

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

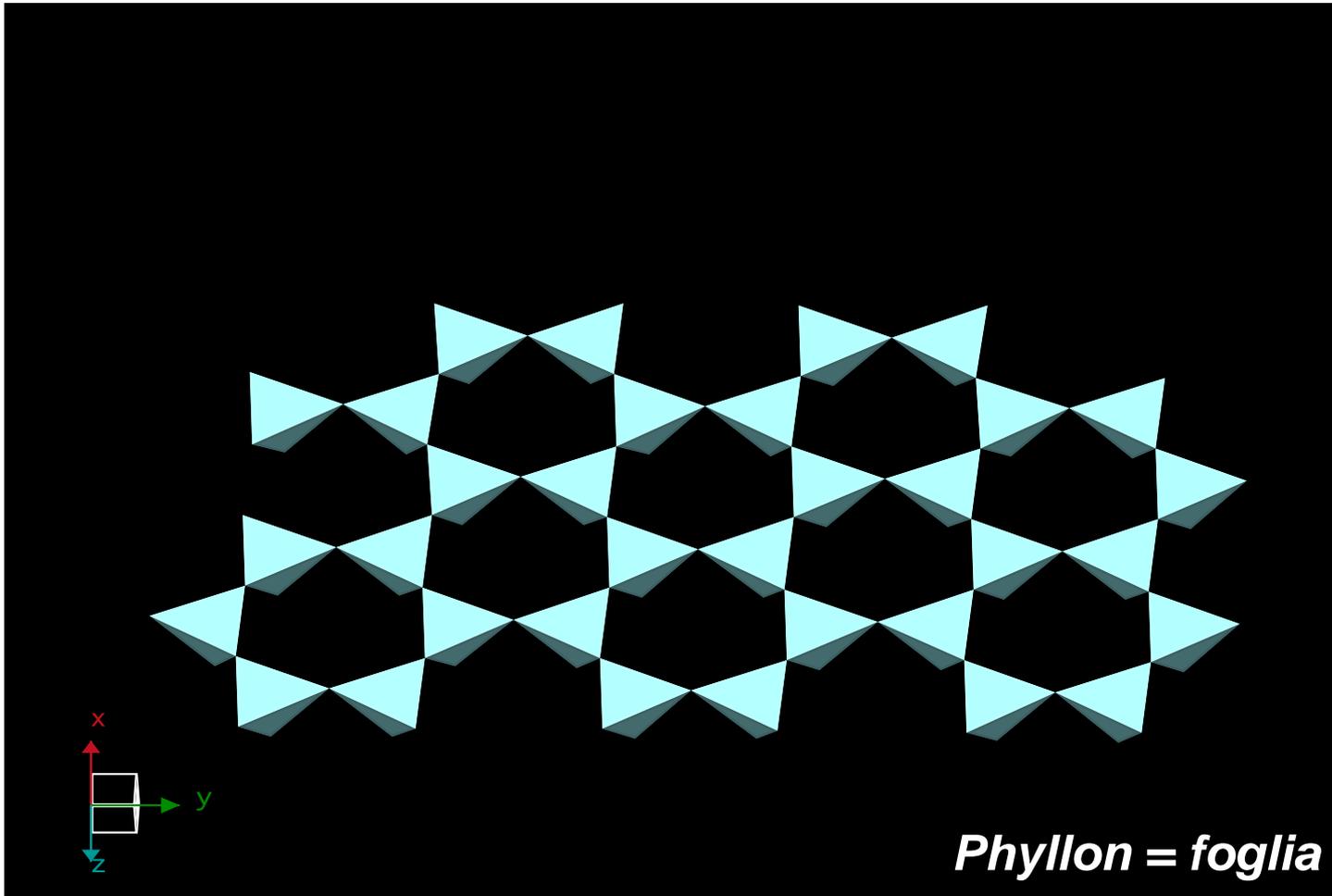
CENTRO PER I
BENI CULTURALI

DIAGNOSTICA . RILIEVO . TECNOLOGIE

Fillosilicati

Sono formati da “fogli” paralleli di tetraedri SiO_4 .

$T = \text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+} (\text{Fe}^{3+}, \text{B}^{3+}, \text{Be}^{2+})$



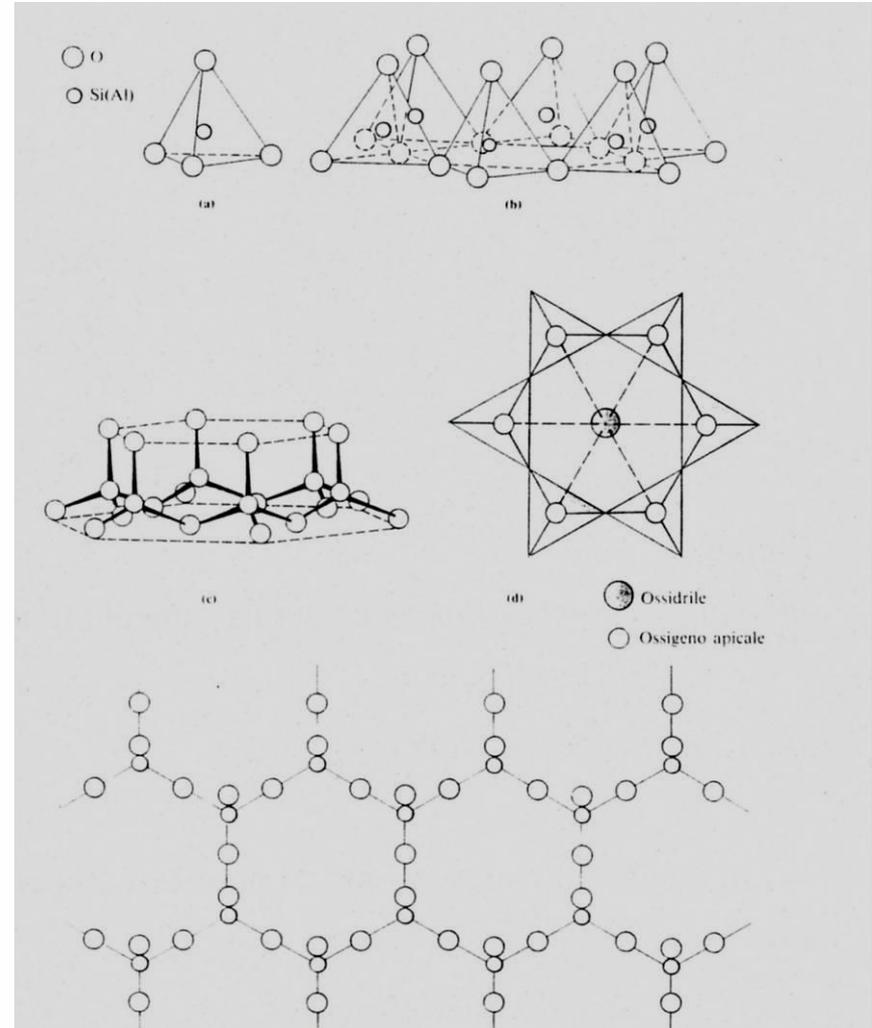
Phyllon = foglia

Fillosilicati

Radicale (Si_2O_5)

La struttura base è un “anello” di sei tetraedri SiO_4 collegati lateralmente a formare piani “infiniti”.

Tre ossigeni, dei 4, di ogni tetraedro sono condivisi con altri tetraedri.

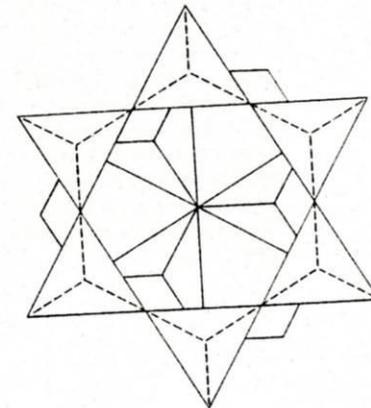
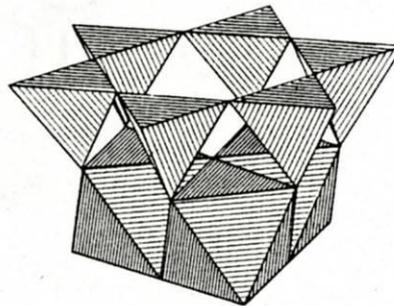
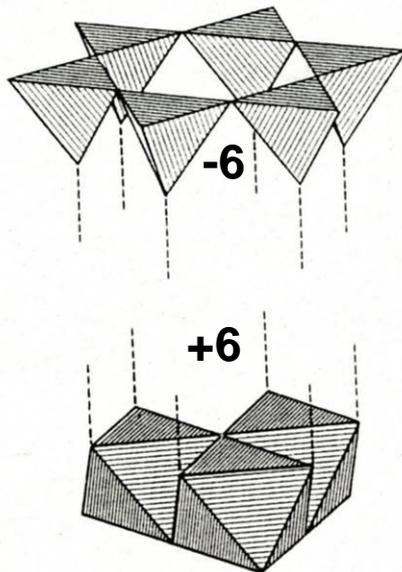


Fillosilicati

I piani tetraedrici hanno una carica risultante negativa.

