e viene portato in superficie attraverso dei condotti (camini kimberlitici) grazie alla risalita di magmi ultrabasici. La grafite ha una facile sfaldatura basale colore grigio-acciaio o nero e lucentezza metallica. **La grafite, in natura, rappresenta un prodotto di trasformazione metamorfica a temperature elevate costituente il risultato finale della carbonizzazione di sostanze organiche preesistenti**. La grafite si ottiene, in forma primaria, **anche dall'azione magmatica (in rocce di tipo pegmatitico) o idrotermale**.

Elementi nativi

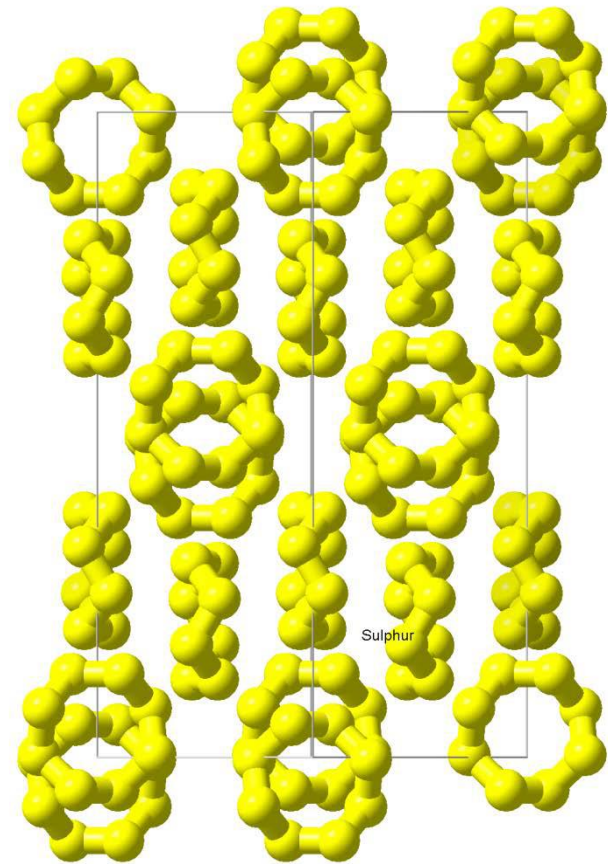
ZOLFO: STRUTTURA

α -S (rombico) \leftrightarrow (95.5°C) β -S
(monoclino) \rightarrow (119°C) fusione



La cella elementare contiene
128 atomi di S

Piccole quantità di Se (raggio
ionico 1.16 Å) possono sostituire
lo S (raggio ionico 1.04 Å)



Cella elementare dello S ortorombico che
mostra la disposizione degli anelli S₈

Elementi nativi

ZOLFO



Massivo



Cristalli subedrali in geode

Elementi nativi

ZOLFARE SICILIANE



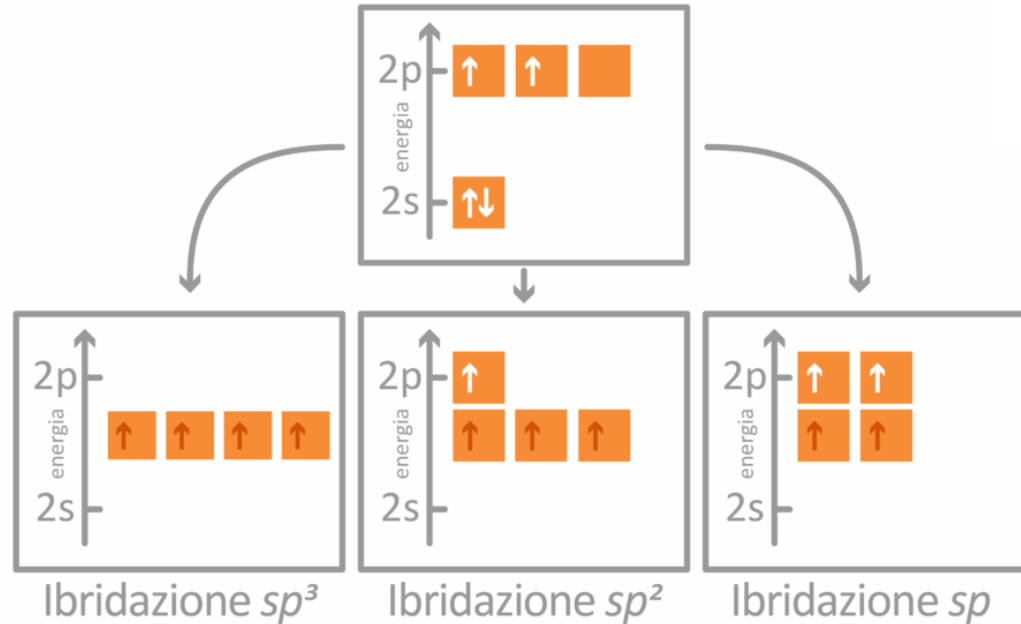
Solfara Ciavolotta (Agrigento)



Tegulae mancipum sulfuris (tegole degli appaltatori di zolfo), epoca Romana: stampi di colatura dello zolfo fuso

Elementi nativi

DIAMANTE-GRAFITE: STRUTTURA

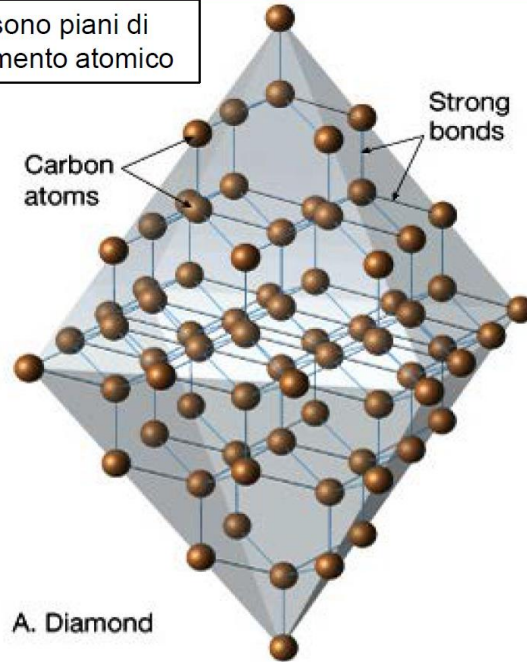


Ibridazione	Geometria	Molecola
sp	lineare	
sp^2	Trigonale planare	
sp^3	Tetraedrica	

Elementi nativi

DIAMANTE-GRAFITE: STRUTTURA

Gli strati {111} sono piani di massimo popolamento atomico

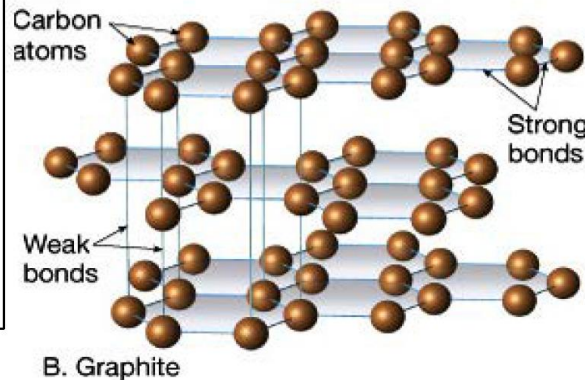


La presenza di strati di atomi di C spaziate piuttosto ampiamente e paralleli alla direzione {111} giustifica la buona sfaldatura ottaedrica del diamante



A. Diamond

La grande separazione tra gli strati e il debole legame sono all'origine della sfaldatura basale perfetta e rendono possibile un facile scivolamento tra gli strati

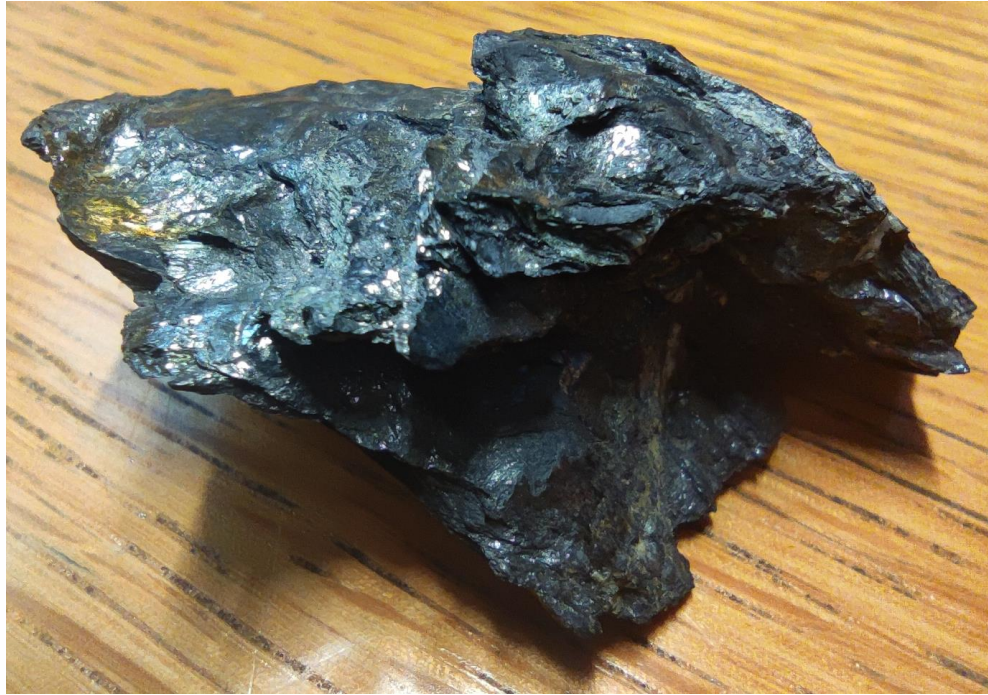


B. Graphite

Tre degli elettroni di valenza sono bloccati in legami covalenti, il quarto è libero di muoversi sopra la superficie dello strato.

Elementi nativi

DIAMANTE-GRAFITE



Solfuri, arseniuri e solfosali

- E' un'importante classe di minerali, perché quasi tutti sono minerali utili. La maggioranza ha un colore e un colore della polvere caratteristici; sono quasi tutti opachi e quelli non opachi hanno, generalmente, un alto indice di rifrazione e sono trasparenti solo in sezione sottile.
- I solfuri, che hanno un **impacchettamento compatto di atomi di zolfo tra i quali si distribuiscono i metalli**, possono essere suddivisi in piccoli gruppi sulla base delle strutture, ma una classificazione di tipo cristallografico risulta poco affidabile. **La suddivisione, quindi, è in base al rapporto metallo/zolfo (X/S).**
- All'interno di questa teniamo conto del tipo di coordinazione: coordinazione regolare tetraedrica (sfalerite), ottaedrica (galena), o in poliedri distorti come nei solfuri più complessi.
- As può sostituire S, a formare arseniosolfuri e arseniuri.
- Nei solfosali, As, Sb, Bi sostituiscono i metalli (X).
- La genesi principale è di tipo idrotermale; si hanno anche solfuri formatisi per sublimazione da fumarole, per alterazione di giacimenti metalliferi (cappellacci) e per azione biochimica.

Solfuri, arseniuri e solfosali

Formula generale $X_m S_n$

X = elemento metallico (Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Hg, Mo)

$X/S > 1$

Acantite Ag_2S , monoclina

Calcosina Cu_2S , rombica

$X/S = 1$

Sfalerite, ZnS , cubica

Calcopirite $CuFeS_2$, tetragonale

Galena, PbS , cubica

Pirrotina $Fe_{1-x}S$, monoclina $< 300^\circ C$, $>$ esagonale

Covellina, CuS , esagonale

$X/S < 1$

Pirite FeS_2 , cubica

Marcasite FeS_2 , rombica

Arsenopirite, $FeAsS$, monoclina



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



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



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe

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

CIBA

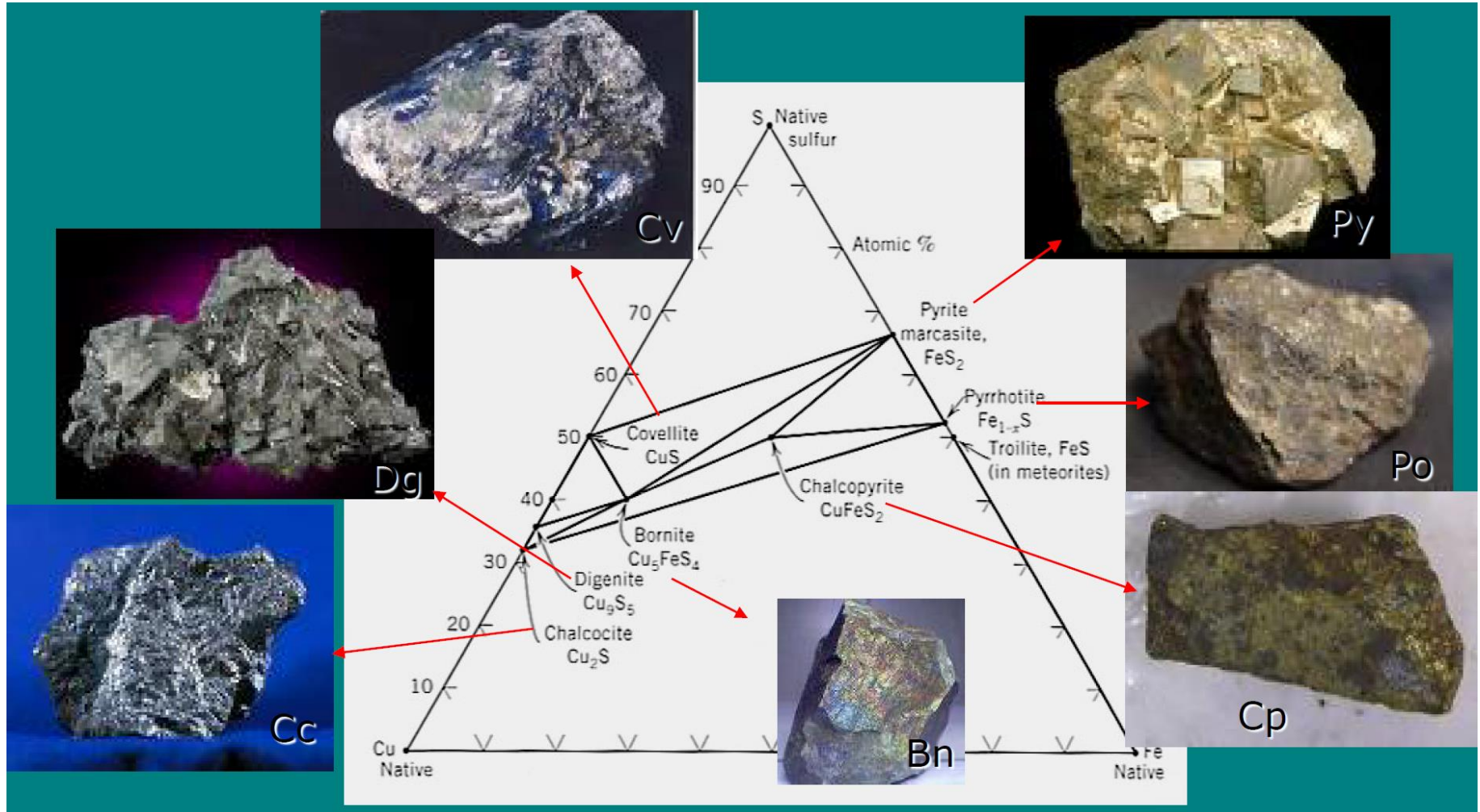
CENTRO PER I
BENI CULTURALI

DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Solfuri, arseniuri e solfosali

SOLFURI DI RAME-FERRO



Solfuri, arseniuri e solfosali

ALTRI SOLFURI COMUNI

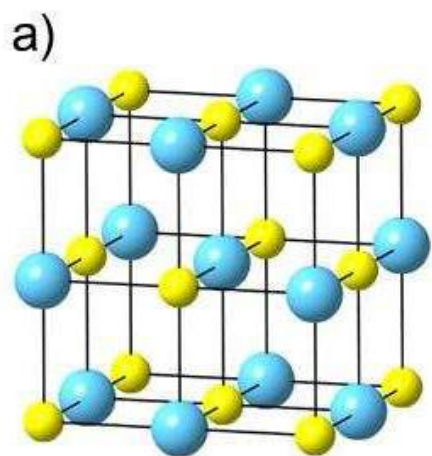


- **Galena PbS .** Cubica, alta densità, sfaldatura cubica, lucentezza metallica, colore grigio piombo.
- **Sfalerite $(Zn, Fe)S$.** Cubica, lucentezza da resinosa a submetallica, dipendente dalla quantità di Fe. Si trova sia massiva che in cristalli cubici, tetraedrici, romboedrici, dodecaedrici.
- **Pentlandite $(Fe, Ni)_9S_8$.** Cubica, colore giallo-bronzo, associata a calcopirite e pirrotite in rocce magmatiche.
- **Cinabro HgS .** Trigonale, colore rosso vermiglio, alta densità, sovente massivo.
- **Molibdenite MoS_2 .** Esagonale, fogli argentati, lucentezza metallica.

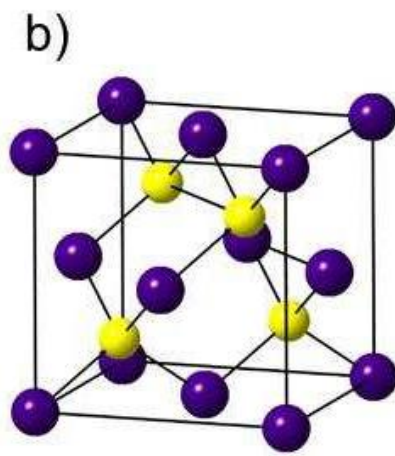
Solfuri, arseniuri e solfosali

STRUTTURE CRISTALLINE

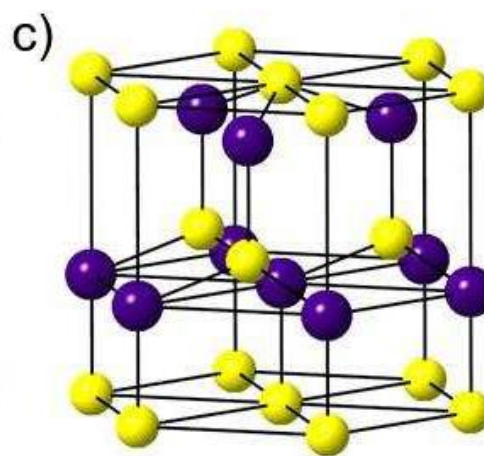
- Le coordinazioni regolari di tipo ottaedrico e tetraedrico si trovano in molti solfuri semplici come la galena e la sfalerite.
- Nei solfuri più complessi così come nei solfosali si trova una certa frequenza di poliedri distorti, come ad esempio nella tetraedrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$).



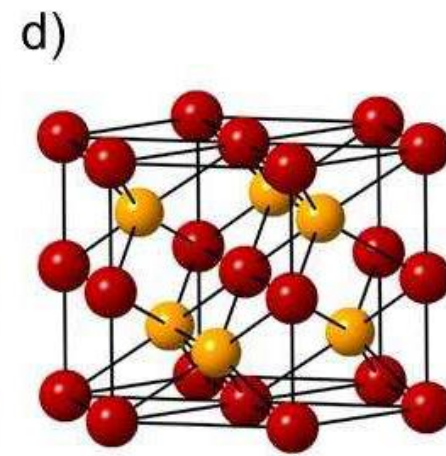
Galena



Sphalerite



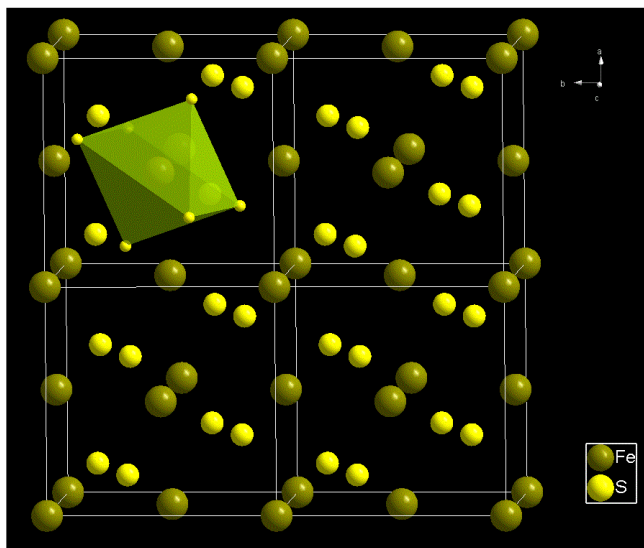
Wurtzite



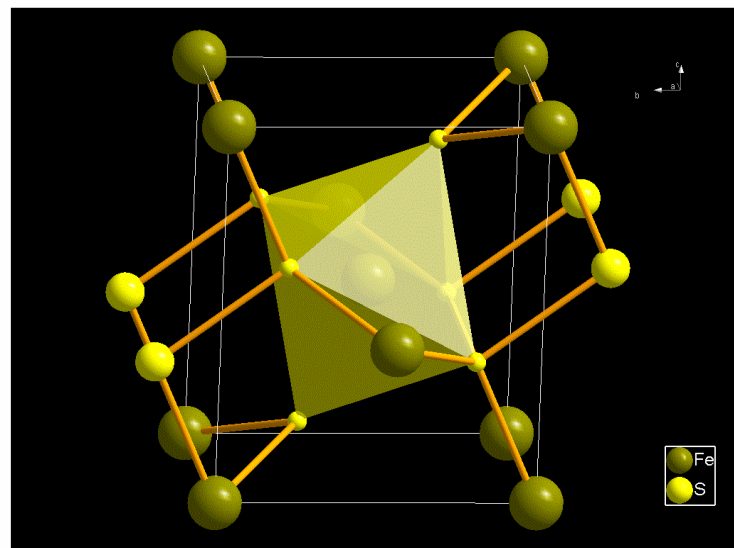
Niccolite

Solfuri, arseniuri e solfosali

PIRITE vs MARCASITE



Pirite (FeS₂)



Marcasite (FeS₂)

- Struttura cubica FCC (tipo NaCl).
- Fe occupa la posizione del Na nel NaCl.
- Coppie di ioni S₂ uniti da legami covalenti in posizione equivalente a quella del Cl nel NaCl.
- Rinvenuta anche come minerale di genesi magmatica (alta T).