Un “foglio” di cationi a coordinazione ottaedrica (6) satura questo sbilancio di carica e “salda” la struttura.

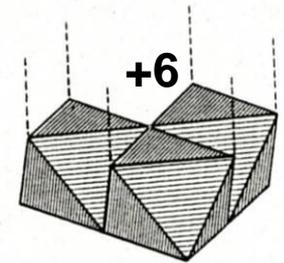
Gli ossigeni/ ossidrili apicali liberi si collegano ai cationi di- trivalenti del piano “ottaedrico”.



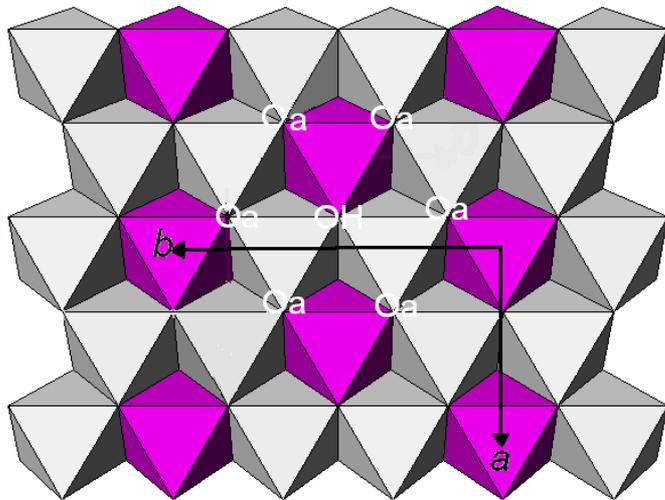
Fillosilicati

La struttura, a seconda del tipo di strato ottaedrico, può essere:

Diottaedrica – Solo 2 delle 3 posizioni a coordinazione ottaedrica sono occupate.



Triottaedrica – Tutte e 3 le posizioni a coordinazione ottaedrica sono occupate.



M = Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Li^{+} , Ti^{4+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , □ (vacanza)

Strato Brucitico: $Mg(OH)_2$ (o $Mg_3(OH)_6$)

Strato Gibbsitico: $Al(OH)_3$ (o $Al_2(OH)_6$)

□ occupanza

3/3 = struttura tri-ottaedrica

■ vacanza

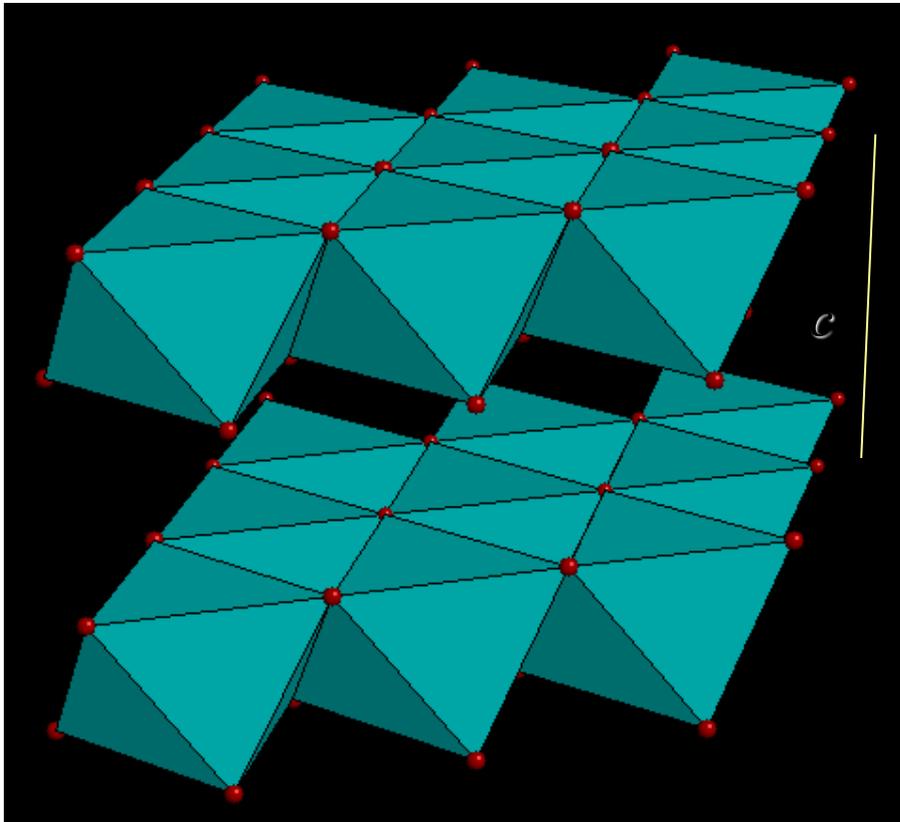
2/3 = struttura di-ottaedrica

Strato ottaedrico

Fillosilicati

Strati ottaedrici (O) contengono cationi Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , o cationi di medie dimensioni, quali Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu e Zn.

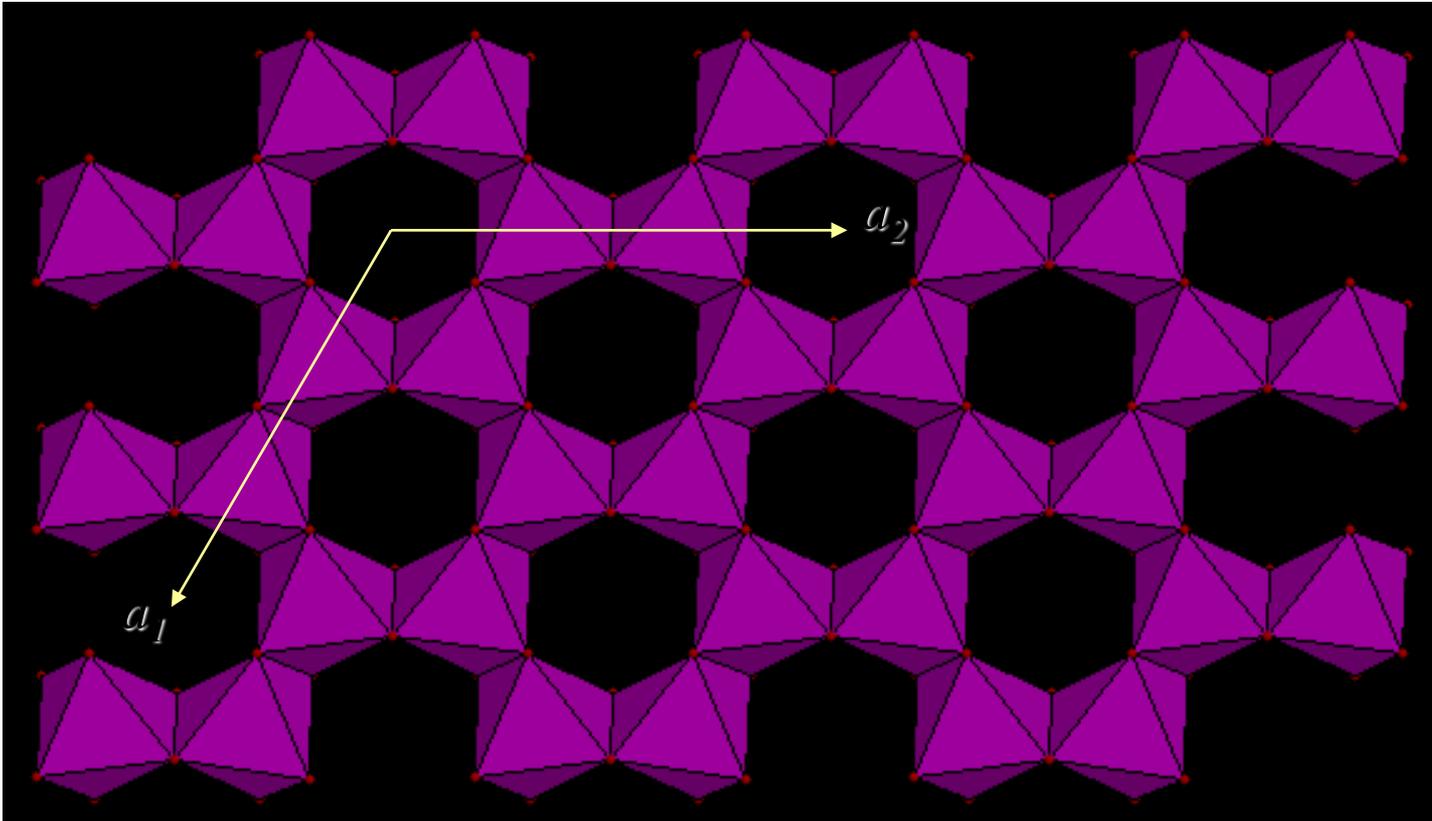
- con cationi **bivalenti** si hanno strutture **triottaedriche** (tipo brucite),
- con cationi **trivalenti** si hanno strutture **diottaedriche** (tipo gibbsite).



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

Strati di ottaedri di Mg in coordinazione con (OH)
Ampia spaziatura lungo c dovuta a deboli legami di Van der Waals

Fillosilicati



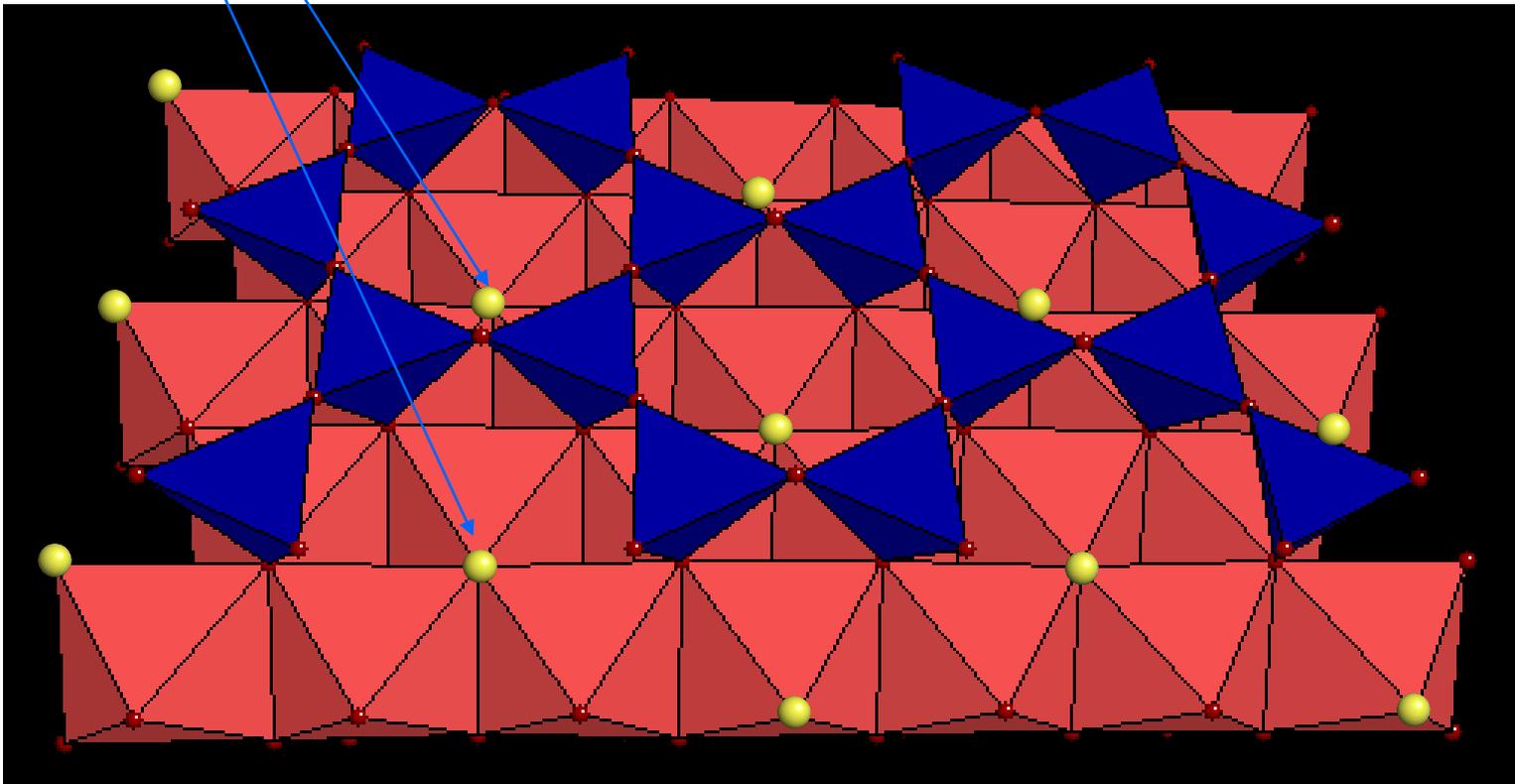
Gibbsite: $\text{Al}(\text{OH})_3$

Livelli di ottaedri di Al in coordinazione con (OH)

Solo 2/3 dei siti può essere occupato e 1/3 è dato da vacanze per ragioni di bilanciamento di carica

Fillosilicati

Strati di tetraedri (T) legati a strati di ottaedri (O)
gruppi (OH) sono localizzati al centro degli anelli di T dove
mancano O apicali



Fillosilicati

L'abito dei fillosilicati è lamellare, come intuibile dal loro tipo di struttura cristallina



BERYL en MUSCOVITE & ALBITE
Conselho Pens. Governador Valadares
Minas Gerais, Brazil

Fillosilicati

Classificazione dei fillosilicati

Gruppo 1:1 [T-O]

1 strato tetraedrico
1 strato ottaedrico

Gruppo 2:1 [T-O-T]

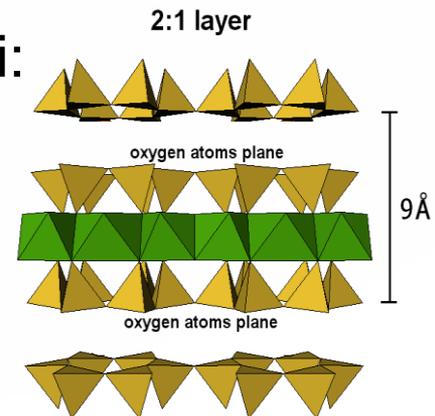
2 strati tetraedrici
1 strato ottaedrico interposto

Gruppo 2:2 [T-O-T +O]

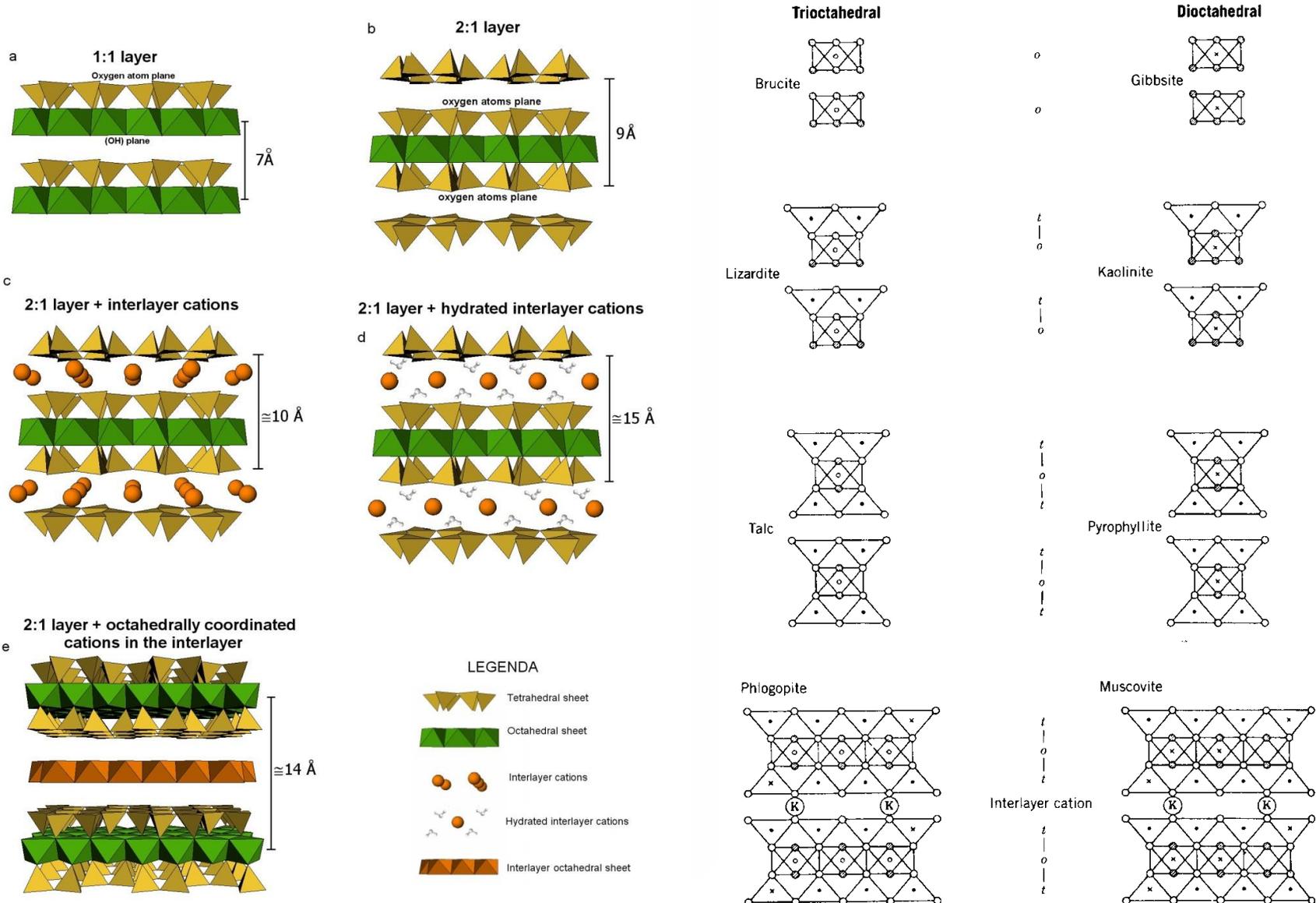
1 pacchetto T-O-T
1 strato brucitico ottaedrico