- Struttura Ortorombica.
- Contiene coppie di ioni S₂ molto vicini.
- Generalmente rinvenuta in ambienti genetici di bassa e media T.

Solfuri, arseniuri e solfosali

PIRITE



Cubo perfetto



Geminati dodecaedrici

Solfuri, arseniuri e solfosali

MARCASITE

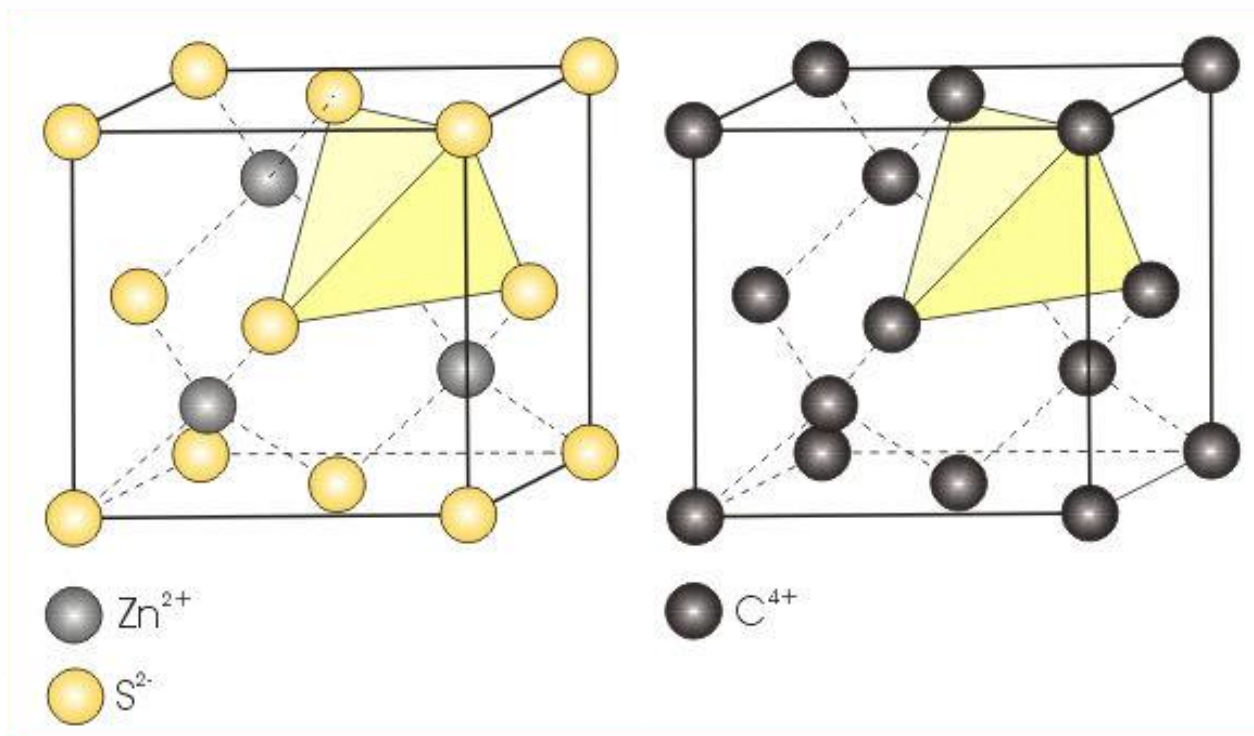


Nodulo di cristalli subedrali

Solfuri, arseniuri e solfosali

SFALERITE (ZnS)

- Struttura basata su un reticolo anionico **cubico a facce centrate (FCC)**.
- I cationi occupano solo metà delle cavità tetraedriche.
- Se tutti gli atomi fossero C avremmo la struttura del diamante.



Solfuri, arseniuri e solfosali

SFALERITE (ZnS)

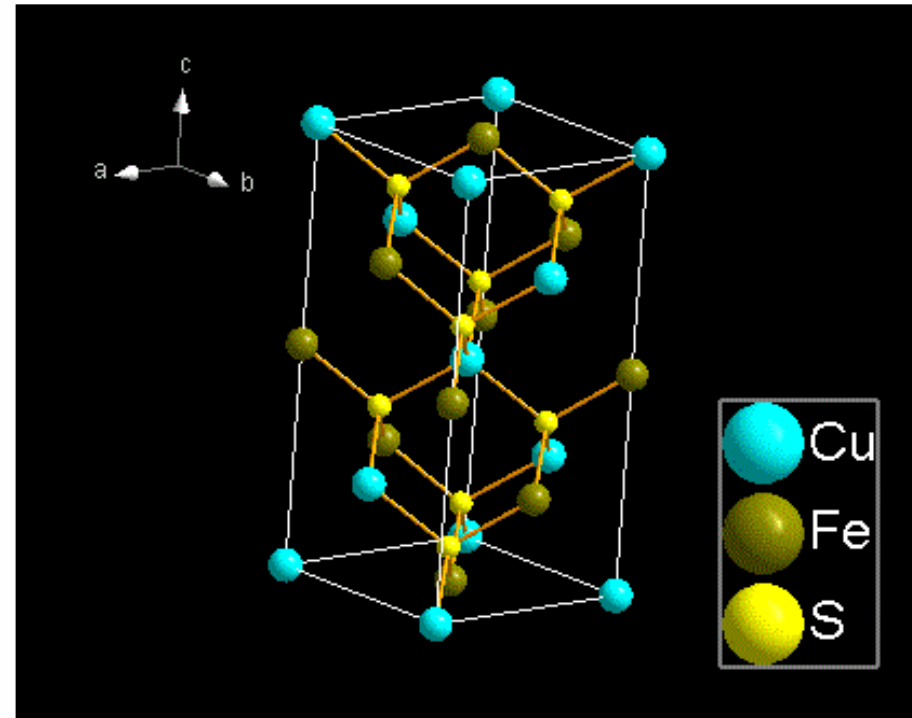


Cristalli dodecaedrici su matrice di marcasite anedrale

Solfuri, arseniuri e solfosali

CALCOPIRITE (CuFeS_2)

- Sistema cristallino tetragonale.
- Struttura strettamente legata a quella della sfalerite.
- La cella unitaria è due volte più grande, con alternanza di ioni Cu^+ e Fe^{3+} che sostituiscono gli ioni Zn^{2+} nelle celle adiacenti.
- In contrasto con la struttura della pirite, la calcopirite ha singoli anioni solfuro S^{2-} al posto di coppie di disolfuri.



Solfuri, arseniuri e solfosali

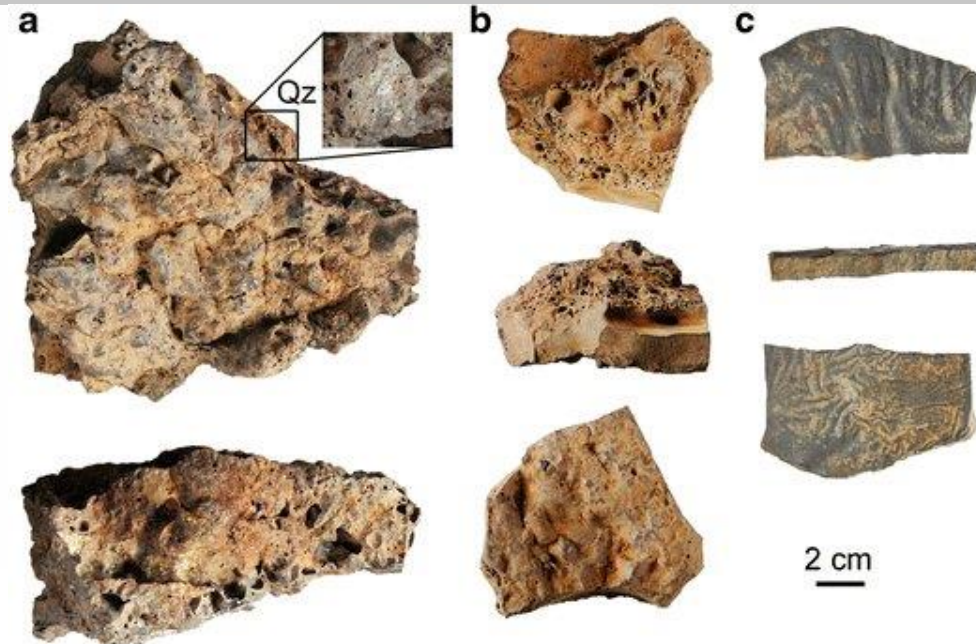
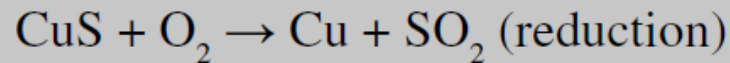
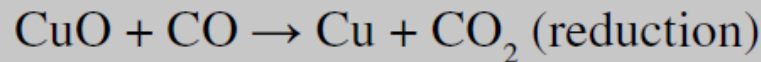
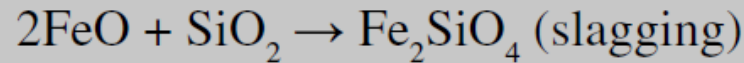
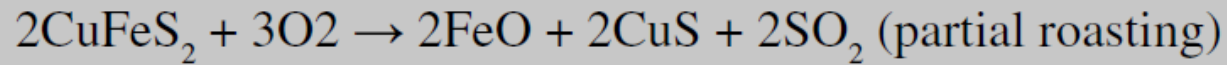
CALCOPIRITE (CuFeS_2)



Associazione di cristalli disfenoidali (tetraedri distorti) di calcopirite, tetraedrici di sfalerite, e prismatici di quarzo

Solfuri, arseniuri e solfosali

SMELTING RAME DA CALCOPIRITE

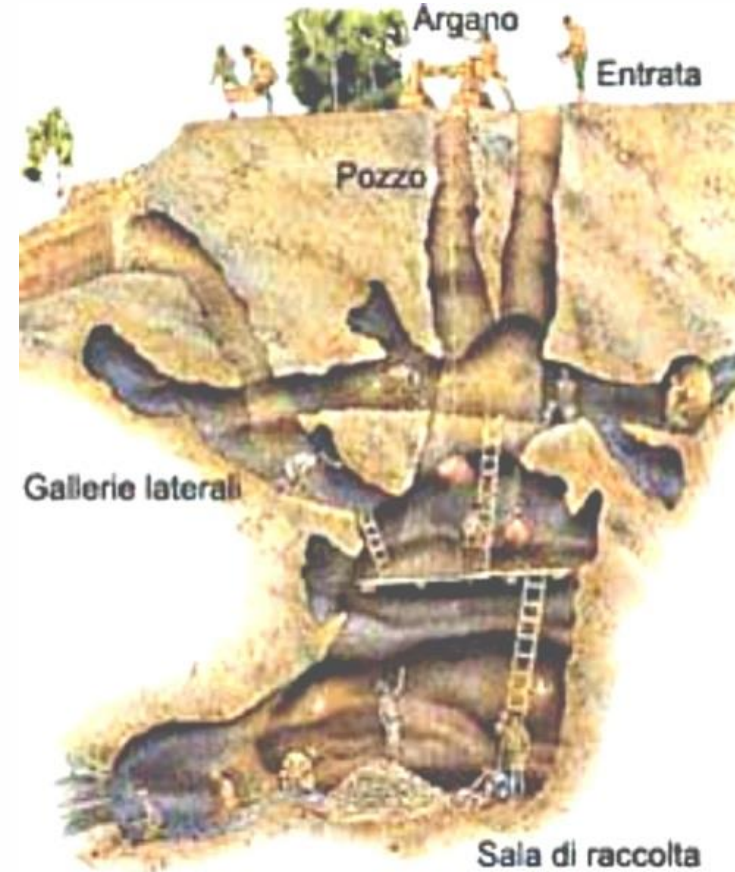


Solfuri, arseniuri e solfosali

PARCO ARCHEOMINERARIO DI SAN SILVESTRO, CAMPIGLIA MARITTIMA (LI)



Fornace di epoca Etrusca

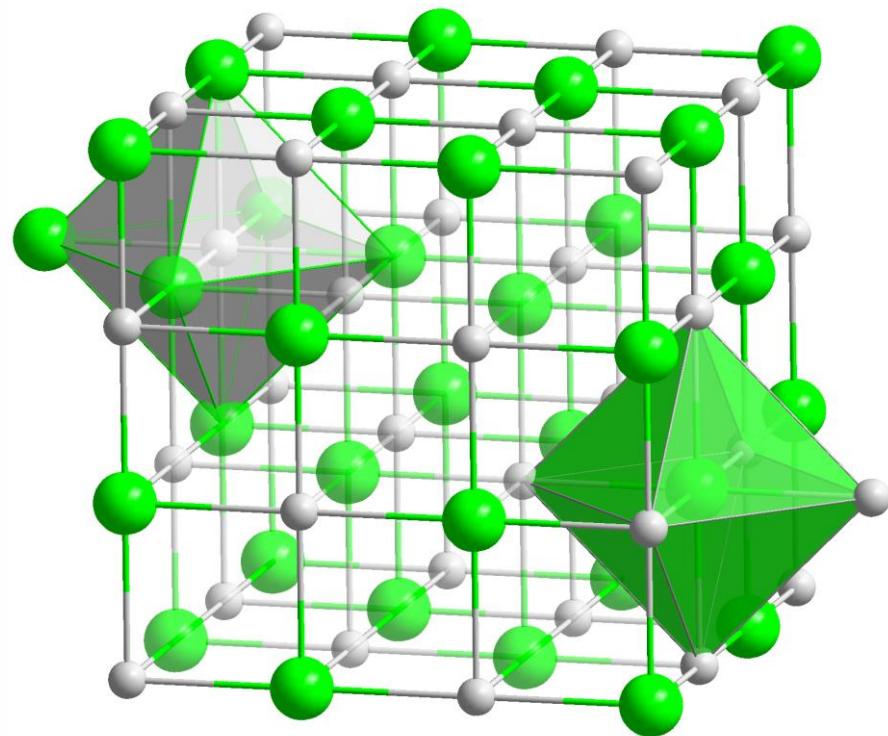


Miniera del Temperino,
cunicoli di epoca Medievale

Solfuri, arseniuri e solfosali

GALENA (PbS)

- Sistema cristallino cubico.
- Appartiene al gruppo di solfuri con ioni metallici in coordinazione ottaedrica.
- I cationi divalenti di piombo (Pb) e gli anioni di zolfo (S) formano una cella unitaria ad impacchettamento cubico compatto (CCP) molto simile all'halite.
- Argento, zinco, cadmio, ferro, rame, antimonio, arsenico, bismuto e selenio possono costituire sostituzioni isomorfe.
- In alcuni depositi la galena contiene fino allo 0.5 % di argento. Queste galene argentifere sono state a lungo un'importante riserva estrattiva d'argento.



Solfuri, arseniuri e solfosali

GALENA (PbS)



Cristalli cubici di galena con sfaldatura in tre direzioni



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

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Solfuri, arseniuri e solfosali

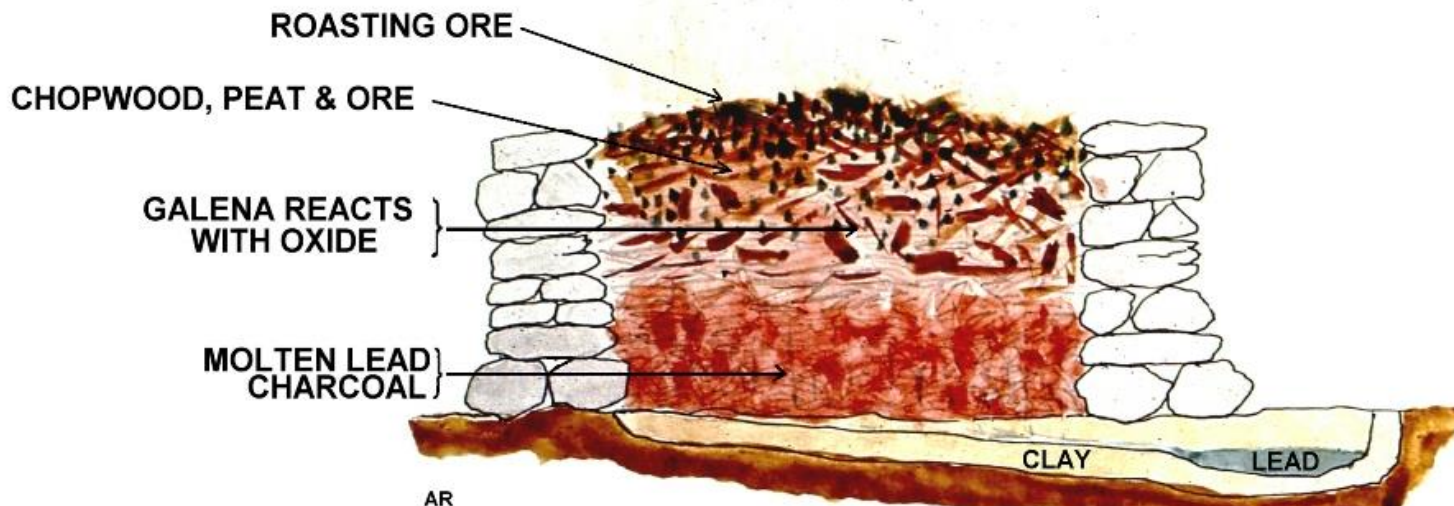
GALENA (PbS)



Galena argentifera, Campiglia Marittima (LI)

Solfuri, arseniuri e solfosali

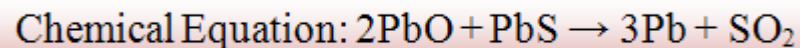
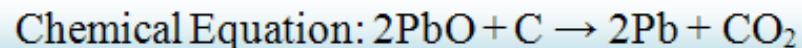
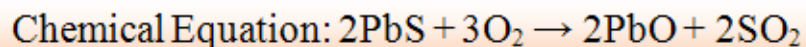
SMELTING PIOMBO (E ARGENTO) DA GALENA



THE RED-HOT BED OF CHARCOAL KEEPS IT HOT ENOUGH FOR REACTIONS TO TAKE PLACE

ORE AND FUEL ARE PUT ON TOP AND THE ORE IS ROASTED LOSING SULPHUR. OXYGEN TAKES ITS PLACE.

IN A HOTTER PART OF THE FIRE GALENA REACTS AND ITS SULPHUR TAKES AWAY THE OXYGEN LEAVING PURE LEAD WHICH DRIPS AS LIQUID INTO THE BOTTOM RUN-OFF CHANNEL.



Solfuri, arseniuri e solfosali

CINABRO (HgS)



Aggregati microcristallini massivi, Colline Metallifere Grossetane



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



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

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Solfuri, arseniuri e solfosali

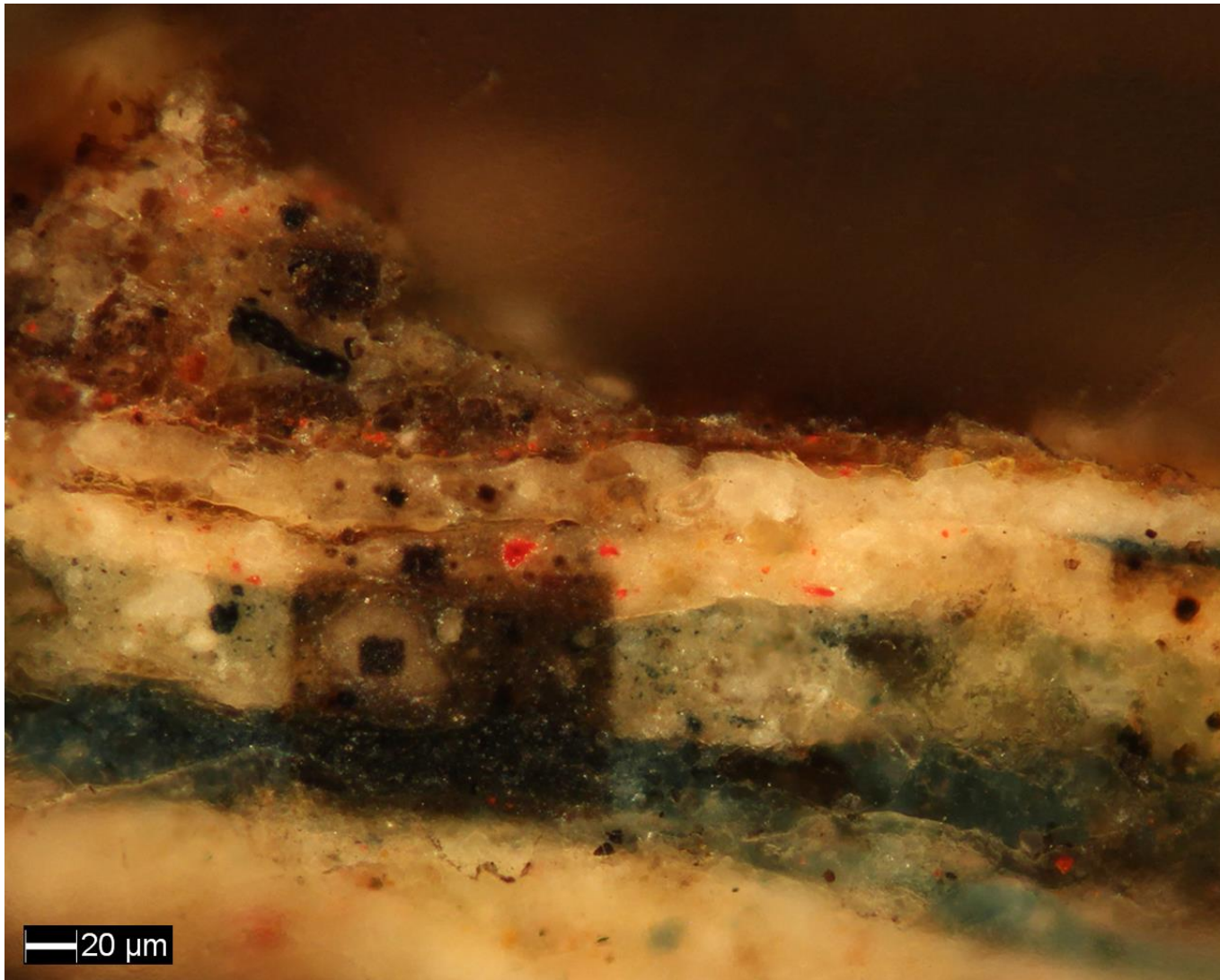
Statua Madonna con Bambino, chiesa di San Gaetano (PD)



- Datazione presunta: XV secolo;
- Tracce residue di dipintura;
- Ipotesi di attribuzione Mantegna.