Spessori diversi delle unità strutturali (d) dei 3 gruppi:

1:1	7 Å
2:1	9-15 Å
2:2	14 Å



Fillosilicati



Fillosilicati

Gruppo 1:1 (T-O)

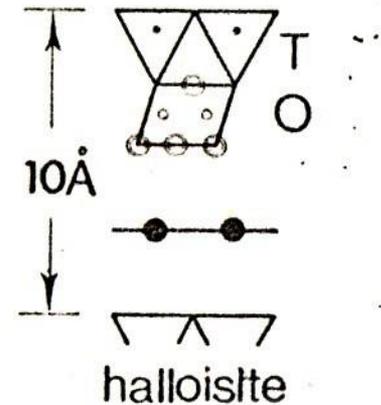
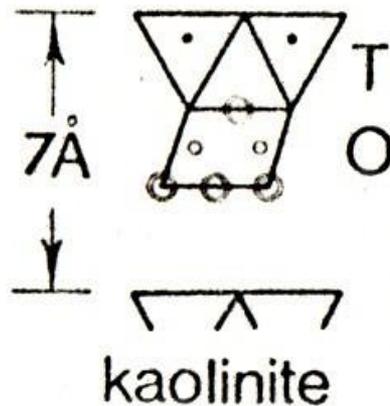
Fillosilicati diottaedrici

-Kaolinite $Al_2[(OH)_4Si_2O_5]$

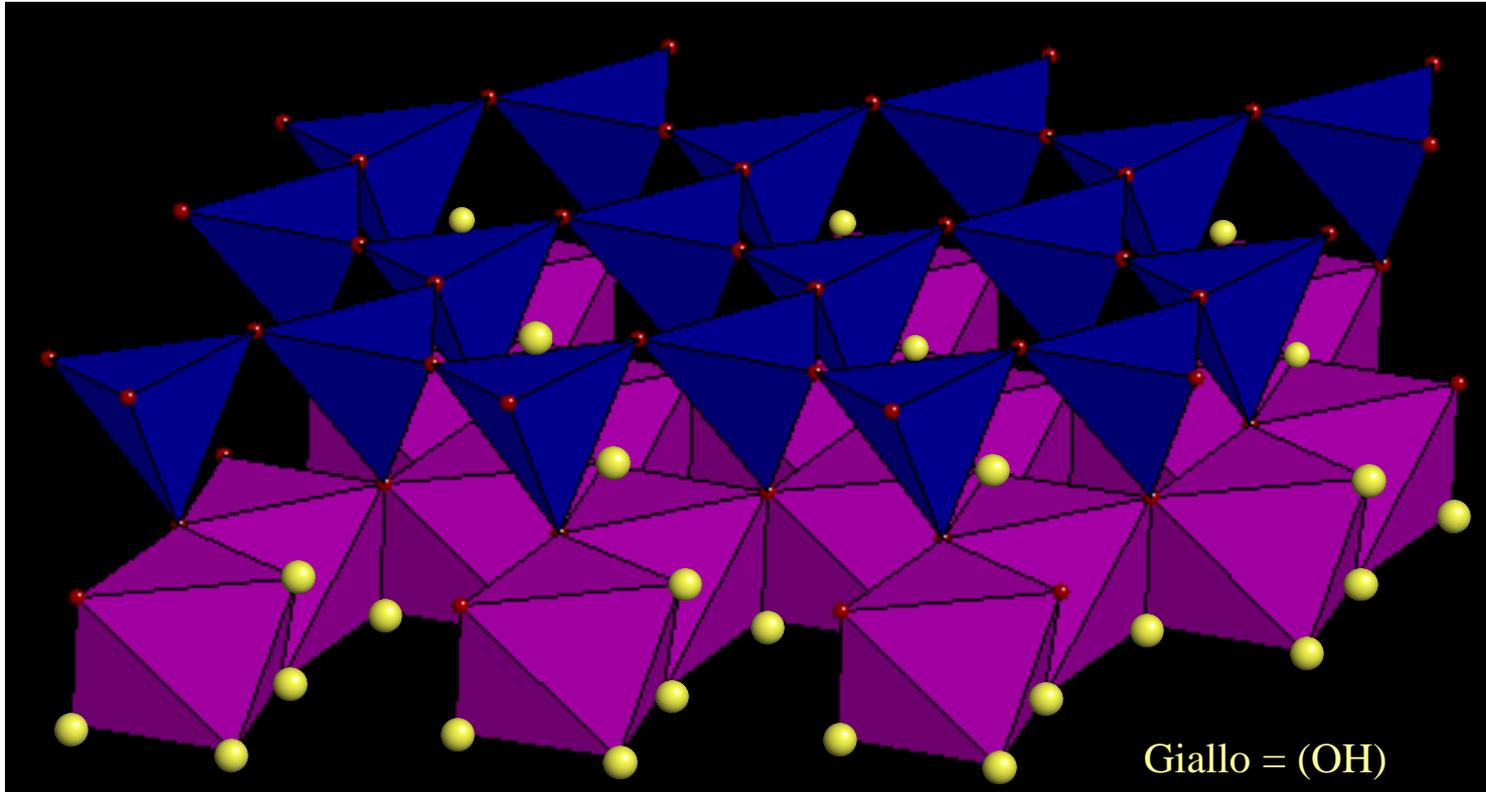
-Halloysite $Al_2[(OH)_4Si_2O_5] n \cdot H_2O$ ($n \approx 2$)

(Simile a kaolinite ma con nH_2O tra gli strati)

Questi minerali perdono acqua se scaldati a temperature $500 < T^\circ C < 600$.



Fillosilicati



Kaolinite: $\text{Al}_2 [\text{Si}_2\text{O}_5] (\text{OH})_4$

Strati **T** e strati **di**ottaedrici (Al^{3+})