Solfuri, arseniuri e solfosali

Statua Madonna con Bambino, chiesa di San Gaetano (PD)



Solfuri, arseniuri e solfosali

ARSENIOSOLFURI, ARSENIURI E SOLFOSALI

- **Cobaltite** $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$. Rombica, colore bianco argento, lucentezza metallica.
- **Arsenopirite** FeAsS . Monoclina, colore bianco argento, lucentezza metallica.
- **Realgar** AsS (rosso) - **Orpimento** As_2S_3 (giallo). Monoclini, tendenzialmente massivi, lucentezza resinosa-grassa.
- **Skutterudite** $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$. Cubica, cubi grigio-argento, lucentezza metallica.
- **Stibnite** Sb_2S_3 . Rombica, prismi grigio-argento, sovente aciculare, lucentezza metallica.
- **Enargite** Cu_3AsS_4 . Rombica, aggregati colonnari striati e lamellari, lucentezza metallica.

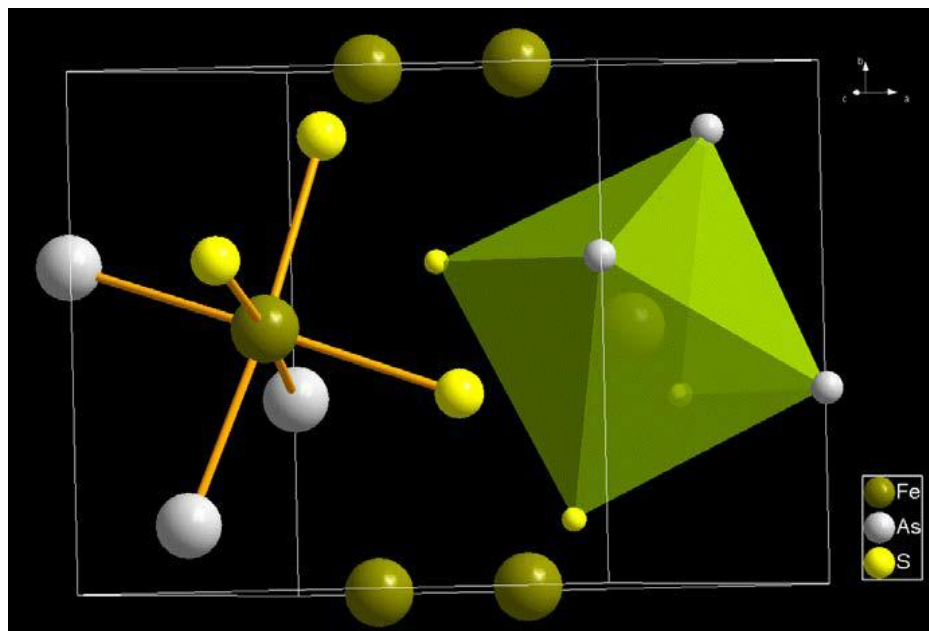


Solfuri, arseniuri e solfosali

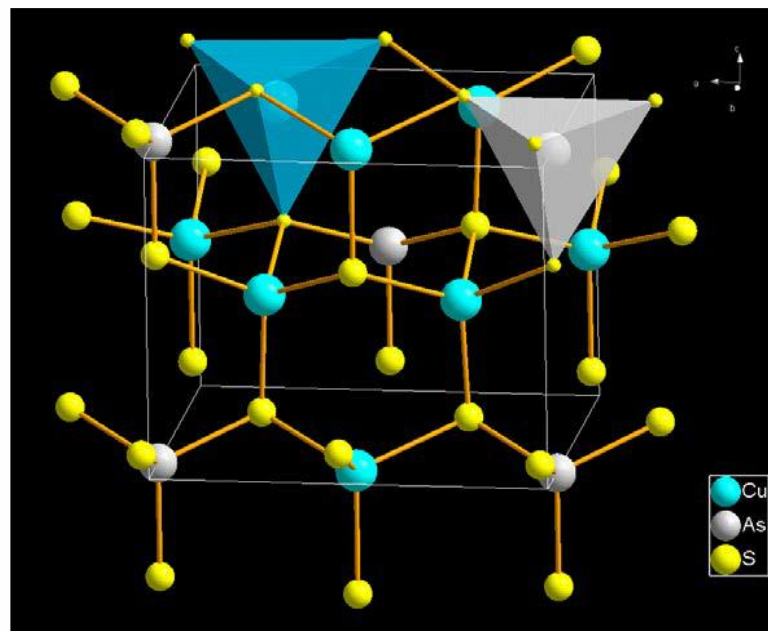
STRUTTURE CRISTALLINE

Arseniosolfuro: Arsenopirite
(FeAsS)

L'As sostituisce lo S nella
coordinazione del Fe



Solfosale: Enargite (Cu_3AsS_4)
L'As entra al posto del metallo (Cu)



Solfuri, arseniuri e solfosali

STIBNITE (Sb_2S_3)



Associazione di cristalli aciculari

Solfuri, arseniuri e solfosali

REALGAR (AsS) - ORPIMENTO (As₂S₃)



Aggregato massivo di realgar ed orpimento

Solfuri, arseniuri e solfosali

REALGAR (AsS) - ORPIMENTO (As_2S_3)



Papiro, 13° secolo a.C., Museo Petrie, University College London.
I seguenti pigmenti sono stati rilevati grazie ad analisi in spettroscopia Raman: orpimento (giallo), realgar (rosso-aranciato), e carbone (nero).

Alogenuri

- Semplici combinazioni di grandi anioni (Cl, Br, F, I) con grandi cationi metallici.
- Tipicamente cubici.
- Legame prevalentemente ionico.
- Proprietà: bassa durezza, bassa densità, bassa conducibilità elettrica e termica, sono fragili e facilmente sfaldabili.



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

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Alogenuri

ALOGENURI COMUNI



Halite (NaCl)



Silvite (KCl)

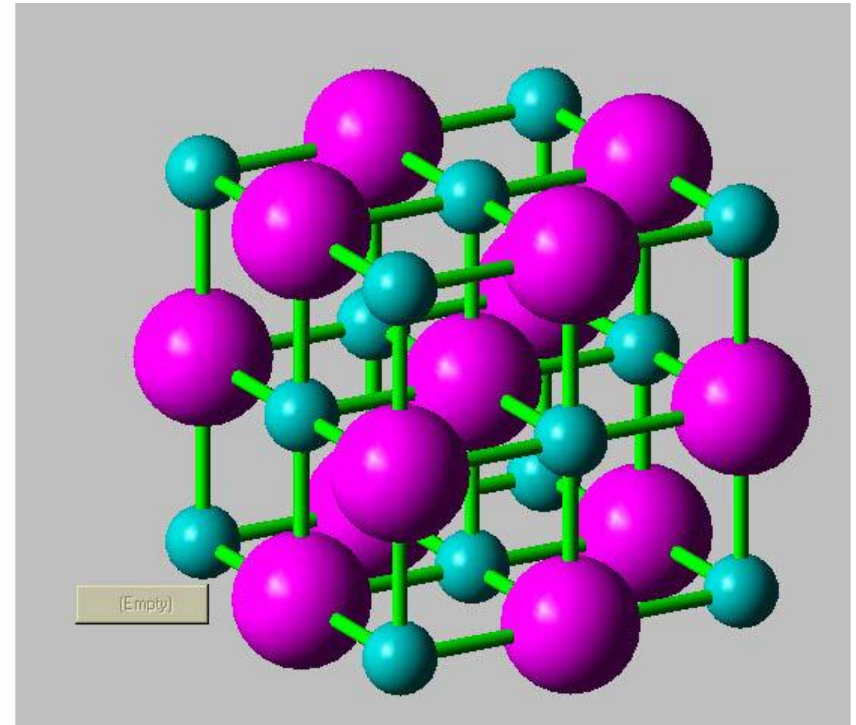


Fluorite (CaF₂)

Alogenuri

STRUTTURE CRISTALLINE

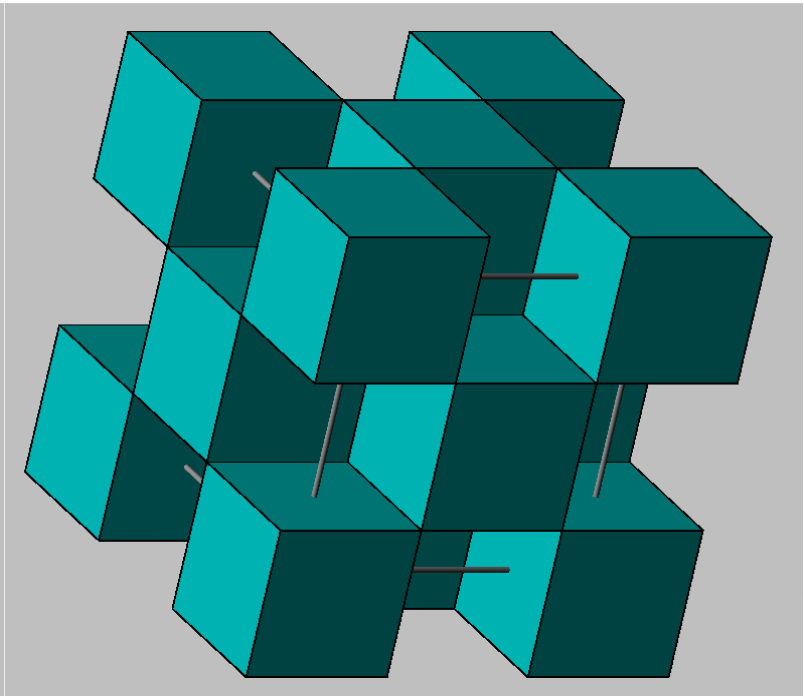
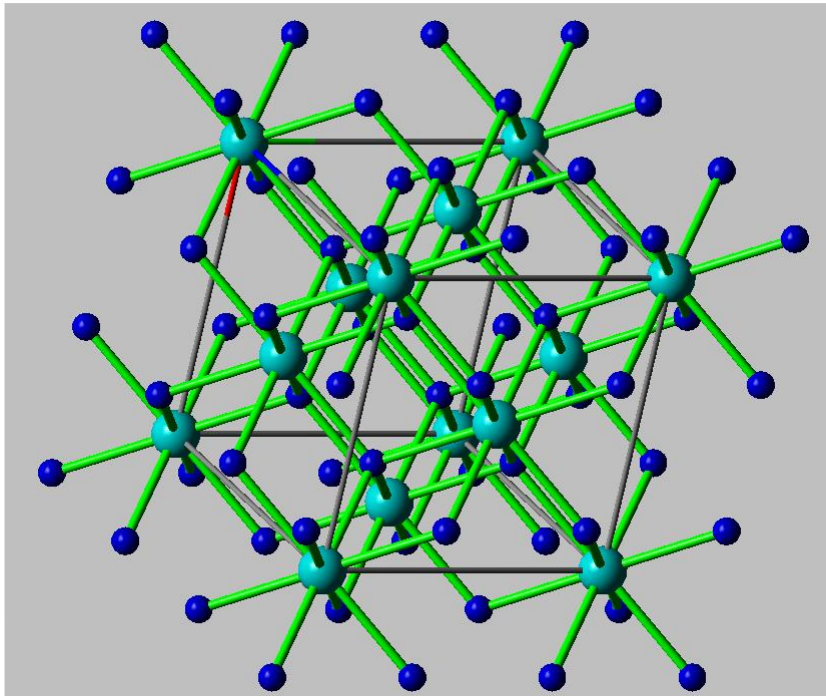
- Composti con stechiometria AX: struttura dell'**halite** (NaCl).
- Struttura cubica a facce centrate (FCC).
- Anioni: impacchettamento cubico compatto (CCP).
- Cationi: siti ottaedrici.
- $R_c/R_a=0.73-0.41$.
- Composti isostrutturali: cationi +1 (Li, Na, K, Rb)/anioni -1 (F, Cl, Br, I).



Alogenuri

STRUTTURE CRISTALLINE

- Composti con stechiometria AX_2 : struttura della **flourite** (CaF_2).
- Struttura cubica a facce centrate (FCC).
- $R_{Ca}/R_F = 1.12/1.31 = 0.75$ (NC = 8).
- Isostrutturali: CaF_2 , $BaCl_2$.



Alogenuri

Halite (NaCl)



Cristalli cubici perfetti

Alogenuri

Fluorite (CaF₂)



Cristalli ottaedrici troncati

Alogenuri

Fluorite (CaF₂)



Cristalli cubici perfetti

Alogenuri

Fluorite (CaF₂)



Cristalli cubici geminati

Ossidi e idrossidi

- Gli **ossidi** sono una classe di minerali relativamente duri, alcuni molto duri, come il corindone, Al_2O_3 , che è il penultimo termine della scala di Mohs.
- Densi e refrattari, generalmente sono minerali accessori di rocce ignee e metamorfiche e si rinvengono come minerali detritici, in particolare quelli resistenti all'alterazione superficiale dei sedimenti.
- Gli **idrossidi** sono meno duri e meno densi e sono minerali di alterazione secondaria o superficiale.
- Col termine ossidi si intendono solidi con **legami fortemente ionici** di ioni O^{2-} e cationi metallici.
- Descrivibili anche attraverso l'**impacchettamento compatto di ioni O^{2-}** con i cationi che vanno a occupare cavità ottaedriche e tetraedriche.
- E' più semplice usare una classificazione basata sul rapporto **metallo/ossigeno**.



Ossidi

Quattro gruppi principali basati sul rapporto M/O

Tipo X_2O e XO

Cubici

Cuprite Cu_2O

Periclasio MgO

Gruppo dell'ematite (X_2O_3)

Per lo più esagonali

Corindone $X=Al^{3+}$

Ematite $X=Fe^{3+}$

Ilmenite $X=1Fe^{2+}+1Ti^{4+}$

Gruppo del rutilo (XO_2)

X =generalmente catione 4+

Per lo più tetragonali

Rutilo $X=Ti$

Pirolusite $X=Mn$

Cassiterite $X=Sn$

Uraninite $X=U$

Gruppo dello spinello (XY_2O_4)

Generalmente catione $X=2+$; $Y=3+$

Per lo più cubici o ortorombici

Spinello $X=Mg$, $Y=Al$

Magnetite $X=Fe^{2+}$, $Y=Fe^{3+}$

Cromite $X=Fe^{2+}$, $Y=Cr$

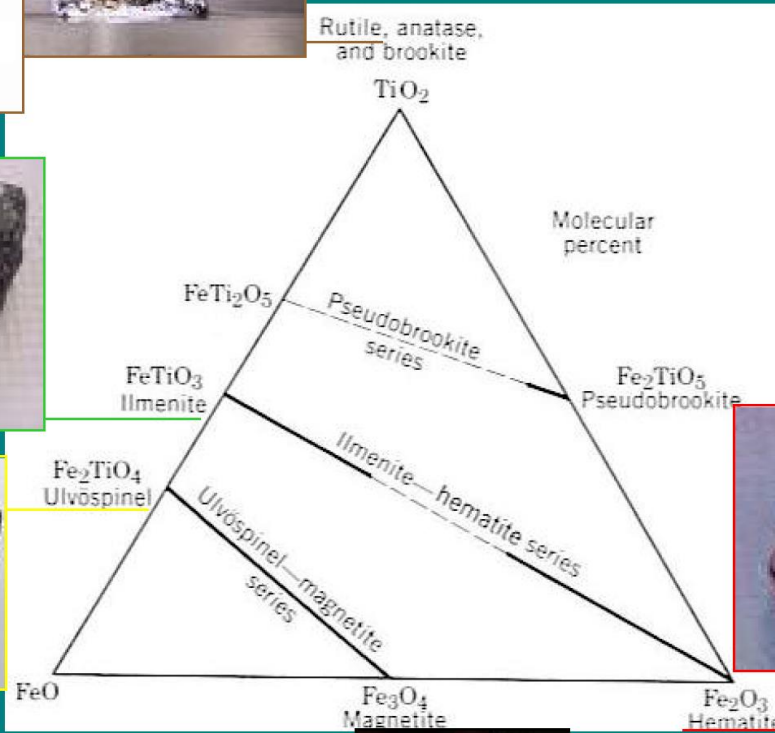
Crisoberillo $X=Be$, $Y=Al$

Ulvospinello $X=Ti^{4+}$, $Y=Fe^{2+}$



Ossidi

Ossidi di Fe-Ti



Soluzioni solide e loro estensione fra gli ossidi del sistema TiO₂, FeO e Fe₂O₃.



Fe⁺²



Fe⁺³



Ossidi

Rutilo (TiO_2)



Aghetti di rutilo nel quarzo

Corindone (Al_2O_3)



Durezza=9



Rosso= Rubino



Blu = Zaffiro

Pirolusite (MnO_2)



Pirolusite dendritica



Massa di pirolusite botroidale

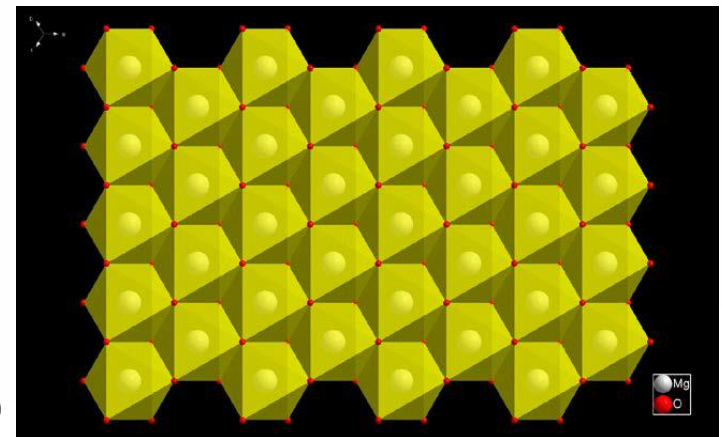
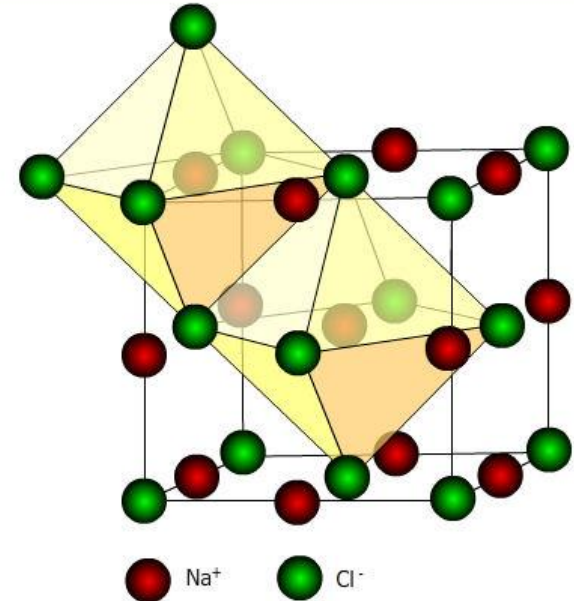
Geminazione ciclica nel crisoberillo

Crisoberillo (BeAl_2O_4)



PERICLASIO (MgO)

- Struttura tipo XO, simile a quella dell'NaCl.
- Mg in C.N. 6.
- Strato di ottaedri completo, senza lacune a differenza degli ossidi del gruppo dell'ematite.
- Isostrutturale con CaO.