(OH) al centro di anelli **T** e alla base dello strato **O**

→ Legami deboli di van der Waals tra i gruppi T-O

vdw -

T
O

T
O

vdw -

T
O

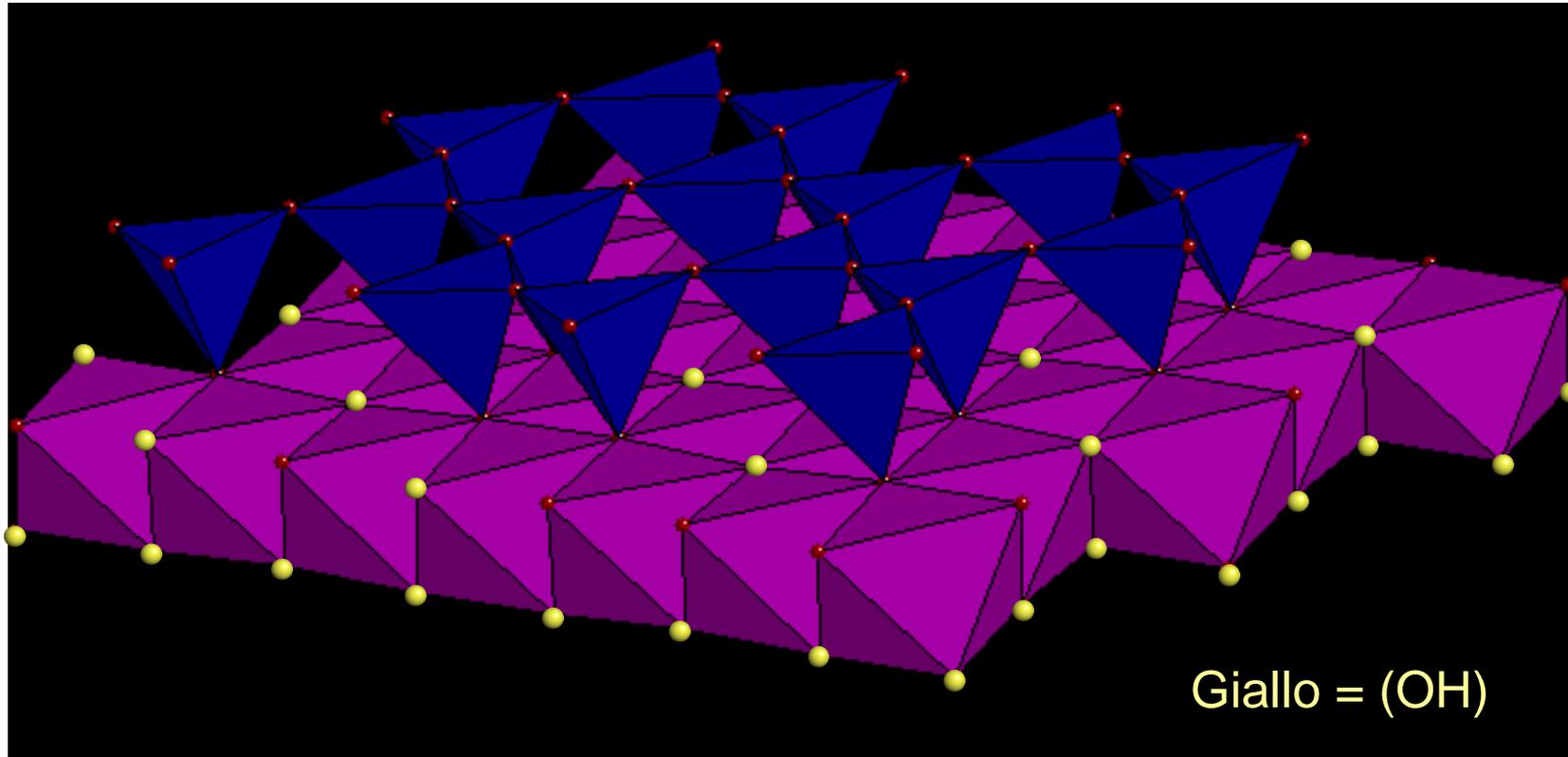
Fillosilicati



Kaolinite

Coacoyula, Mexico

Fillosilicati



$d = 7 \text{ \AA}$

Giallo = (OH)

T
O
T
O
T
O

Serpentino: $\text{Mg}_3 [\text{Si}_2\text{O}_5] (\text{OH})_4$

vdw -

Strati T e strati **tri**ottaedrici (Mg^{2+})

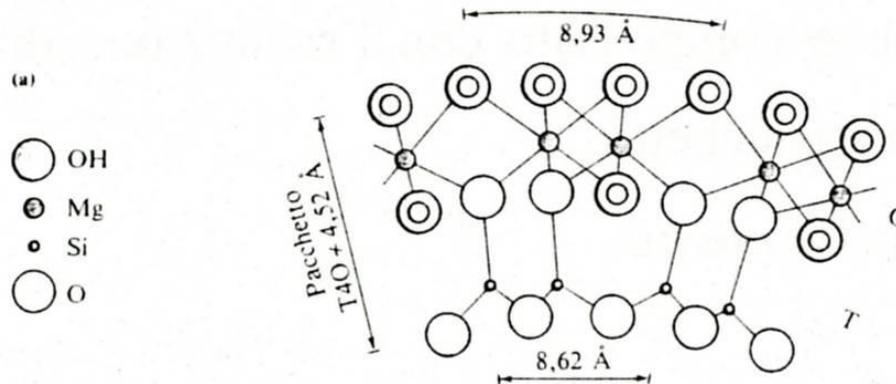
(OH) al centro di anelli T e alla base dello strato O

vdw -

→ Legami deboli di van der Waals tra i gruppi T-O

Fillosilicati

Nel **serpentino** gli strati Tet. e Ott. Non hanno le stesse dimensioni: gli strati ottaedrici sono più grandi dei tetraedrici di almeno il 3%. Questo causa vari tipi di deformazione della struttura.



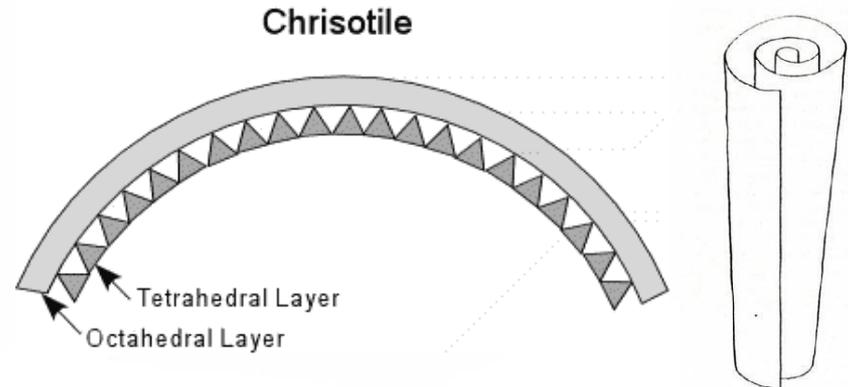
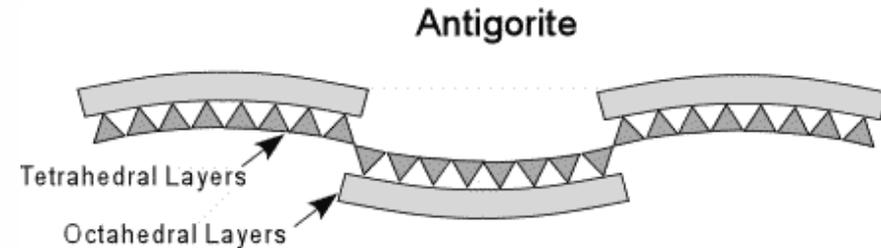
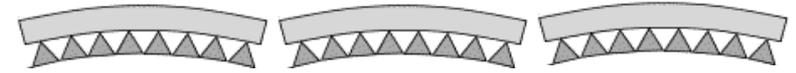
Tre diverse configurazioni sono possibili con la conseguente formazione di 3 diversi tipi di serpentino: lizardite, antigorite e crisotilo.

Fillosilicati

Lizardite: I pacchetti si fratturano lateralmente per la curvatura, interrompendo la struttura planare.

Antigorite: mantengono la struttura planare, ma gli strati T-O si orientano alternativamente, verso alto e basso, per compensare la curvatura.

Crisotilo: si arrotola a formare cristalli con abito fibroso. Questa varietà è conosciuta anche col nome di **asbesto**.



Fillosilicati

Lizardite

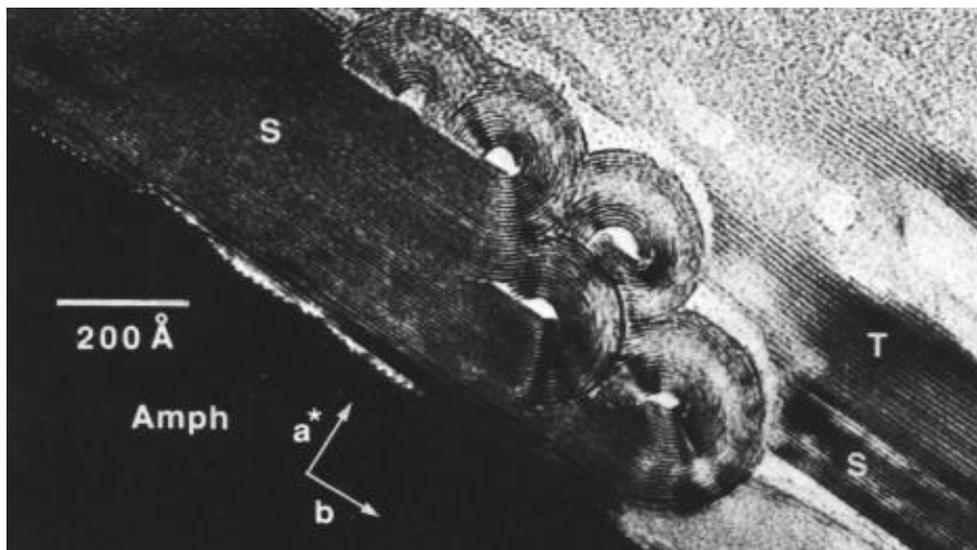
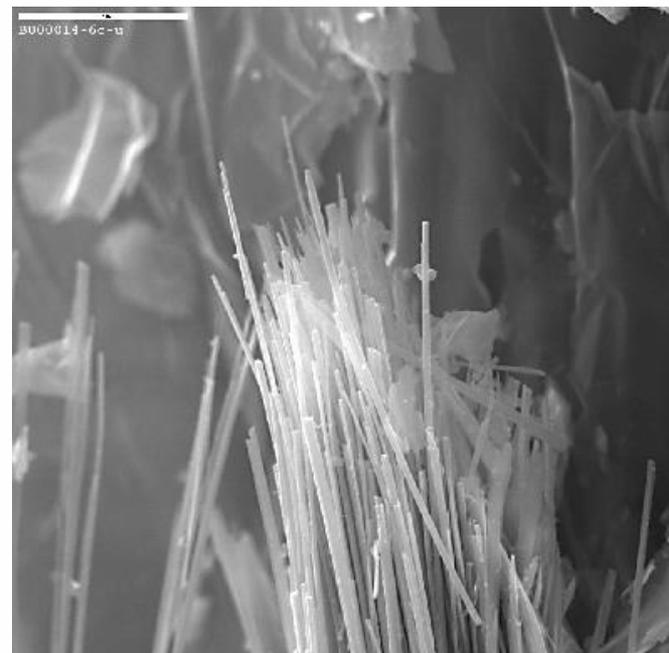


Aggregati massivi

Fillosilicati



Crisotilo



Veblen and Busek, 1979, Science
206, 1398-1400.