Sezione della struttura del periclasio, MgO, osservata parallelamente a (111)

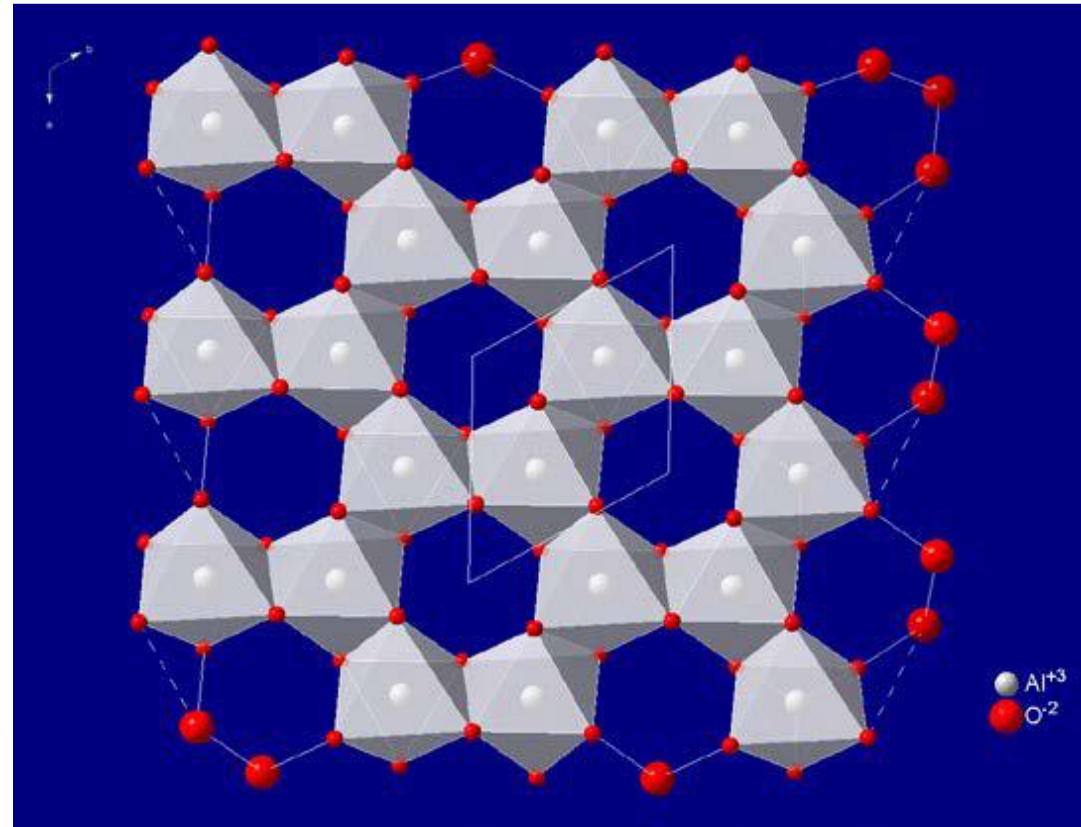
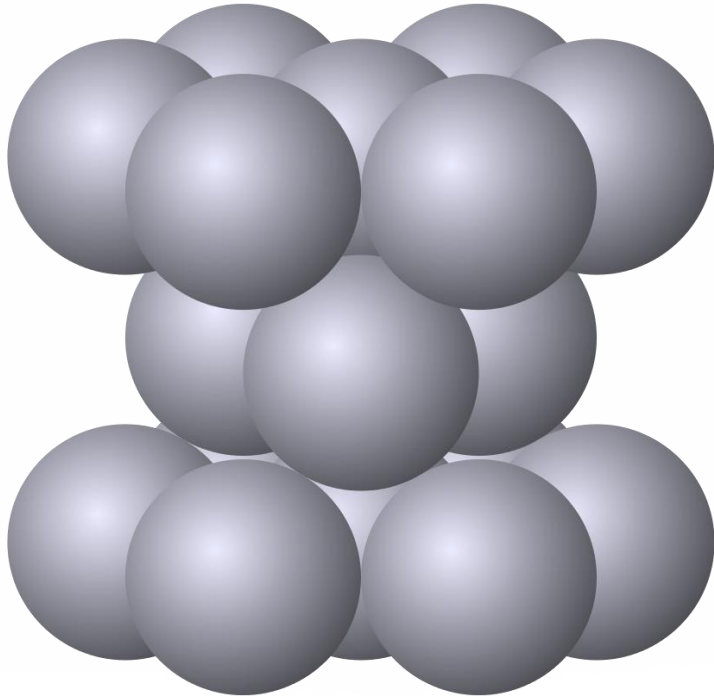
GRUPPO DELL'EMATITE (X_2O_3)

- **Corindone, Al_2O_3 , trigonale.** Struttura molto stabile (punto di fusione $2045^\circ C$). Lucentezza da adamantina a vitrea. Caratteristica principale: durezza (9). Le varietà colorate sono gemme pregiate come il rubino (rosso) e lo zaffiro (blu).
- **Ematite, Fe_2O_3 , trigonale.** Isostrutturale col corindone. Lucentezza da metallica (quando è in cristalli) a terrosa, colore da marrone a rossastro a nero con polvere rosso ruggine. Varietà: oligisto (grossi cristalli neri lucenti con iridescenza), micacea (cristalli appiattiti neri lucenti, rosa di ferro), ocrà (masse microcristalline rosso sangue).
- **Ilmenite, $FeTiO_3$, trigonale.** Lucentezza metallica, colore nero con polvere nera, ma con tonalità rossastre.

Ossidi

GRUPPO DELL'EMATITE (X_2O_3)

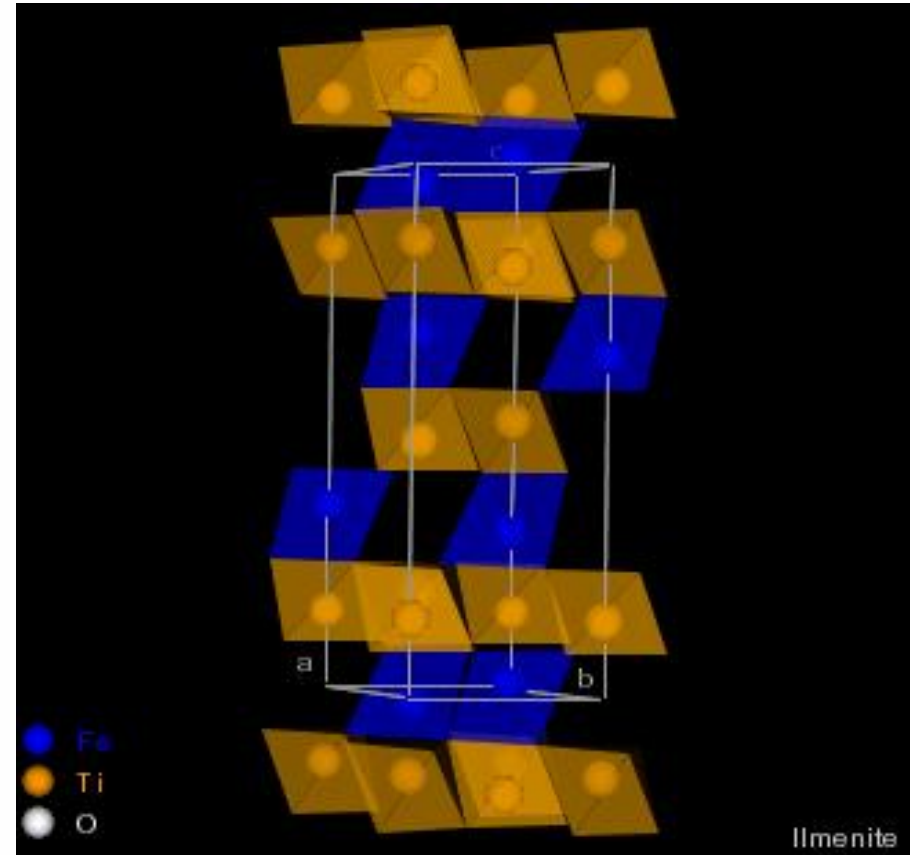
Le strutture di Fe_2O_3 e Al_2O_3 sono isostrutturali e si basano su di un impacchettamento esagonale compatto di ossigeni con i cationi posizionati in cavità ottaedriche, di cui una su tre è vuota.



GRUPPO DELL'EMATITE (X_2O_3)

Ilmenite $FeTiO_3$

- Gli atomi di Fe e Ti sono disposti in strati alternati di Fe-O e Ti-O.
- Un ottaedro su tre è vuoto.
- Rispetto all'ematite e al corindone ha una simmetria inferiore a causa della sostituzione ordinata (Fe+Ti) ai danni del Fe^{3+} (nel caso dell'ematite) o dell' Al^{3+} (nel caso del corindone).



Ossidi

Ematite (Fe_2O_3)



Aggregato massivo con cristalli ad abito tabulare/micaceo



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

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Ossidi

Corindone varietà rubino ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$)

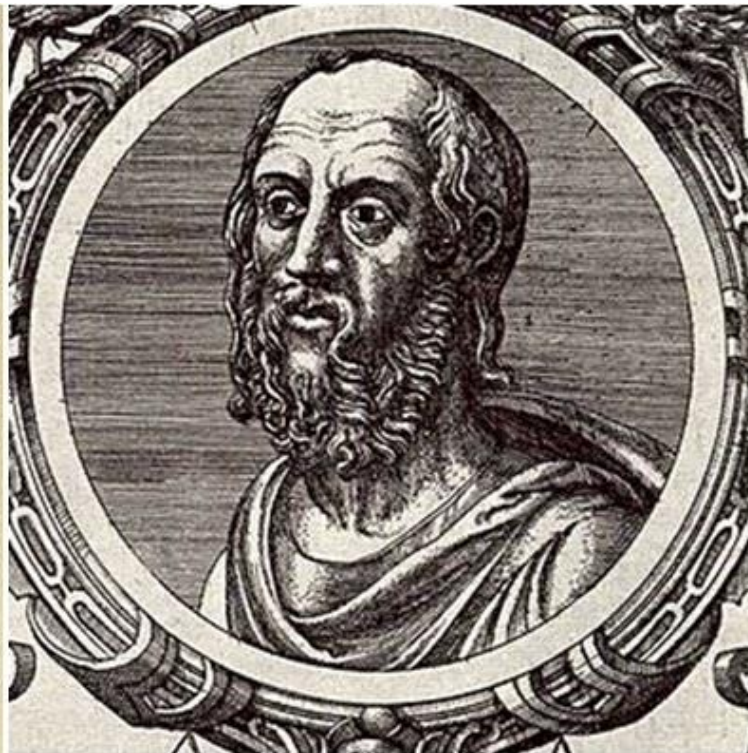
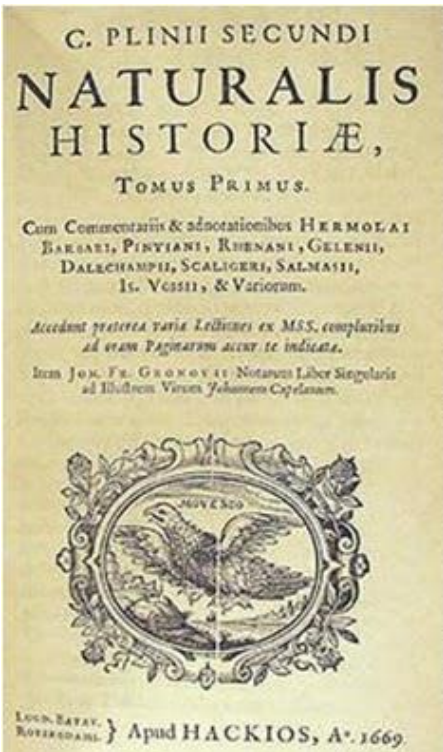


Cristalli subedrali ad abito prismatico

Corindone varietà rubino ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$)

Libro 37, Capitolo 25

"Al primo posto tra questi c'è il carbuncolo, così chiamato per la sua somiglianza con il fuoco, anche se in realtà è resistente all'azione di questo elemento: è per questo che alcune persone chiamano queste pietre "acaustoi". Ci sono vari tipi di carbuncoli, l'indiano e il garamantico, per esempio, che è stato anche chiamato il carcedoniano, in omaggio all'antica opulenza della Grande Cartagine. A questi si aggiungono le pietre Etiopiche e le pietre Alabandiche"



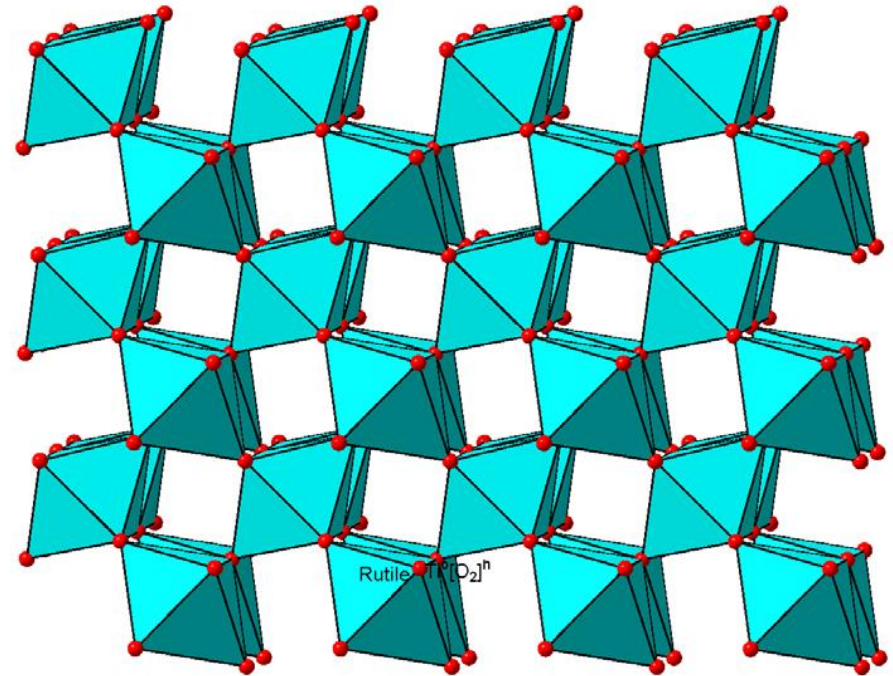
GRUPPO DEL RUTILO (XO_2)

- **Rutilo, TiO_2 , tetragonale.** Comune in cristalli prismatici, con facce striate, spesso in geminati. Lucentezza da adamantina a submetallica, colore rosso-brunastro o nero, colore della polvere marrone chiaro.
- **Pirolusite, MnO_2 , tetragonale.** Granulare, dendritico, lucentezza metallica, colore e polvere neri. Distinto dagli altri minerali di Mn per la polvere nera e la durezza bassissima (1-2). E' il più importante minerale di Mn.
- **Uraninite, UO_2 , cubica.** Struttura tipo fluorite. Cristalli rari con habitus ottaedrico. Comunemente di trova nella varietà pechblenda, che è massiva o botrioidale con struttura a bande. Colore nero e polvere nero-bluastro. Caratteristiche distintive sono l'alto peso specifico (7.7-9.7) e la radioattività. Giacitura pegmatitica, idrotermale, sedimentaria, è legata al grado di ossidazione dell'uranio.

GRUPPO DEL RUTILO (XO_2)

Rutilo TiO_2

- Raggio ionico(Ti)/Raggio ionico (O^{2-}) = $0.61/1.36 = 0.45$ (CN = 6).
- Impacchettamento esagonale compatto di ossigeni, con gli ioni Ti^{4+} che occupano metà dei siti ottaedrici disponibili.
- Le catene di ottaedri parallele all'asse c sono formate da ottaedri che condividono gli spigoli e sono collegate trasversalmente per condivisione dei vertici.

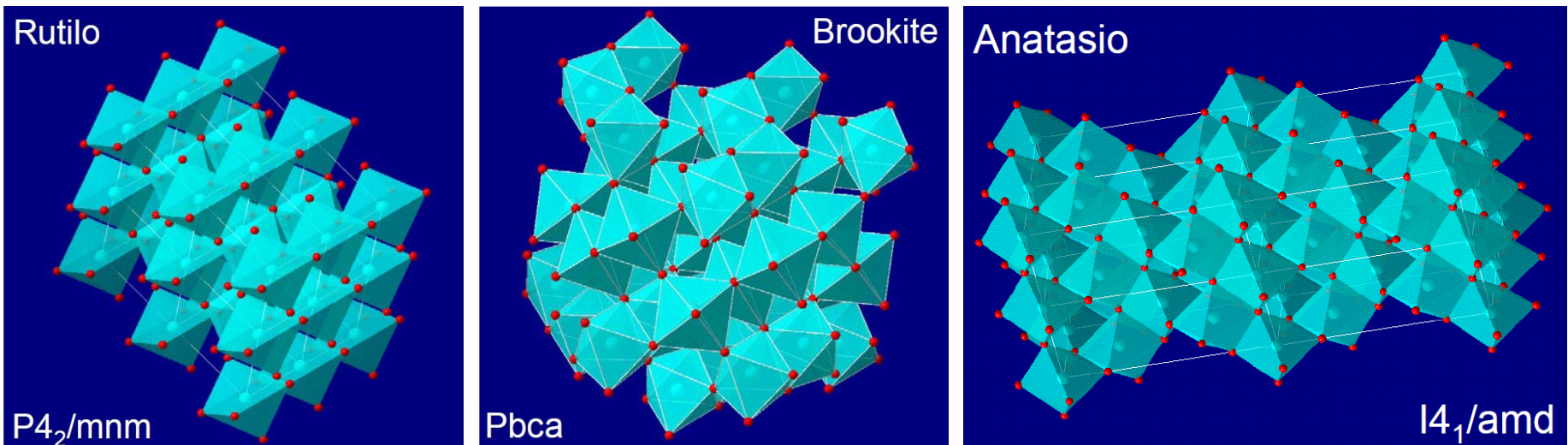


Ossidi

GRUPPO DEL RUTILO (XO_2)

Polimorfi del TiO_2

- Nel rutilo e nella brookite gli ottaedri condividono 2 spigoli. Nell'anatasio gli ottaedri condividono 3 spigoli.
- Il rutilo è il polimorfo più comune, mentre l'anatasio è il più raro.
- Ad alte temperature, circa 915°C , l'anatasio si converte spontaneamente in rutilo. A 750°C , la brookite si converte in rutilo.



Ossidi

Rutilo (TiO_2)



Cristalli prismatici

Ossidi

Pirolusite (MnO_2)



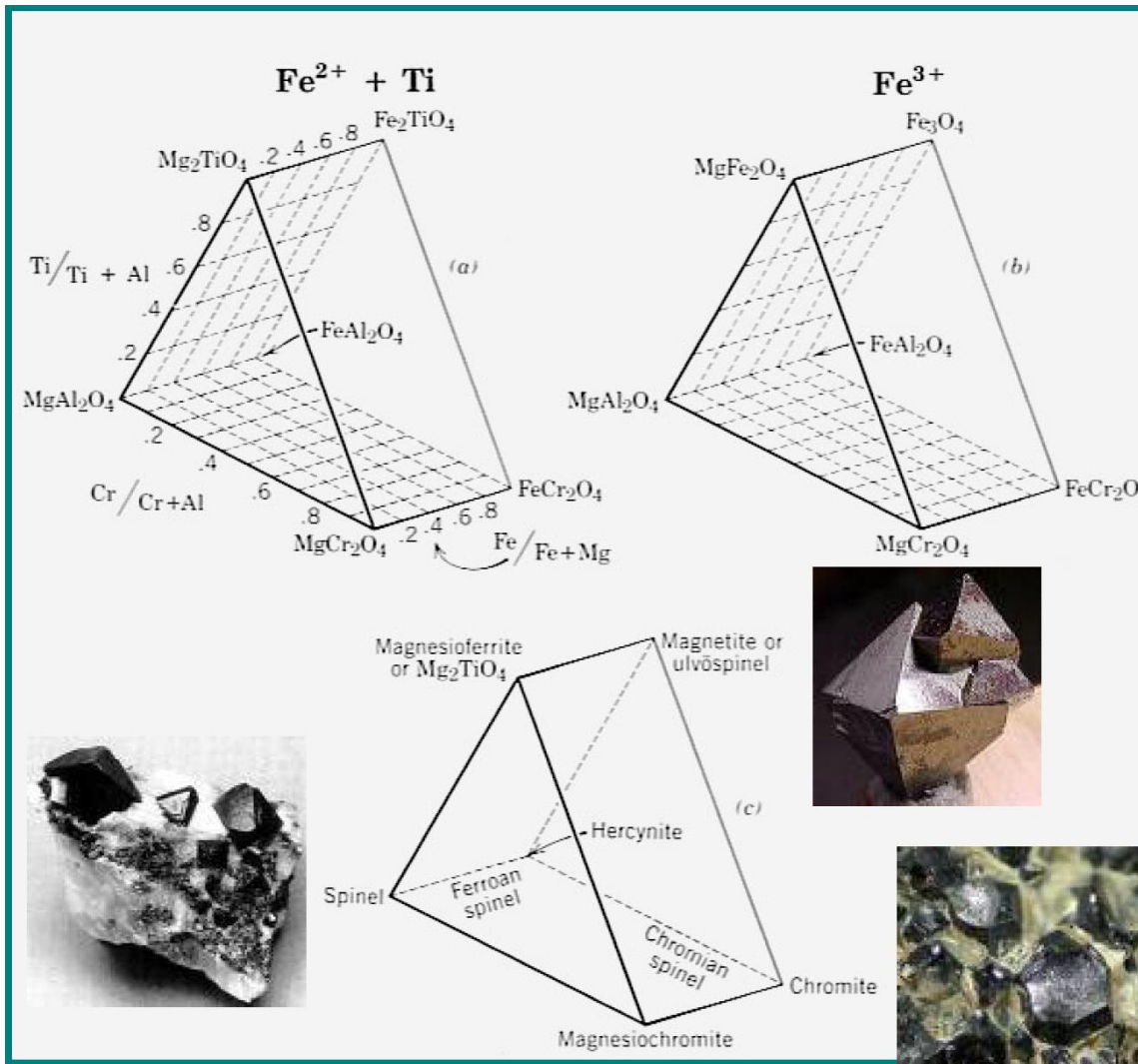
Concrescimenti dendritici/arborescenti

GRUPPO DELLO SPINELLO (XY_2O_4)

- **Spinello, $MgAl_2O_4$, cubico.** Cristallizza di solito in ottaedri, anche geminati. Lucentezza vitrea, colore variabile, polvere bianca. Si distingue per durezza (8), lucentezza e forma. E' un comune minerale accessorio di calcari e rocce argillose.
- **Magnetite, Fe_3O_4 , cubica.** Di solito granulare o massiva, ma anche in ottaedri. Lucentezza metallica, colore e polvere neri. E' opaca e ferromagnetica.
- **Cromite, $FeCr_2O_4$, cubico.** Raro in cristalli, lucentezza sub-metallica, colore nero con polvere nero-bruna.
- **Crisoberillo, $BeAl_2O_4$, rombico.** In cristalli, spesso geminati, con forma esagonale, ha lucentezza vitrea e colore vario. Viene coltivato per farne gemme poco costose.

Ossidi

GRUPPO DELLO SPINELLO (XY_2O_4)



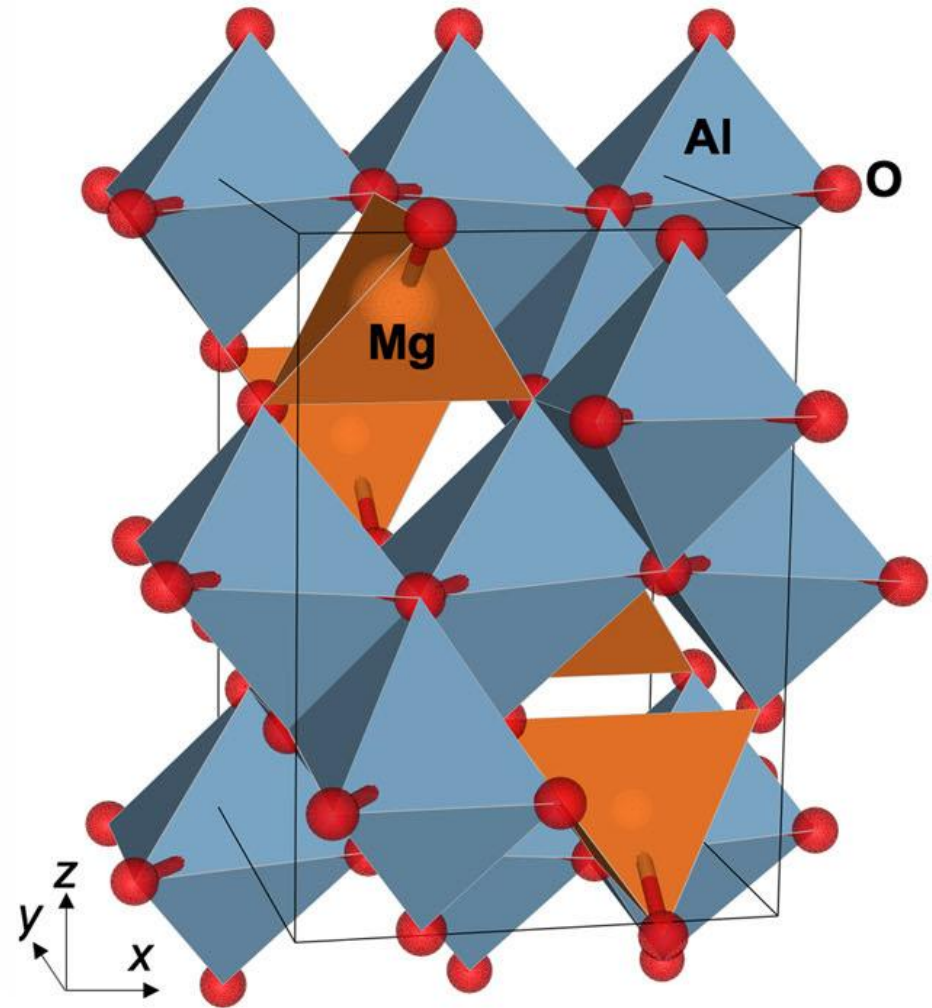
Composizioni dei termini puri del gruppo dello spinello



Gem-quality Spinel

GRUPPO DELLO SPINELLO (XY_2O_4)

- La struttura dello spinello consiste di una disposizione di ossigeni secondo un reticolo cubico compatto approssimativamente secondo la direzione (111) nella quale un ottavo degli interstizi tetraedrici (A) e metà di quelli ottaedrici (B) sono occupati da cationi.
- Due cationi differenti (o lo stesso catione con stato di ossidazione diverso) in siti tetraedrici, A (e.g. Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) o ottaedrici, B (e.g. Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}).



Ossidi

GRUPPO DELLO SPINELLO (XY_2O_4)

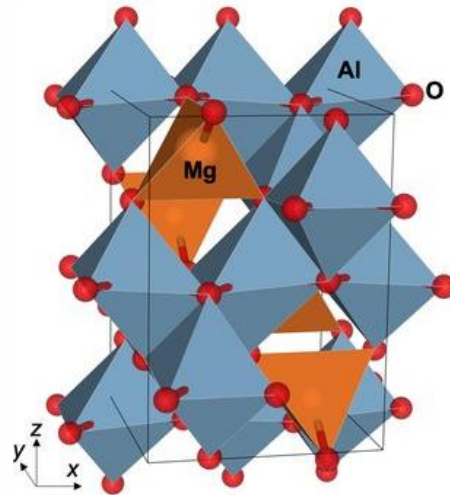
Spinelli normali $tet[A]ott[B_2]O_4$

A in siti tetraedrici e B in siti ottaedrici. Esempi di spinelli normali: $MgAl_2O_4$,
 $MgTi_2O_4$.

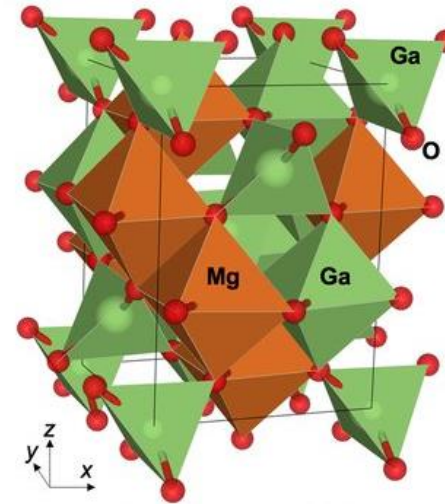
Spinelli inversi (sino a 8 dei 16 cationi B in siti tetraedrici)

$tet[B]ott[A, B]O_4$

Di solito i cationi A e B sono disordinati nei siti ottaedrici. Esempi di spinelli inversi: Fe_3O_4 , $MgFe_2O_4$, Mg_2TiO_4 .



$MgAl_2O_4$ Normal Spinel
(Fd-3m, Space group 227)



$MgGa_2O_4$ Inverse Spinel
(P4₁22, Space group 91)

Ossidi

Magnetite (Fe_3O_4)



Cristalli ottaedrici

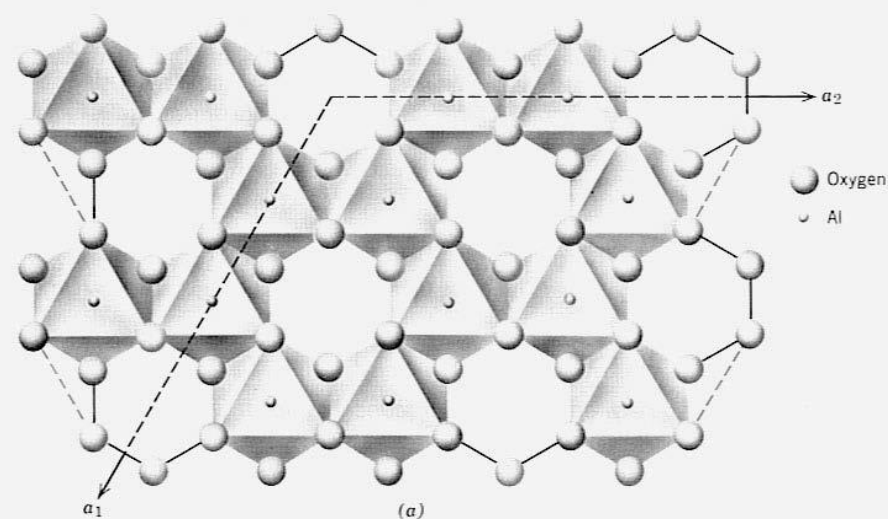
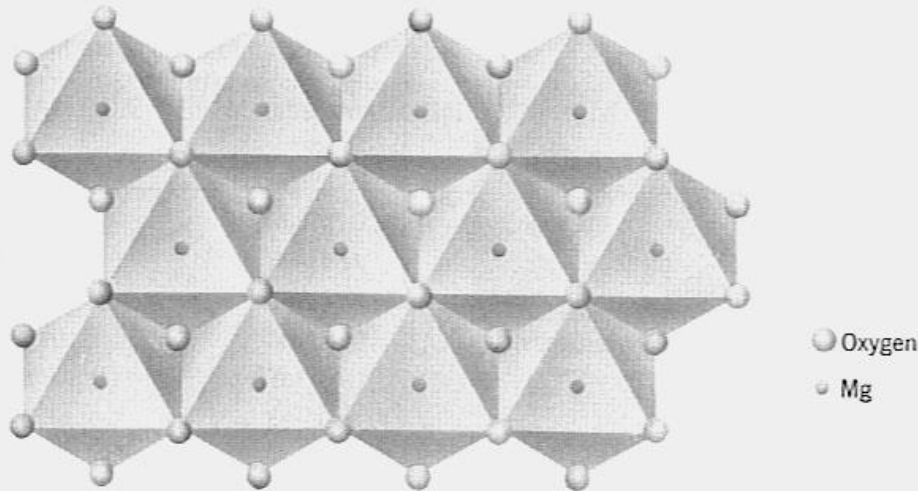
Idrossidi

Caratterizzati dalla presenza di gruppi OH⁻. Struttura a strati.

Due tipi strutturali:

Tipo **Brucite**: fogli triottaedrici
(tutti gli ottaedri sono pieni)

Tipo **Gibbsite**: fogli diottaedrici
(2/3 degli ottaedri sono occupati)



Idrossidi

- La **brucite** si trova in cristalli tabulari, facilmente sfaldabili, in lamine e massiva. Ha lucentezza perlacea sulla rottura fresca, colore chiaro, è trasparente o traslucida ed è flessibile, ma non elastica. Si distingue dal talco perché più dura (5-6) e dalle miche perché non è elastica.
- La **gibbsite** è simile alla brucite come aspetto macroscopico.
- Miscugli di idrossidi costituiscono importanti giacimenti

Bauxite (idrossidi di Al)

Limonite (idrossidi di Fe)

Wad (idrossidi di Mn)

Lateriti (idrossidi di Al e Fe con silice)

Gummiti (idrossidi con ioni $(\text{UO}_2)^{2+}$)

Idrossidi

Brucite



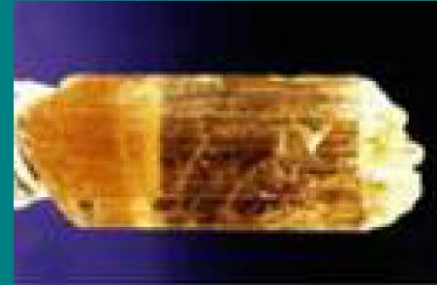
Gibbsite



Manganite



Diasporo



Goethite



Bauxite

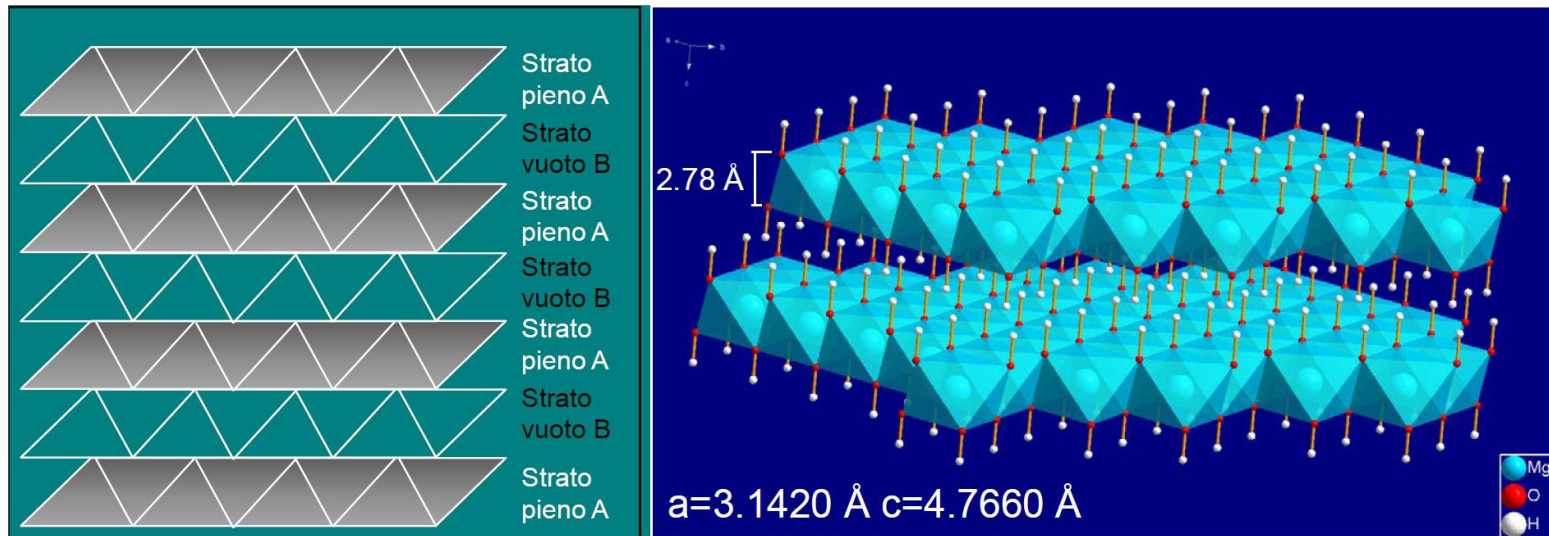
Al-idrossido*



*miscuglio di diasporo, gibbsite, boehmite ($\gamma\text{AlO}(\text{OH})$)

STRUTTURE CRISTALLINE

- Composti con stechiometria AX_2 : struttura della brucite, $Mg(OH)_2$.
- Sistema cristallino trigonale.
- Isostrutturali: portlandite $Ca(OH)_2$, pirocroite $Mn(OH)_2$.
- Nella brucite si alternano strati ottaedrici completamente popolati a strati ottaedrici completamente vuoti.
- La struttura a strati è una conseguenza dei dipoli permanenti OH^- che collegano tra loro strati di ottaedri completamente popolati, detti strati brucitici.



Idrossidi

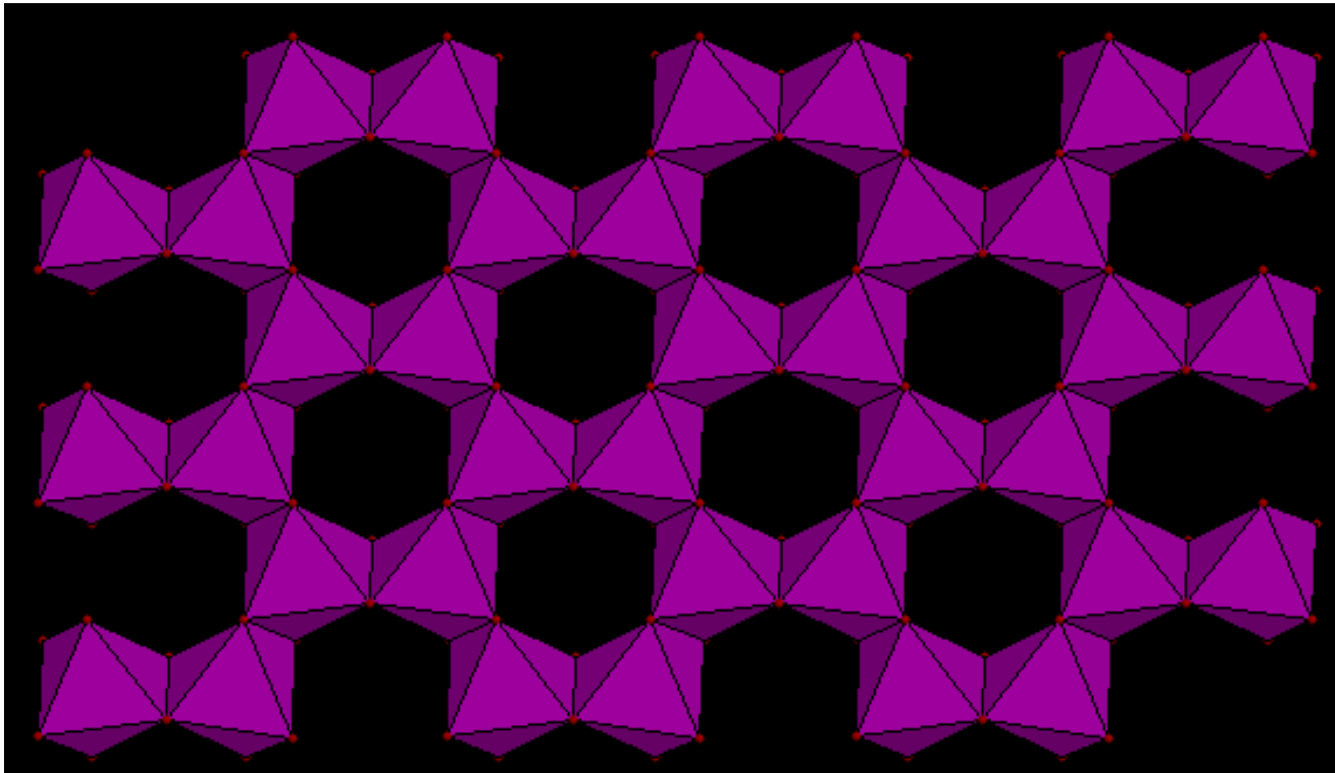
Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)



Aggregato di cristalli tabulari/lamellari

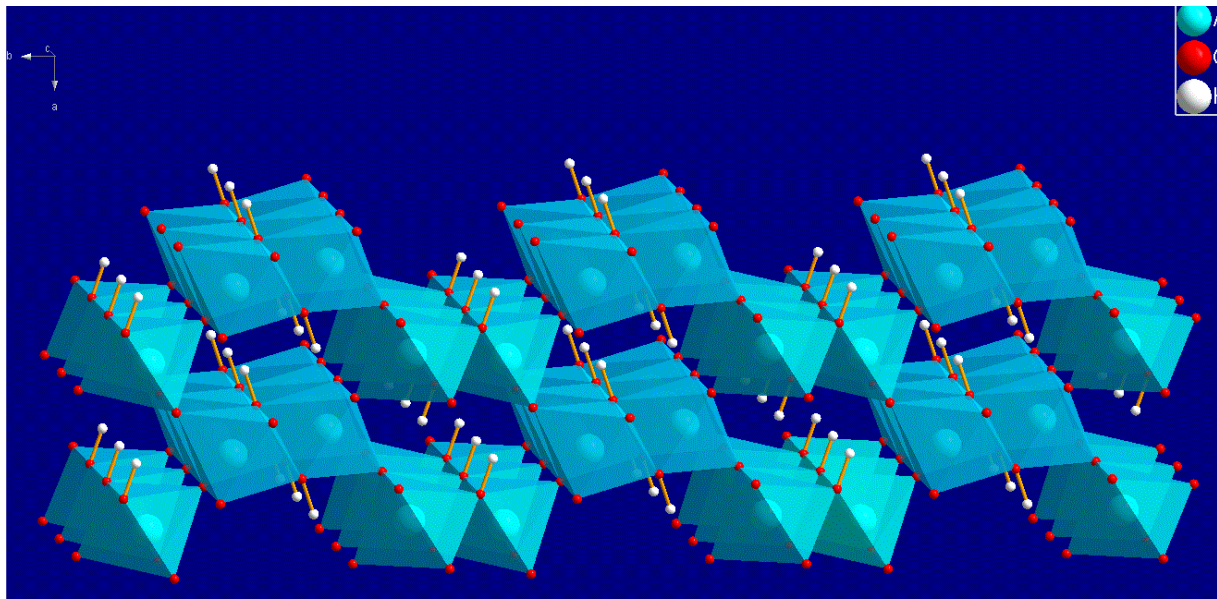
STRUTTURE CRISTALLINE

- Composti con stechiometria AX_3 : struttura della gibbsite, $Al(OH)_3$.
- Sistema cristallino monoclinico.
- Impacchettamento esagonale compatto HCP di anioni OH^- con $2/3$ dei siti ottaedrici popolati da Al^{3+} (strati gibbsitici).



STRUTTURE CRISTALLINE

- Diasporo $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$, goethite $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$.
- Sistema cristallino ortorombico.
- Gli ossigeni e i gruppi $(\text{OH})^-$ sono disposti secondo un impaccamento esagonale compatto con gli ioni $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ in coordinazione ottaedrica.
- Si formano catene di ottaedri $\text{Al/Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ parallele all'asse c.
- All'interno di ciascuna catena gli ottaedri condividono gli spigoli.
- Le catene sono collegate fra di loro tramite gli ossigeni apicali adiacenti.