S = serpentino T = talco

Fillosilicati

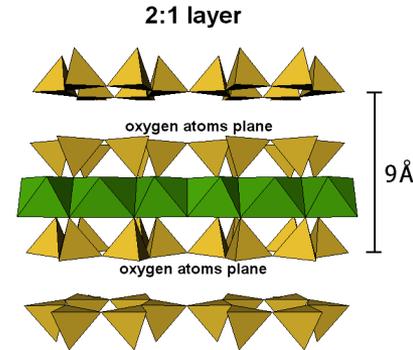
Gruppo 2:1 (T-O-T)

Ulteriore suddivisione in 3 principali sotto-gruppi

a) Assenza di qualsiasi sostituzione isomorfa (T-O-T).

b) Sostituzione isomorfa in T_{sheet} di Si^{4+} da parte di Al^{3+} : comporta una deficit di carica negativa, che viene bilanciato dall'ingresso di cationi interstrato (principalmente K^+ , Na^+) ben legati alla struttura. La coordinazione del **IC** è 12. (T-O-T + IC) (IC = interlayer cation).

c) Sostituzioni isomorfe Si/Al in T_{sheet} e /o $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ in O_{sheet} : il deficit di carica viene bilanciato dall'ingresso di cationi interstrato legati molto debolmente alla struttura (coordinazione 12). (T-O-T + EC) (EC = Exchangeable Cation).



Fillosilicati

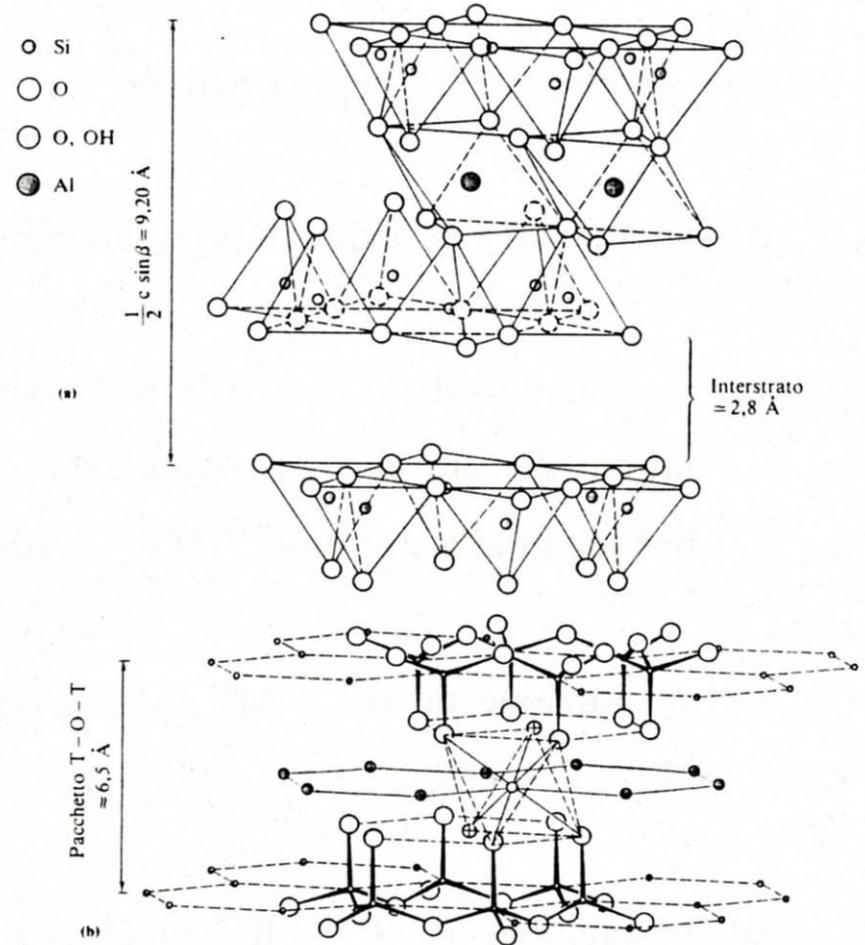
(T-O-T) senza sostituzioni

Minerali Diottaedrici

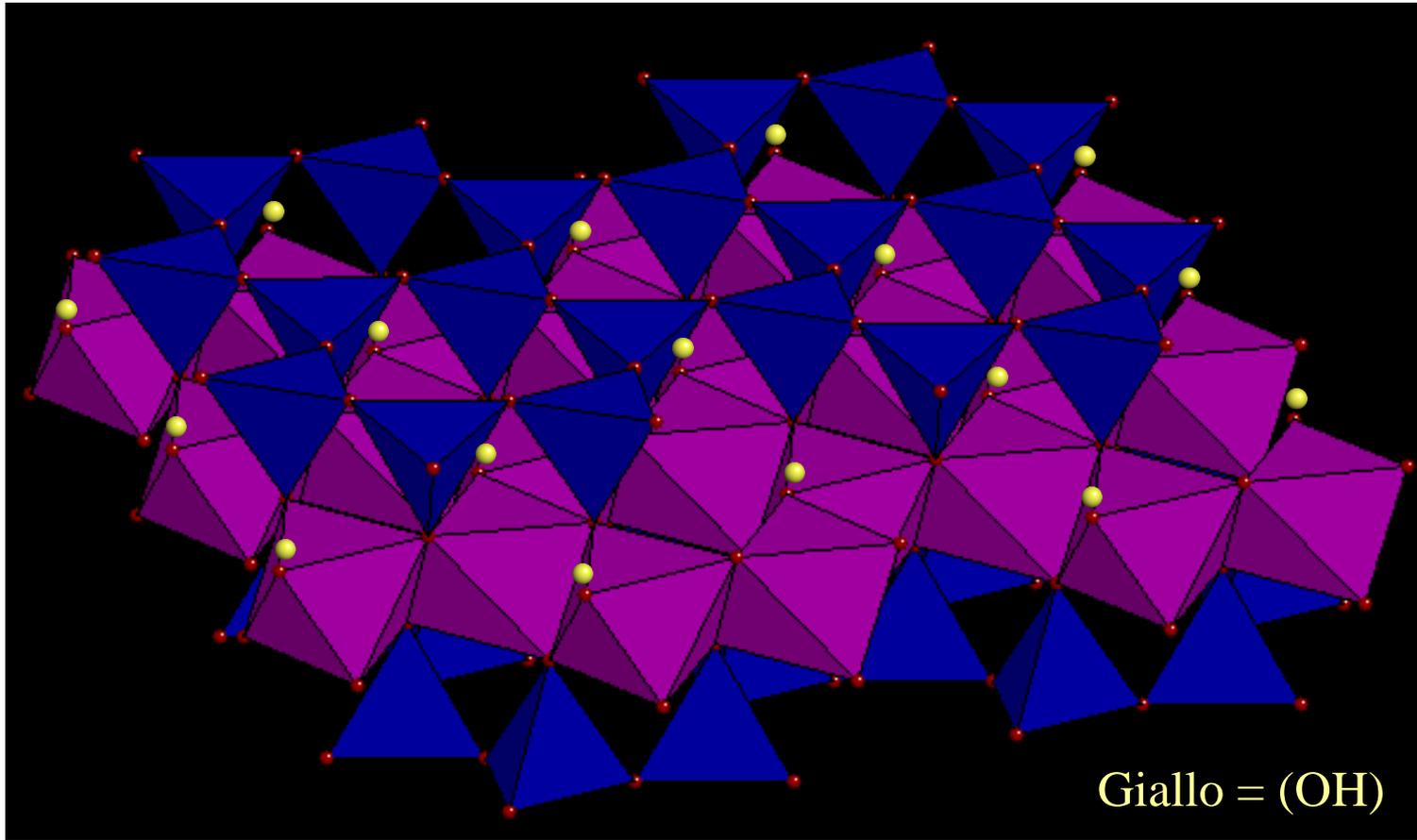
Pirofillite: $\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$