Idrossidi

Bauxite



Aggregati massivi di idrossidi di alluminio



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



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

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Idrossidi

Goethite



Goethite massiva con cristalli euedrali di vanadinite ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$)



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

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Idrossidi

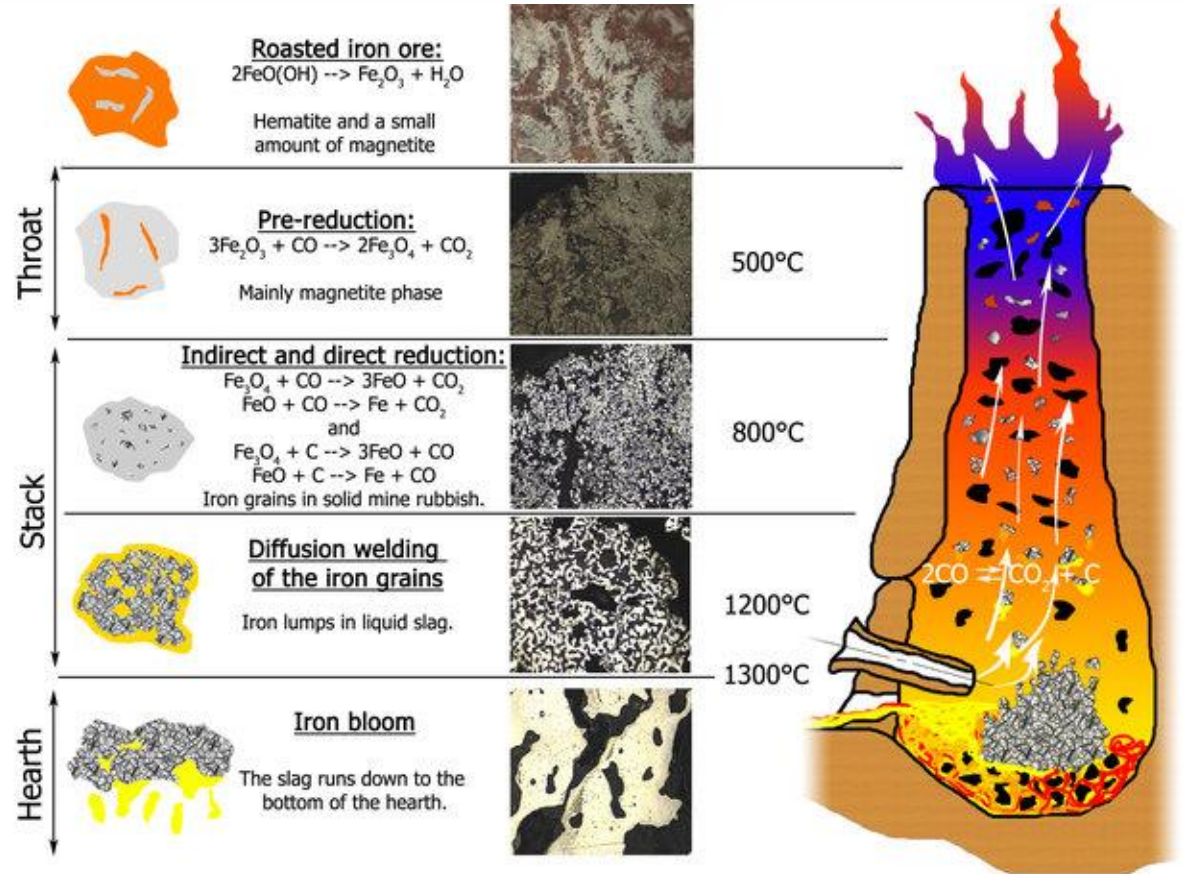
Goethite



Goethite mammellonare/botrioidale iridescente

Ossidi e idrossidi

SMELTING FERRO DA OSSIDI/IDROSSIDI DI FERRO



Forno per la produzione di ferro/acciaio. Da Agricola, De Re Metallica, 1556.

Ossidi e idrossidi

SMELTING FERRO DA OSSIDI/IDROSSIDI DI FERRO



Impossibilità di fusione del ferro metallico in fornaci antiche ($\approx 1500^{\circ}\text{C}$,
massime temperature fornaci $\approx 1300^{\circ}\text{C}$) \rightarrow ottenimento di una massa
spugnosa (bluma), in seguito lavorata all'incudine

Ossidi e idrossidi

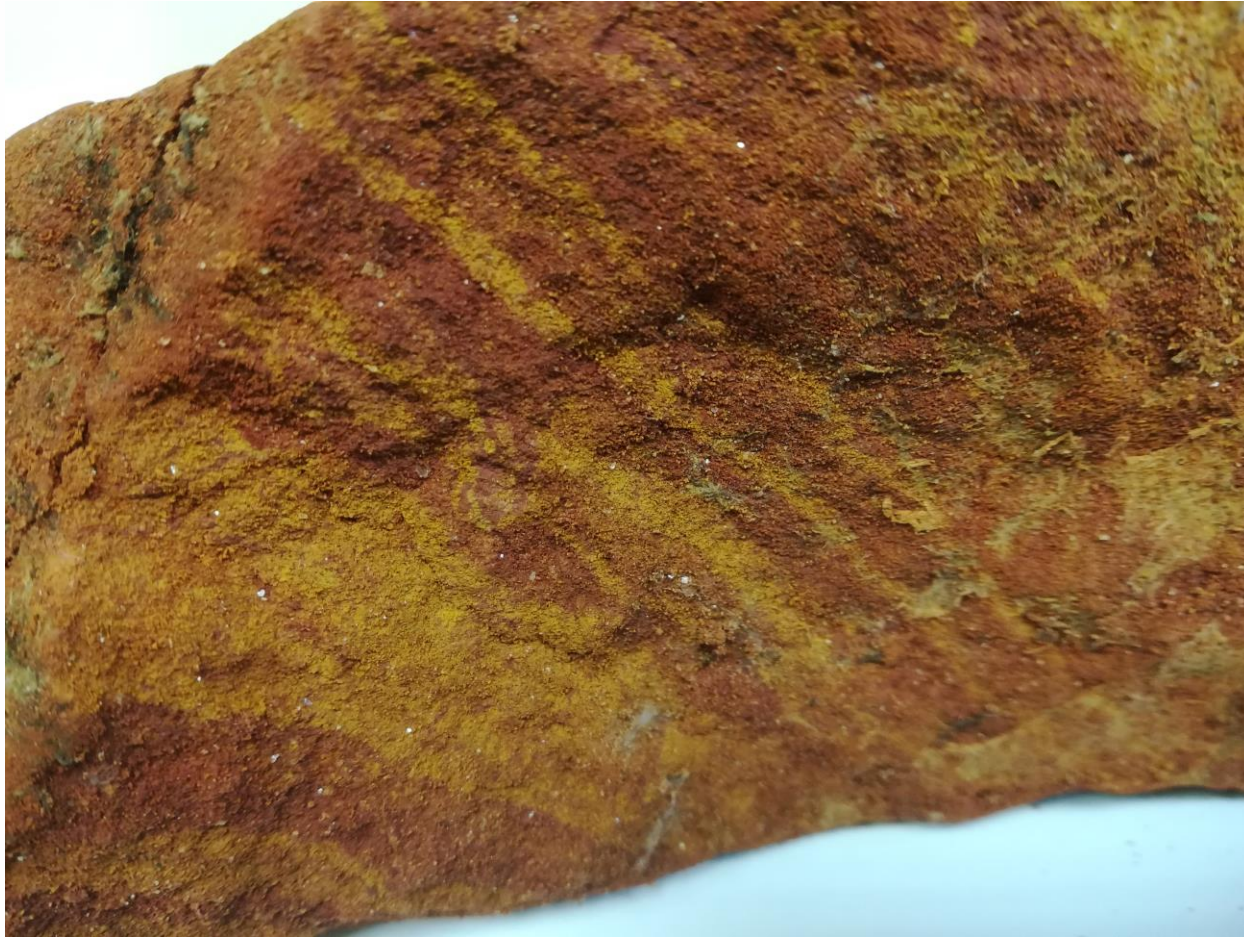
ESTRAZIONE OSSIDI/IDROSSIDI DI FERRO DA DEPOSITI LATERITICI PER PRODUZIONE PIGMENTI A BASE DI OCRA



Roussillon (Provenza, Francia): cave di ocra

Ossidi e idrossidi

ESTRAZIONE OSSIDI/IDROSSIDI DI FERRO DA DEPOSITI LATERITICI PER PRODUZIONE PIGMENTI A BASE DI OCRA



Roussillon (Provenza, Francia): livelli di ocra gialla e rossa



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

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Ossidi e idrossidi

ESTRAZIONE OSSIDI/IDROSSIDI DI FERRO DA DEPOSITI LATERITICI PER PRODUZIONE PIGMENTI A BASE DI OCRA



Oplontis, Villa di Poppea (I secolo d.C.)

Carbonati

- **Prevalenti nelle rocce sedimentarie**, delle quali possono anche costituire il cemento.
- Il gruppo $(\text{CO}_3)^{2-}$ costituisce il **building block** dei carbonati ed è responsabile delle proprietà di questi minerali, che hanno durezza <5 . **Il carbonio nel $(\text{CO}_3)^{2-}$ ha un legame molto forte con l'O, ma non forte come in CO_2 e quindi in presenza di un acido si rompe** ($2\text{HCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2(\text{effervescenza}) + \text{H}_2\text{O}$).
- Rapporto dei raggi ionici $\text{Ca/O} = 0.71$ (valore limite fra coordinazione ottaedrica e cubica).
- Esistono principali carbonati di calcio (CaCO_3), **calcite** (Ca in coordinazione 6) e **aragonite** (Ca in coordinazione 9). La calcite è trigonale, i cristalli presentano diverse forme (scalenoedri, romboedri, prismi), ma può anche trovarsi in masse concrezionate. Mostra effervescenza in HCl. L'aragonite è la modificazione rombica, di alta pressione.
- **Dolomite** ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Sale doppio, in quanto Ca e Mg possono sostituirsi solo in quantità limitate, data la differenza di raggi ionici. I cristalli sono romboedrici, talvolta curvi raggruppati in aggregati selliformi. Effervescenza in HCl a caldo.

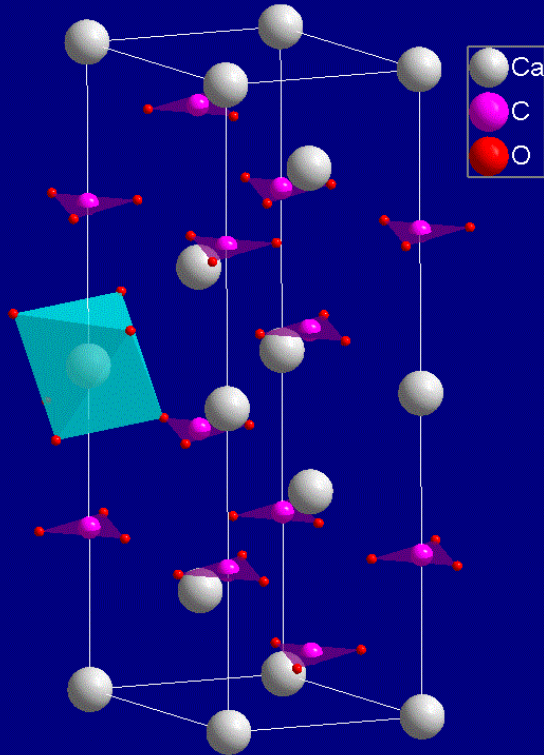
Carbonati

GRUPPI DELLA CALCITE E DELL'ARAGONITE

Gruppo della calcite		Gruppo dell'aragonite	
Esagonale ($R\bar{3}c$)		Ortorombico ($Pm\bar{c}n$)	
Calcite	CaCO_3	Aragonite	CaCO_3
Magnesite	MgCO_3	Witherite	BaCO_3
Siderite	FeCO_3	Stronzianite	SrCO_3
Rodocrosite	MnCO_3	Cerussite	PbCO_3
Smithsonite	ZnCO_3		

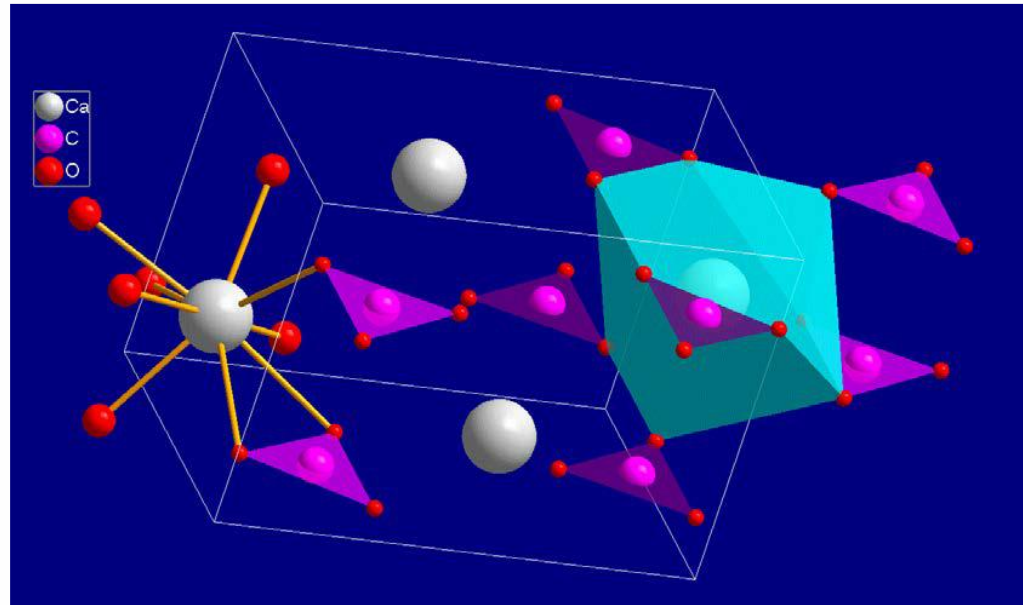
Carbonati

CALCITE

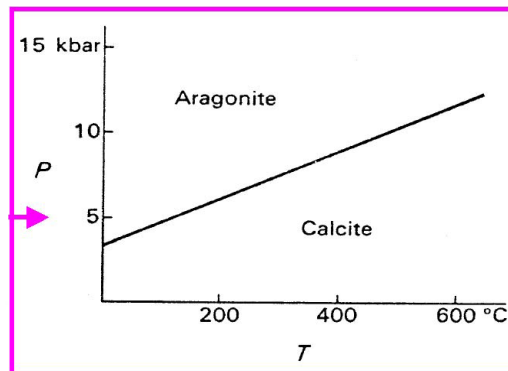


- Piani di ioni carbonati alternati a ioni Ca^{2+} .
- Il Ca^{2+} è in coordinazione ottaedrica (CN = 6).

ARAGONITE



Campi di stabilità



- Quando il gruppo CO_3 si lega a ioni bivalenti a grande raggio ad alte pressioni, il rapporto tra i raggi ionici non consente una coordinazione 6 stabile e si ha una struttura ortorombica.
- Il Ca^{2+} ha coordinazione 9.

Carbonati

Calcite



Cristalli romboedrici

Carbonati

Calcite



Abito lenticolare

Carbonati

Calcite



Aggregati coralloidi

Carbonati

Siderite (FeCO_3)



Cristalli lamellari (importante materia prima per lo smelting del Fe)

Carbonati

Rhodocrosite (MnCO_3)



Aggregati massivi

Carbonati

Aragonite



Cristalli prismatici

Carbonati

Aragonite



Cristalli aciculari

Carbonati

Aragonite



Aggregati massivi

Carbonati

Cerussite (PbCO_3)

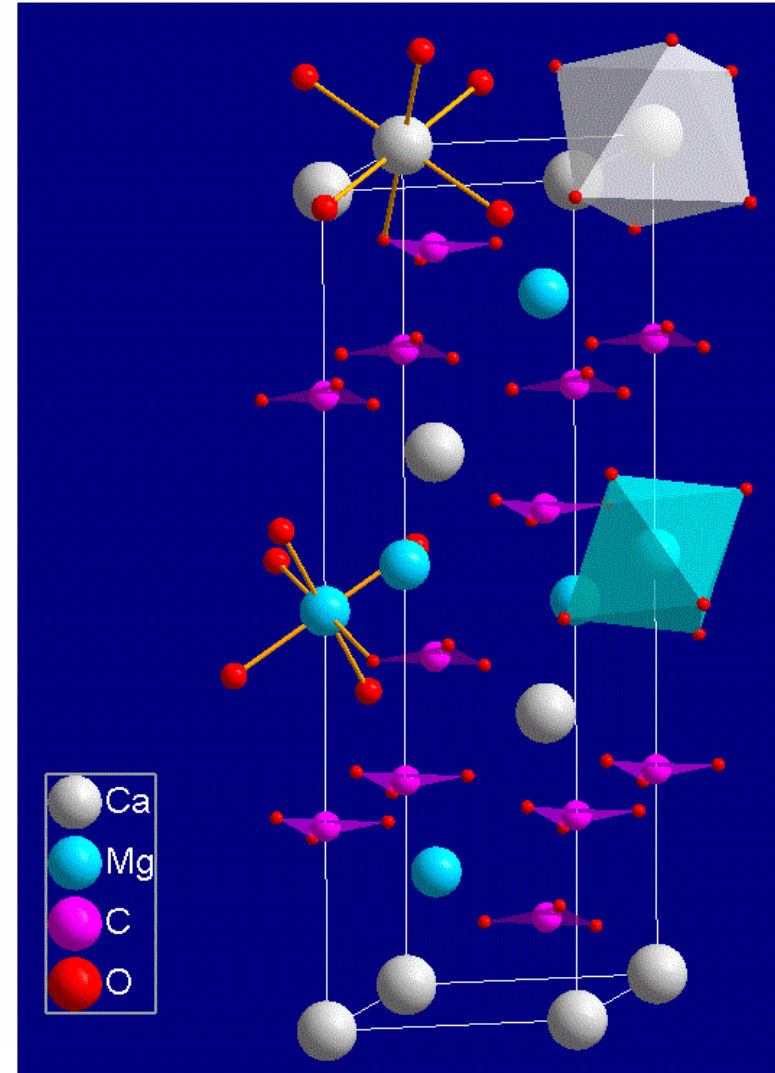


Cristalli isodiametrici, ganga di deposito di galena

Carbonati

GRUPPO DELLA DOLOMITE

- Comprende:
dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
ankerite $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$
kutnahorite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$.
- Sono isostrutturali.
- Struttura simile alla calcite, ma con strati di ioni Ca e Mg alternati lungo l'asse c.
- La grande differenza nelle dimensioni tra Ca^{2+} e Mg^{2+} ($\approx 33\%$) induce l'ordinamento dei cationi.



Carbonati

Dolomite



Cristalli romboedrici curvi

Carbonati

Dolomite



Cristalli romboedrici geminati

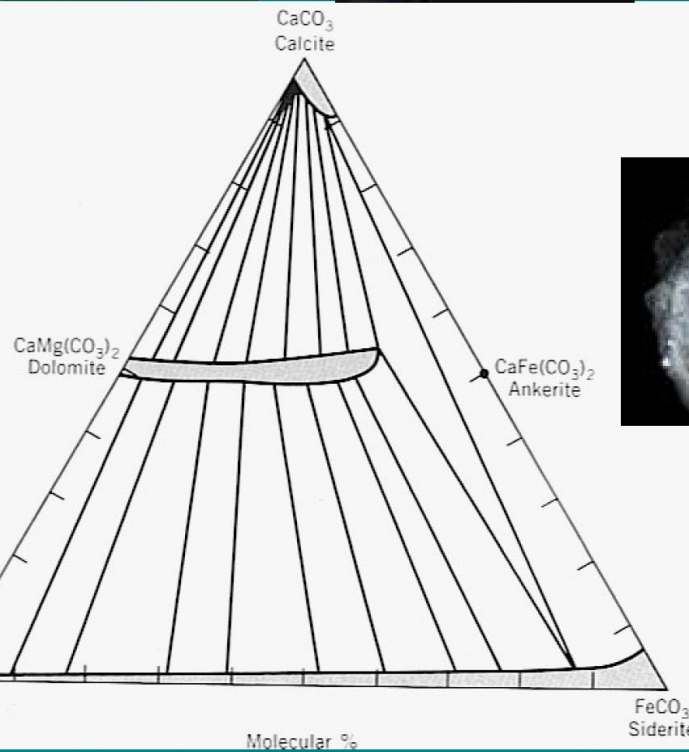
Carbonati

SOLUZIONI SOLIDE

Aragonite
(Alta-P) Ortorombica



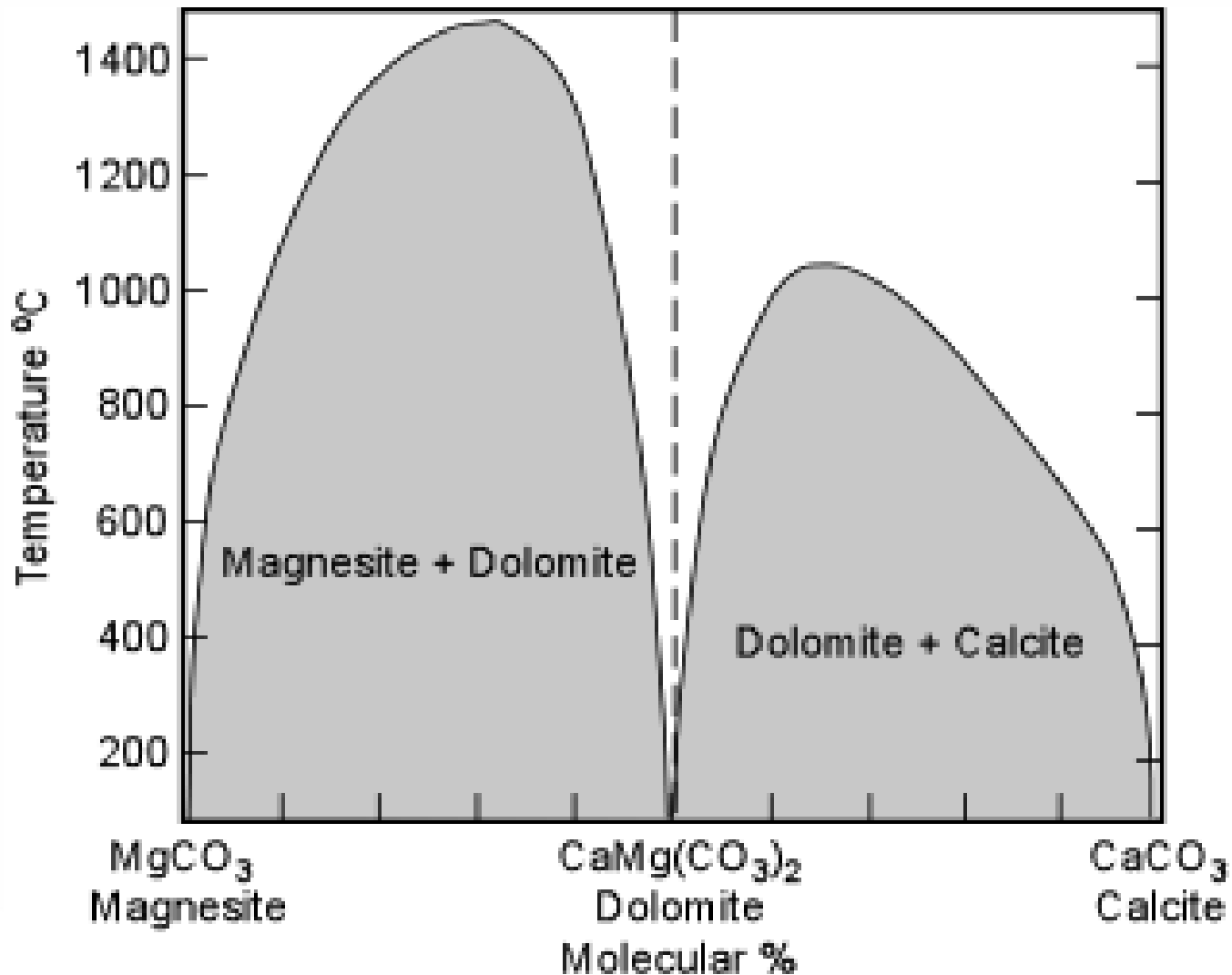
Calcite
(Bassa-P - Esagonale)



Per lo piu' esagonali

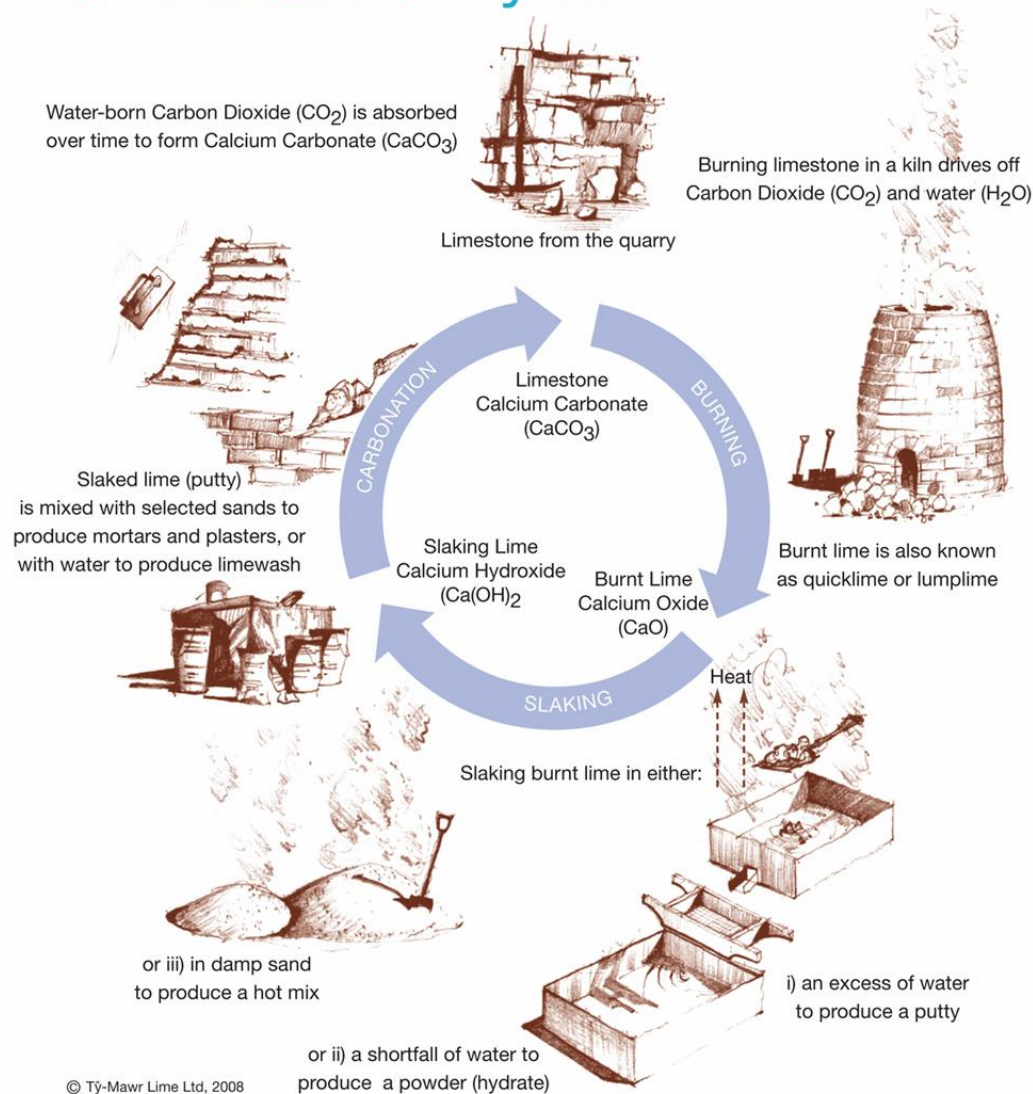
Carbonati

SOLUZIONI SOLIDE



Carbonati

The Lime Cycle



© Tý-Mawr Lime Ltd, 2008

Carbonati



Carbonati

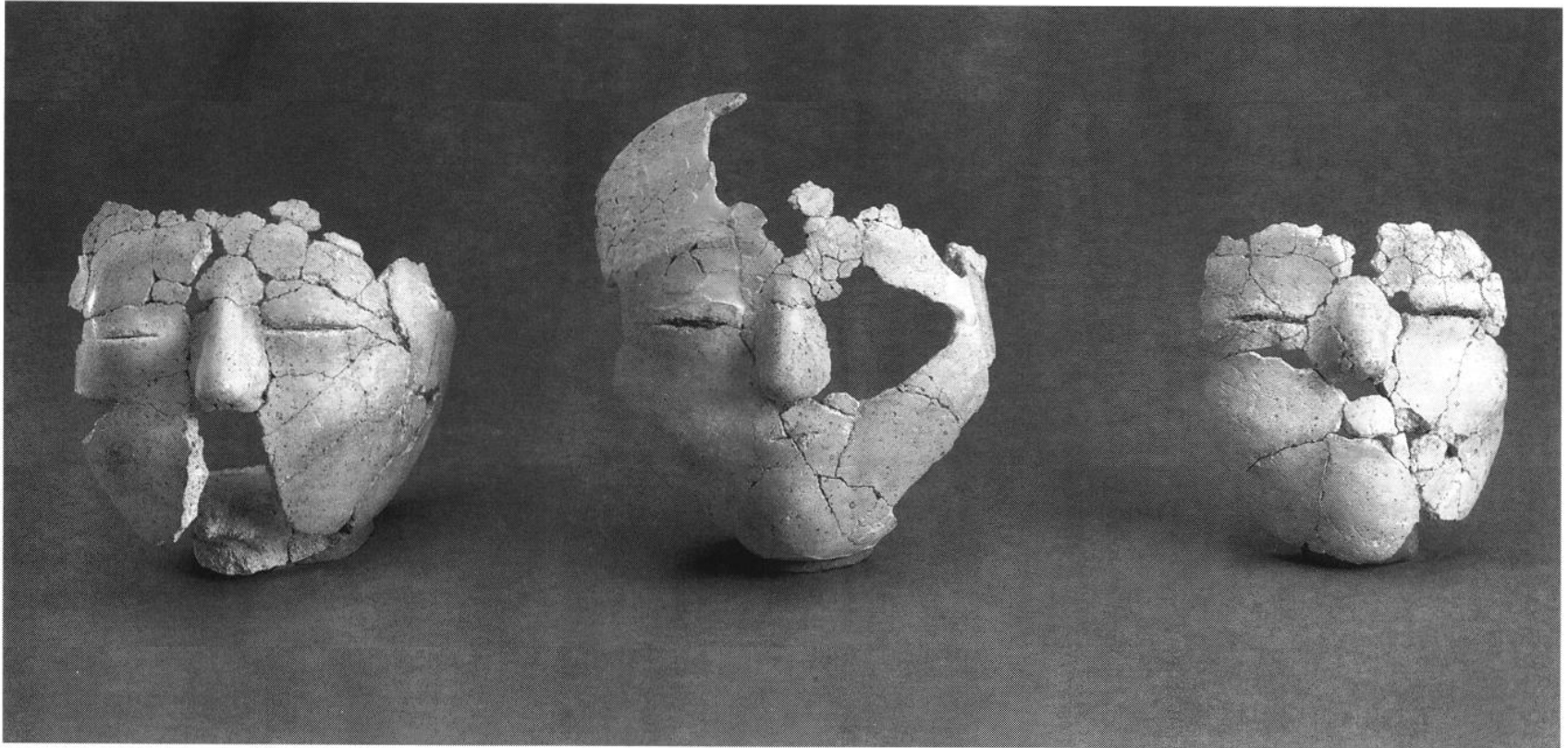


Fig. 1 : Faces 1, 2, and 3, left to right (J. Tsantes, Smithsonian Institution).

THREE LATE EIGHTH MILLENNIUM PLASTERED FACES FROM 'AIN GHAZAL, JORDAN

Paléorient, Année 1998, Volume 24, Numéro 1
p. 59 - 70

P.S. GRIFFIN, C.A. GRISSOM and G.O. ROLLEFSON



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe

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

CIBA

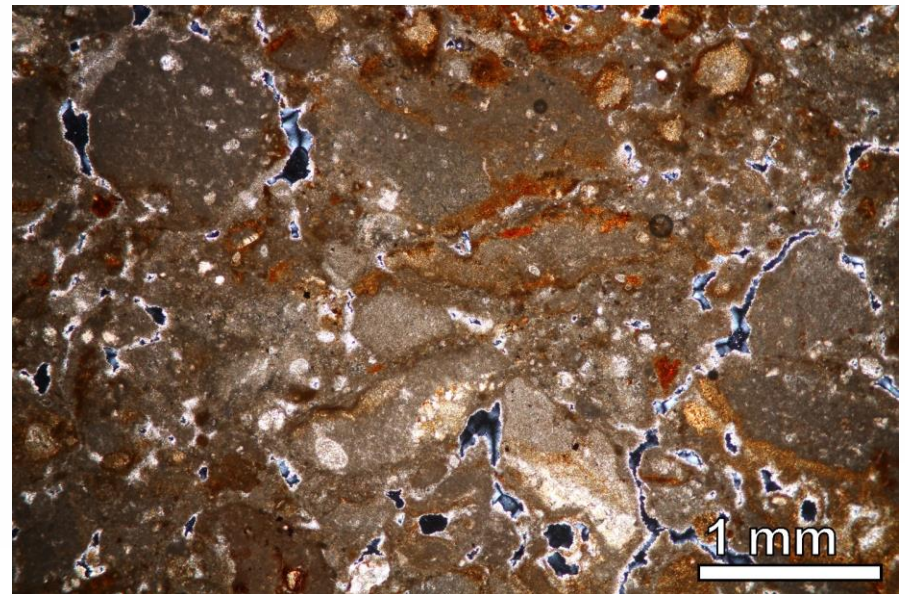
CENTRO PER I
BENI CULTURALI

DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Carbonati

Yiftahel (Israel) 7000 b.C.



Carbonati

ALTRI CARBONATI

Malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) e azzurrite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$



Cristalli prismatici/tabulari (sistema cristallino monoclinico)

Carbonati

ALTRI CARBONATI

Malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$)



Aggregati botrioidali

Carbonati

ALTRI CARBONATI

Malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) e azzurrite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$



Aggregati massivi

Carbonati

SMELTING RAME DA MALACHITE



Carbonati

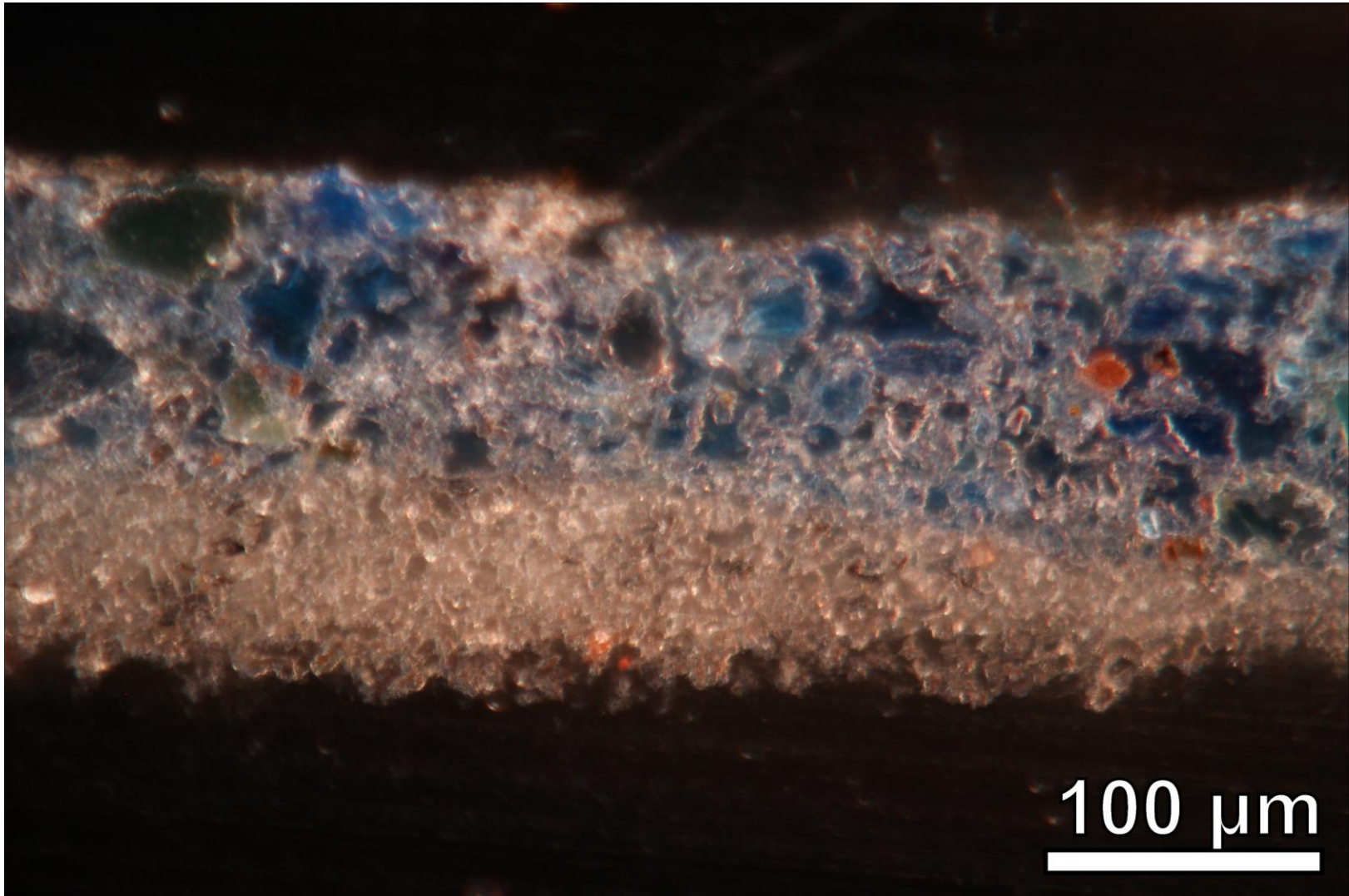
Basilica del Santo (PD), Cappella delle Benedizioni



- Originariamente affrescata da Giotto;
- Pesantemente rimaneggiata nel corso degli anni (ridipinture novecentesche);
- Arcone di ingresso con affreschi delle storie di Santa Caterina: lacerti dell'originale pittura Giottesca?

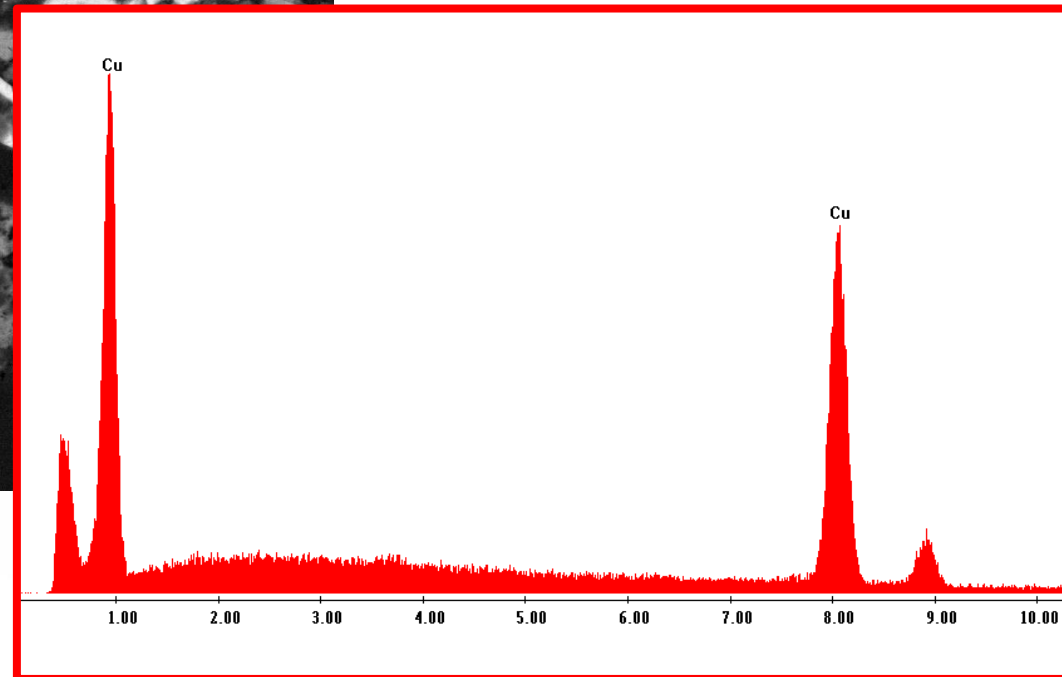
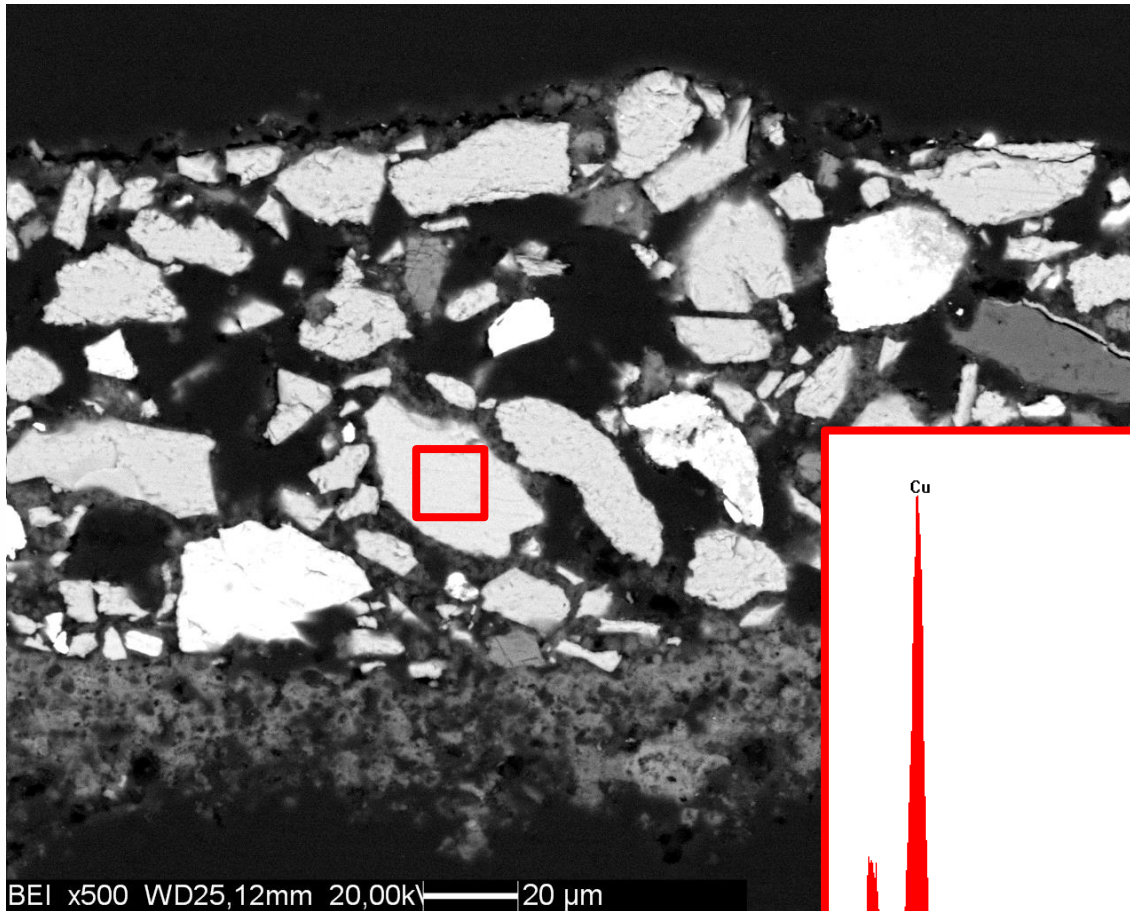
Carbonati

Basilica del Santo (PD), Cappella delle Benedizioni



Carbonati

Basilica del Santo (PD), Cappella delle Benedizioni



Solfati

- Il gruppo anionico $(\text{SO}_4)^{2-}$ è l'unità di base dei solfati.
- La genesi può essere sedimentaria evaporitica, idrotermale, di alterazione superficiale, fumarolica.
- I solfati si dividono in **anidri ed idrati**.
- I minerali anidri sono quelli del **gruppo della barite e l'anidrite**.
- Il più importante solfato idrato è il **gesso**.
- **Gruppo della barite**. Celestina (SrSO_4), barite (BaSO_4), anglesite (PbSO_4), rombici. Hanno cristalli incolori o con debole colorazione, normalmente tabulari. Non si scalfiscono con l'unghia. Si distinguono per la densità, crescente dalla celestina all'anglesite.
- **Anidrite** (CaSO_4 , rombica). Non isostrutturale con i minerali del gruppo della barite. Il Ca ha coordinazione 8, mentre il Ba 12. Si distingue dalla calcite per la densità più alta e dal gesso perché non si scalfisce con l'unghia.