Minerali triottaedrici

Talco: $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$



Fillosilicati



$d = 9 \text{ \AA}$

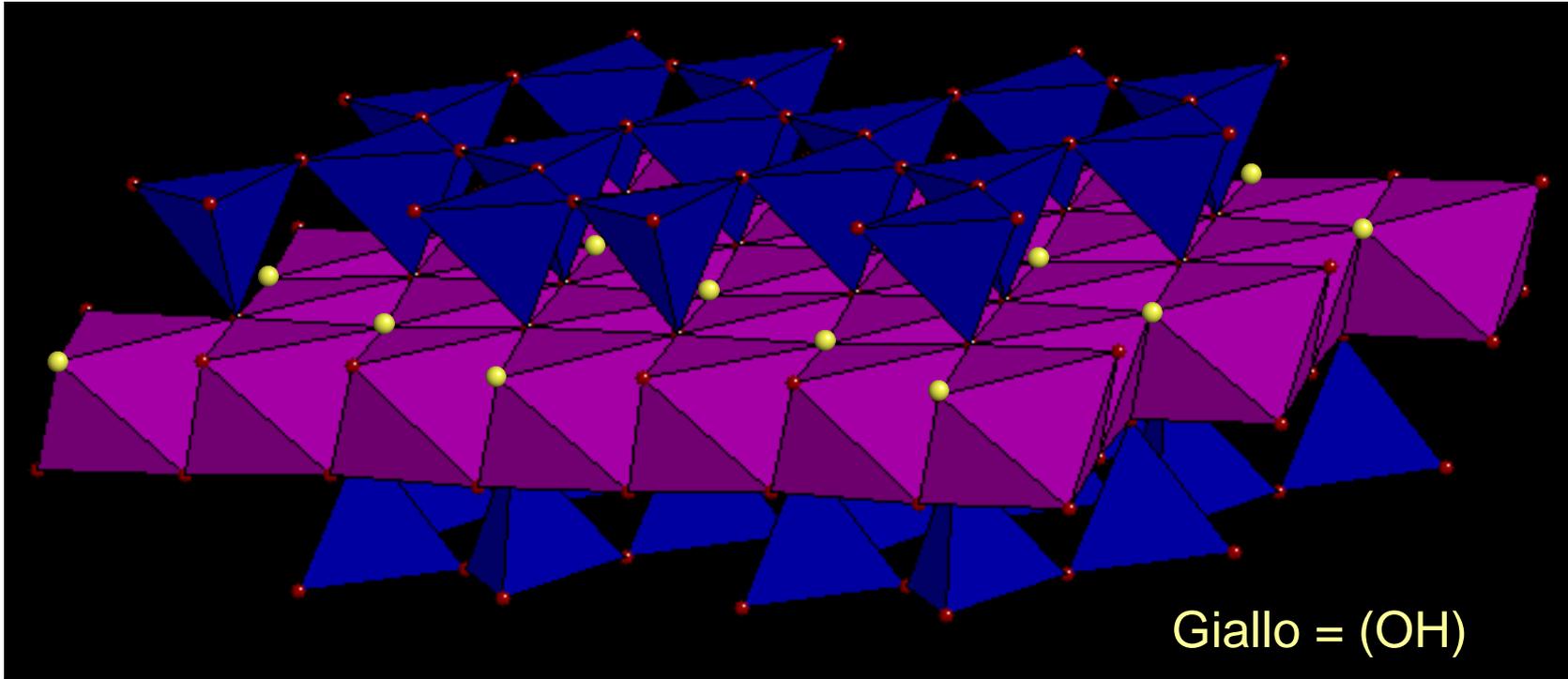
T
O
T
- vdw
T
O
T
- vdw
T
O
T

Pirofillite: $\text{Al}_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2$

Strato T - strato **di**ottaedrico (Al^{3+}) - strato T

Legami deboli di van der Waals tra i gruppi T-O -T

Fillosilicati



$d = 9 \text{ \AA}$

T
O
T
-
T
O
T
-
T
O
T

Talco: $\text{Mg}_3 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2$

Strato **T** - strato **triottaedrico** (Mg^{2+}) - strato **T**

Legami deboli di van der Waals tra i gruppi T-O -T

vdw

vdw



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

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



CIBACENTRO PER I
BENI CULTURALI
DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Fillosilicati

Talco



Fillosilicati

Talco



Concrescimento globulare/botrioidale

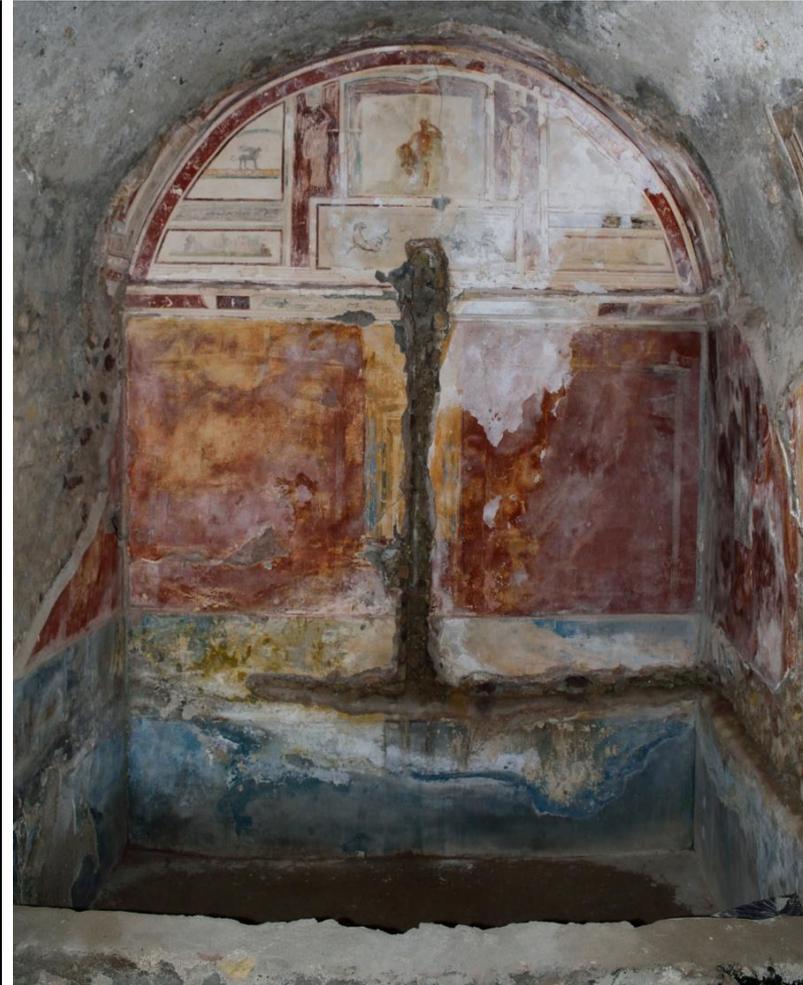
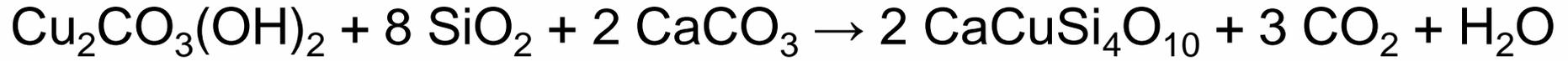
Fillosilicati

Cuprorivaite ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$)



Fillosilicati

Blu Egizio



Fillosilicati

(T-O-T + IC) (IC = interlayer cation) (= Gruppo delle Miche)

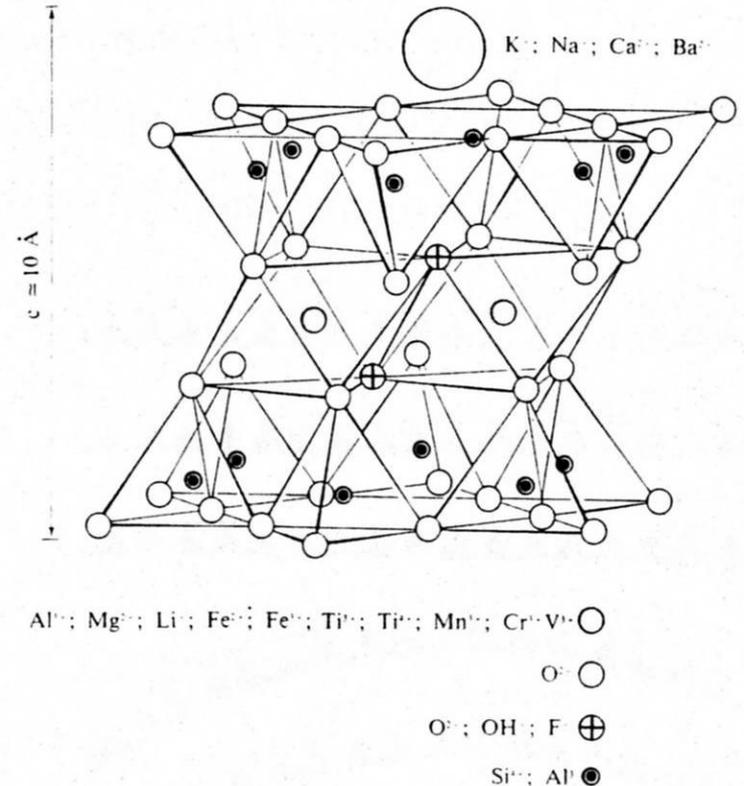
Il deficit di cariche positive indotto dalla sostituzione $\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{3+}$ (in T_{sheet}) è bilanciata dall'ingresso dell'IC (K^+ , Na^+ , Li^+) ben legato alla struttura.