Solfati

- **Gesso** ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, monoclino). E' il più importante solfato idrato. Si rinviene in cristalli tabulari o prismatici, che possono raggiungere anche grandi dimensioni. Frequenti sono i geminati, in particolare a coda di rondine. Ha lucentezza vitrea ed è incolore o colorato per impurità.
- Normalmente ha notevole trasparenza. Caratterizzato dalla bassa durezza (è scalfito con l'unghia) e dalla sfaldatura.
- Tra le varietà più comuni ci sono l'**alabastro** (microcristallino compatto), utilizzato per sculture ed oggetti d'arredamento, la **rosa del deserto** (gesso ricoperto da sabbia), la **selenite** (grandi masse limpide e trasparenti), la **sericolite** (gesso fibroso con lucentezza sericea). Viene usato per la sua **capacità di disidratarsi per riscaldamento fino a $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$** ; questa sostanza, se bagnata, assorbe acqua, si dilata e, indurendo, diventa un legante (**gesso da presa**).

Solfati

IDRATI



H: 2
SG: 2.32

Gesso – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ANIDRI



H: 3-3.5
SG: 2.9

Anidrite – CaSO_4



H: 4
SG: ~2.7

Alunite – $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$



H: 3-3.5
SG: 4.5

Barite – BaSO_4

Solfati

Barite (BaSO_4)



Cristalli tabulari su matrice di limonite

Solfati

Barite (BaSO_4)



Aggregati di cristalli lamellari

Solfati

Anglesite (PbSO_4)



Cristalli tabulari in geode di galena (minerale di ganga)

Solfati

Gesso



Cristalli tabulari



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



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

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Solfati

Gesso



Cristalli geminati a coda di rondine

Solfati

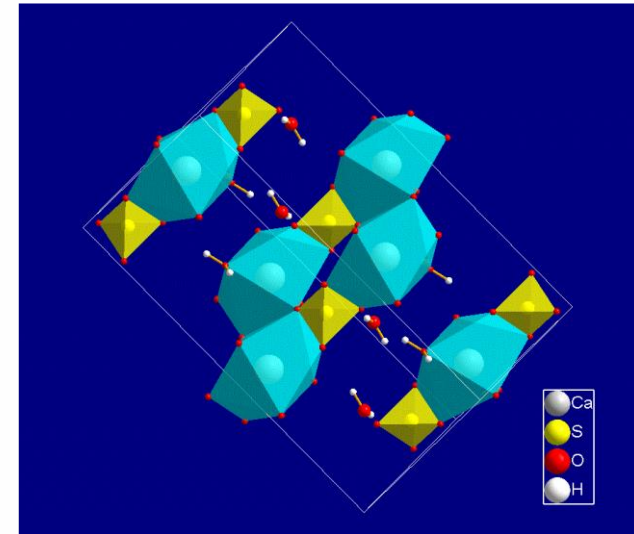
Gesso



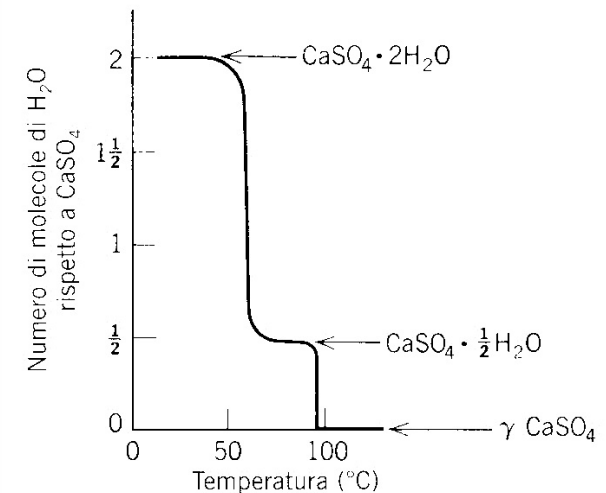
Cristalli aciculari

GESSO: STRUTTURA E PROPRIETÀ TERMICHE

Ha una struttura a strati paralleli di ioni $(\text{SO}_4)^{2-}$ fortemente legati a Ca^{2+} (CN = 8) intervallati da molecole di H_2O . Per questo il gesso ha una eccellente sfaldatura secondo (010).

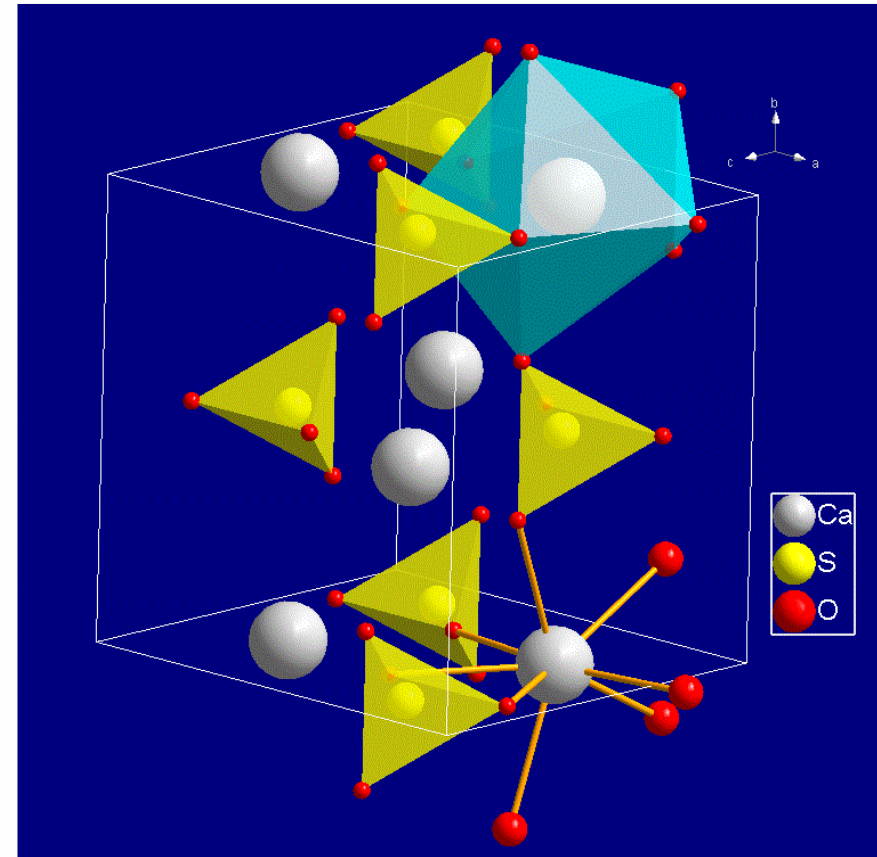


Il **gesso** a 65 °C perde parte dell'acqua e passa a semi-idrato **$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$** . A 95 °C perde tutta l'acqua, trasformandosi in un polimorfo metastabile dell'anidrite, **γCaSO_4** , ma è capace di reidratarsi.



STRUTTURA DELL'ANIDRITE

- Prodotto di disidratazione del gesso.
- Struttura ortorombica in cui ogni ione Ca^{2+} è coordinato da 8 primi vicini di ossigeno appartenenti a gruppi SO_4^{2-} .
- E' caratterizzata da tre sfaldature ad angolo retto.
- Si trasforma in gesso per idratazione ed è spesso associata con questo minerale.



PITTURE PARIETALI SU INTONACI A BASE DI GESSO, ANTICO EGITTO



Necropoli di Tebe, tomba dell'alto ufficiale della
18° Dinastia Nebamun (1350 a.C.)



Valle dei Re, tomba del faraone Seti I (19°
Dinastia, 1280 a.C.)

Fosfati

- Sono caratterizzati dal gruppo tetraedrico $(\text{PO}_4)^{3-}$, lo ione P^{5+} è solo di poco più grande dello ione S^{6+} .
- Il più abbondante e comune fosfato è l'**apatite** $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}))$, esagonale, che può avere estese soluzioni solide sia per gli anioni che per i cationi, dando luogo ad una serie di minerali (serie dell'apatite):
 - Carbonato-apatite** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3\text{OH})\text{F}$;
 - Cloro-apatite** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$;
 - Fuoro-apatite** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$;
 - Idrossi-apatite** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.
- Sono tutte fasi rare, esclusa la fluoro-apatite. Si trova comunemente in cristalli prismatici, allungati o schiacciati, terminati da bipiramidi. L'apatite criptocristallina e massiva, che costituisce la massa delle rocce fosfatiche e le ossa fossili, si chiama collofane.
- L'apatite è minerale accessorio sia di rocce ignee che sedimentarie e metamorfiche. Ha lucentezza vitrea ed una grande varietà di colori.

Fosfati

APATITE

- Cristalli esagonali prismatici.
- Comune in rocce ignee e depositi idrotermali.
- Colori variabili.



Fosfati

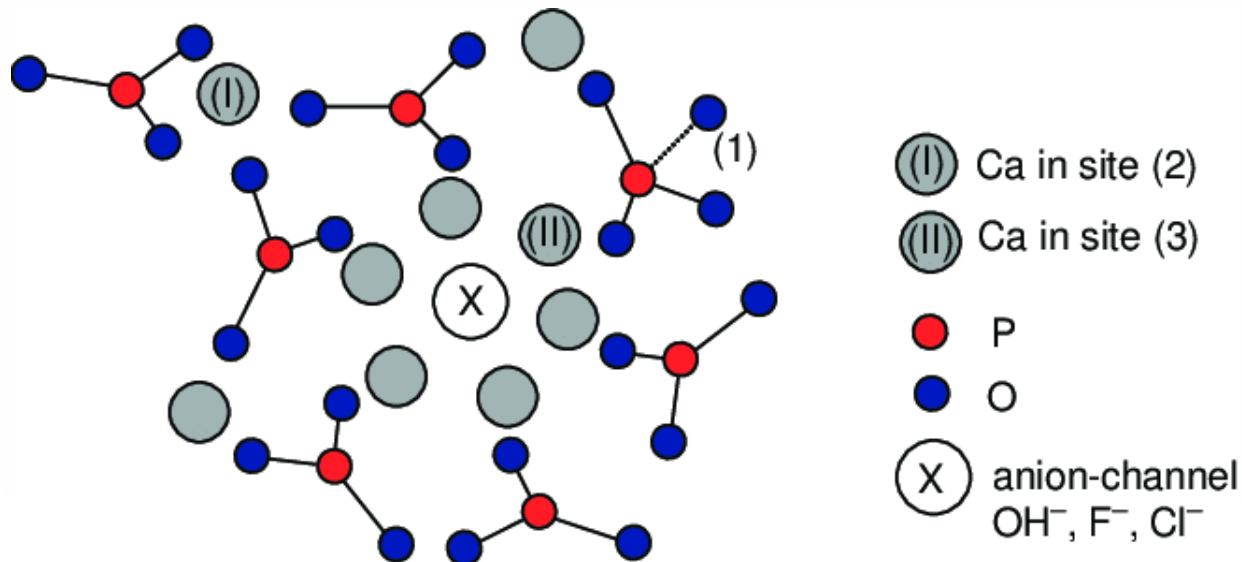
Fluoro-apatite



Cristallo prismatico con terminazione piramidale

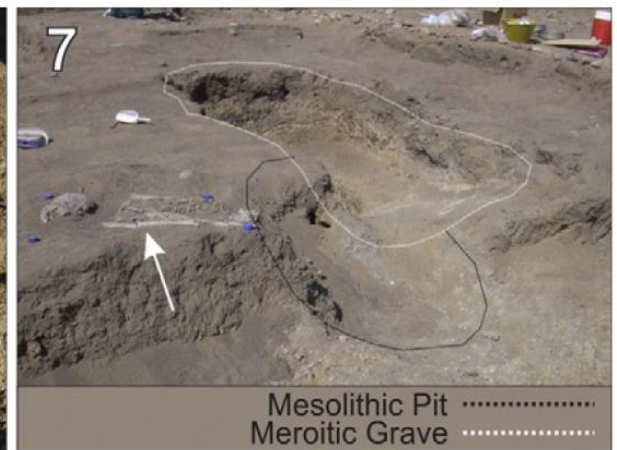
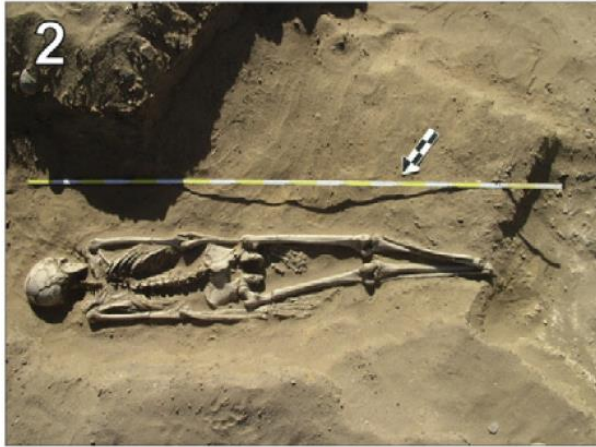
STRUTTURA DELL'IDROSSIAPATITE

- Ha una struttura esagonale costituita da tetraedri di PO_4^{3-} distribuiti in modo che esistano due tipi di canali.
- Il primo canale, con un diametro di 3 Å, è occupato dagli ioni calcio Ca(I).
- Il secondo canale, con un diametro di ≈ 6 Å, ha le pareti consistenti in atomi di ossigeno e altri ioni calcio, gli ioni chiamati Ca(II). Il secondo tipo di canale gioca un ruolo importante nel comportamento fisico e chimico dell'apatite. Vari ioni sono posizionati in questi canali, fra cui F^- , Cl^- , OH^- , O^{2-} , CO_3^{2-} , e loro diverse combinazioni.



Fosfati

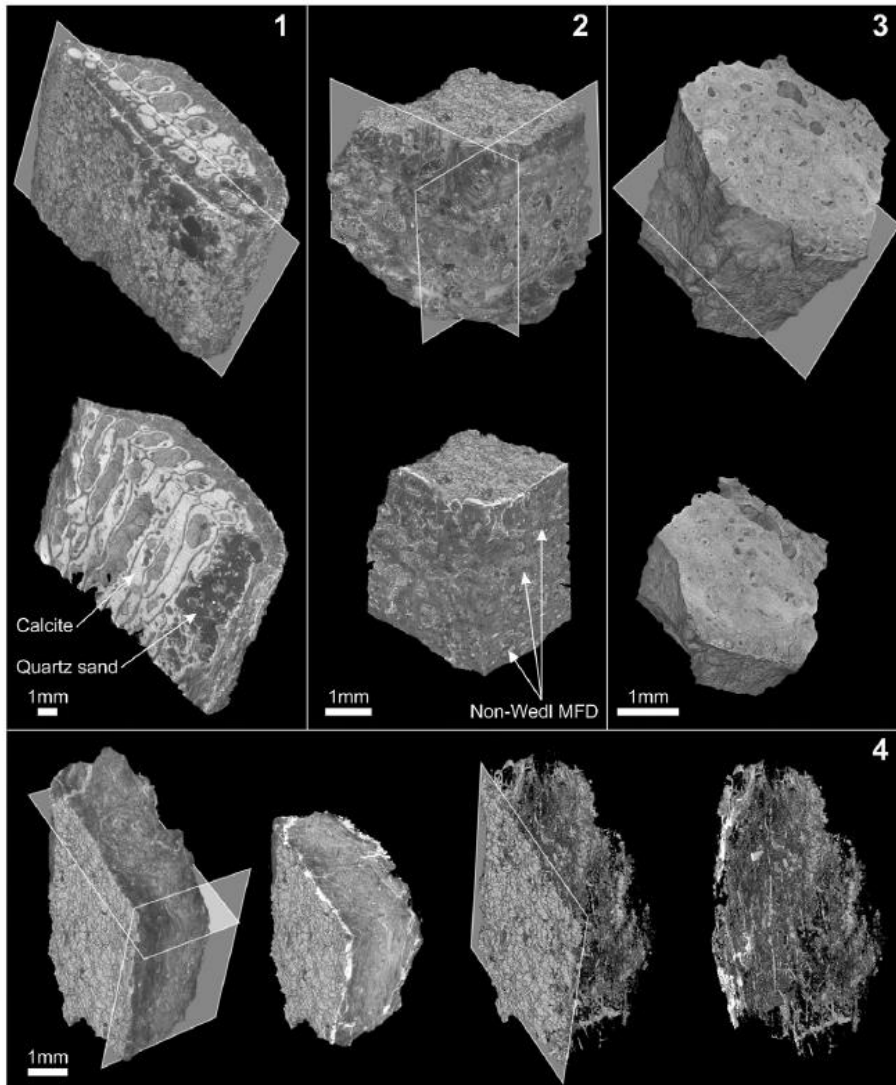
Bioapatiti ossee nel sito di Al Khiday (Sudan, 6700 a.C-100 d.C.)



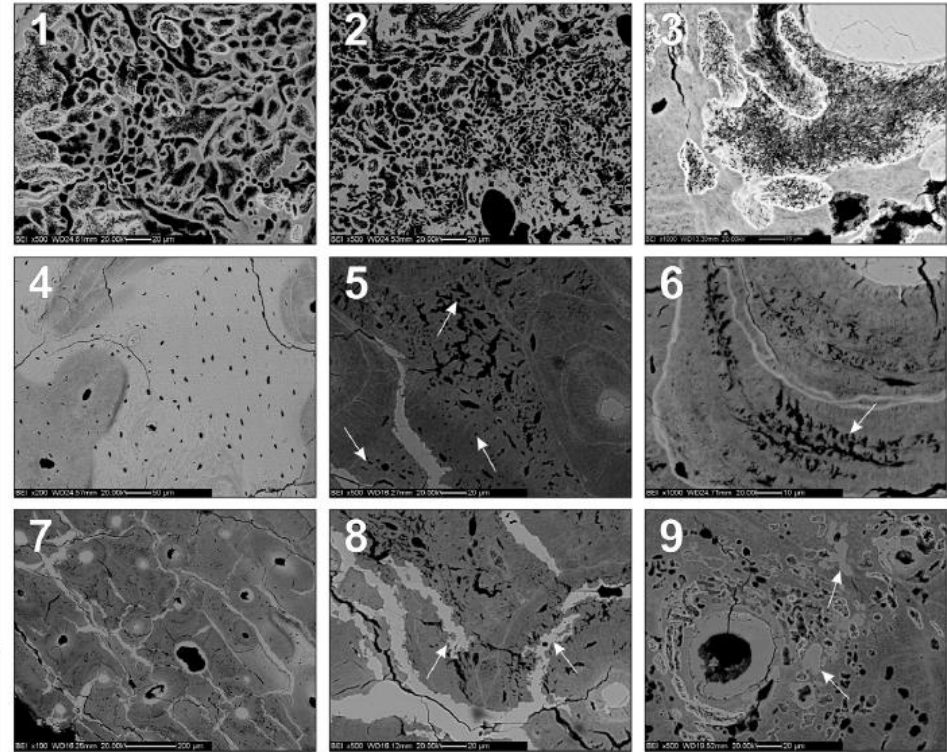
Dal Sasso et al., 2014

Fosfati

Bioapatiti ossee nel sito di Al Khiday (Sudan, 6700 a.C-100 d.C.)



Analisi SEM-EDS



Dal Sasso et al., 2014

Analisi μ -CT

Fosfati

ALTRI FOSFATI COMUNI

- Monazite $(\text{Ce,La,Y,Th})\text{PO}_4$, giacimenti minerali di REE, Utile per la datazione U-Pb e Th.
- Wavellite $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, aggregati globulari.
- Turchese $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



Monazite



Wavellite



Turchese

IL TURCHESE NELL'ANTICO EGITTO



Maschera funeraria di Tutankhamun, decorata con turchese, lapislazzuli, corniola e vetri colorati

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

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