Miche diottaedriche (= miche chiare)

muscovite	$\text{KAl}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$
paragonite	$\text{NaAl}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$

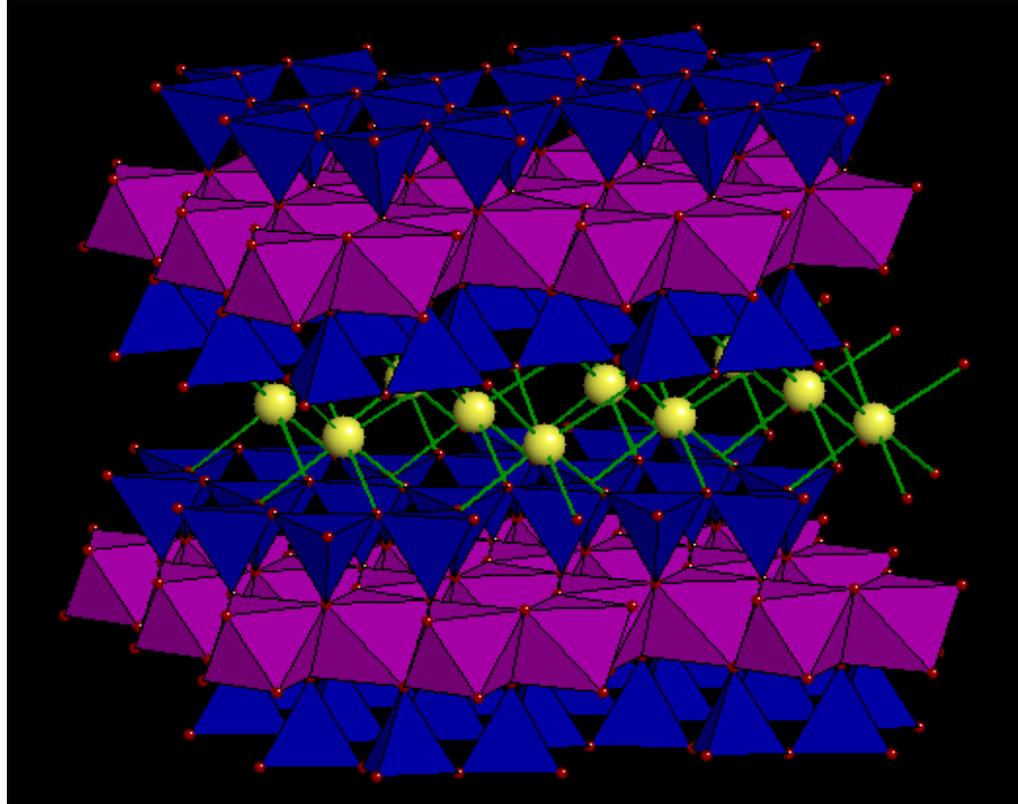
Miche triottaedriche (= miche scure)

phlogopite	$\text{KMg}_3[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$
biotite	$\text{KFe}_3[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$



Fillosilicati

$d = 10 \text{ \AA}$



Muscovite: $K Al_2 [Si_3AlO_{10}] (OH)_2$

Strato **T** - **di**ottaedrico (Al^{3+}) - strato **T** - **K**

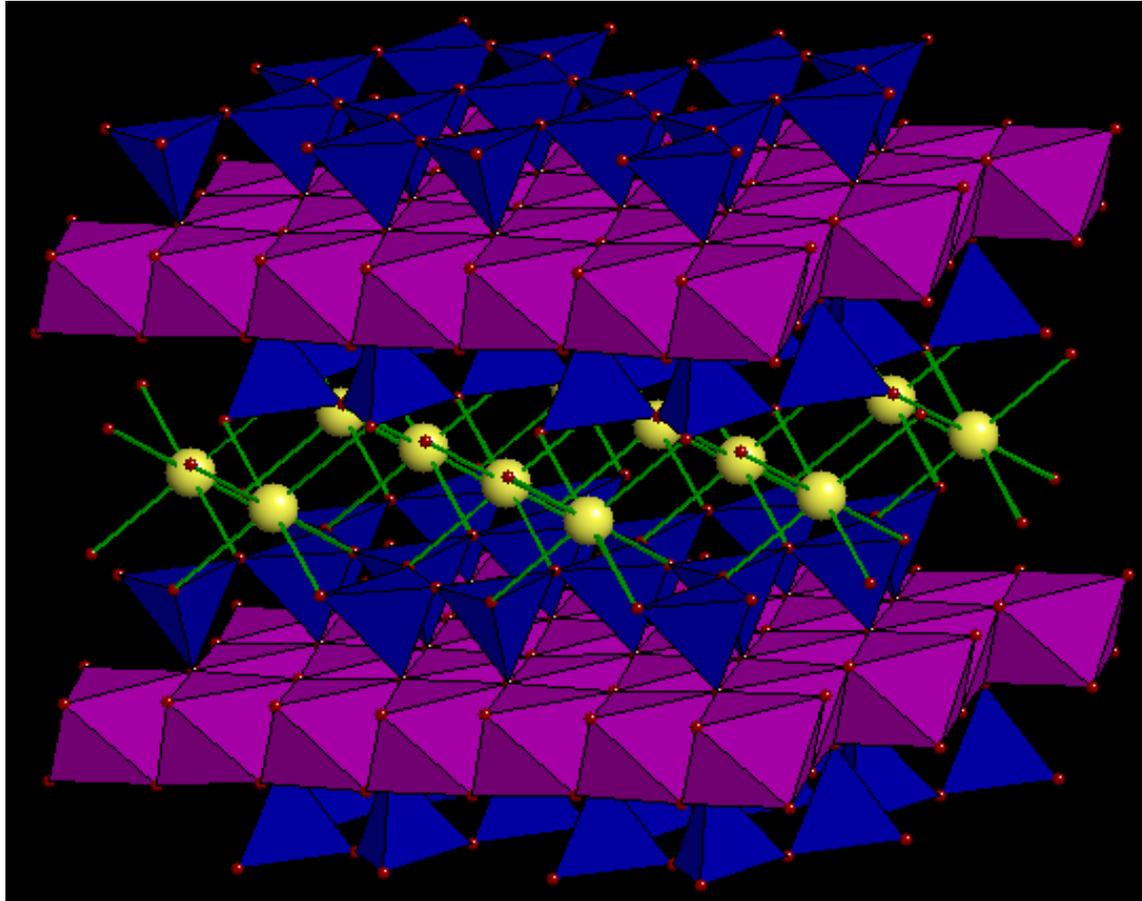
K tra i gruppi **T** - **O** - **T** con legami più forti di vdw

Illite ha meno ioni **K** interstrato 0.6-0.8 rispetto alla muscovite (1)

T
O
T
K
T
O
T
K
T
O
T

Fillosilicati

$d = 10 \text{ \AA}$



Phlogopite: $K Mg_3 [Si_3AlO_{10}] (OH)_2$

Strato **T** - strato **tri**ottaedrici (Mg^{2+}) - strato **T** - **K**

K tra i gruppi **T - O - T** con legami più forti di vdw

T
O
T
K
T
O
T
K
T
O
T

Fillosilicati



Muscovite



Biotite



Fillosilicati

Muscovite



Abito lamellare/micaceo

Fillosilicati

T-O-T + EC (EC = Exchangeable Cation) (smectite e vermiculite)

Gruppo delle Smectiti

smectiti diottaedriche Montmorillonite, beidellite

smectiti triottaedriche Hectorite, saponite

Questi minerali argillosi sono caratterizzati da:

- EC può attrarre H₂O nell'interstrato (argille rigonfianti);
- d (= spessore del pacchetto) è molto variabile in funzione del tipo di EC e della quantità d'acqua assorbita.

EC può scambiarsi con altri cationi presenti nella soluzione acquosa (anche molecole più complesse).



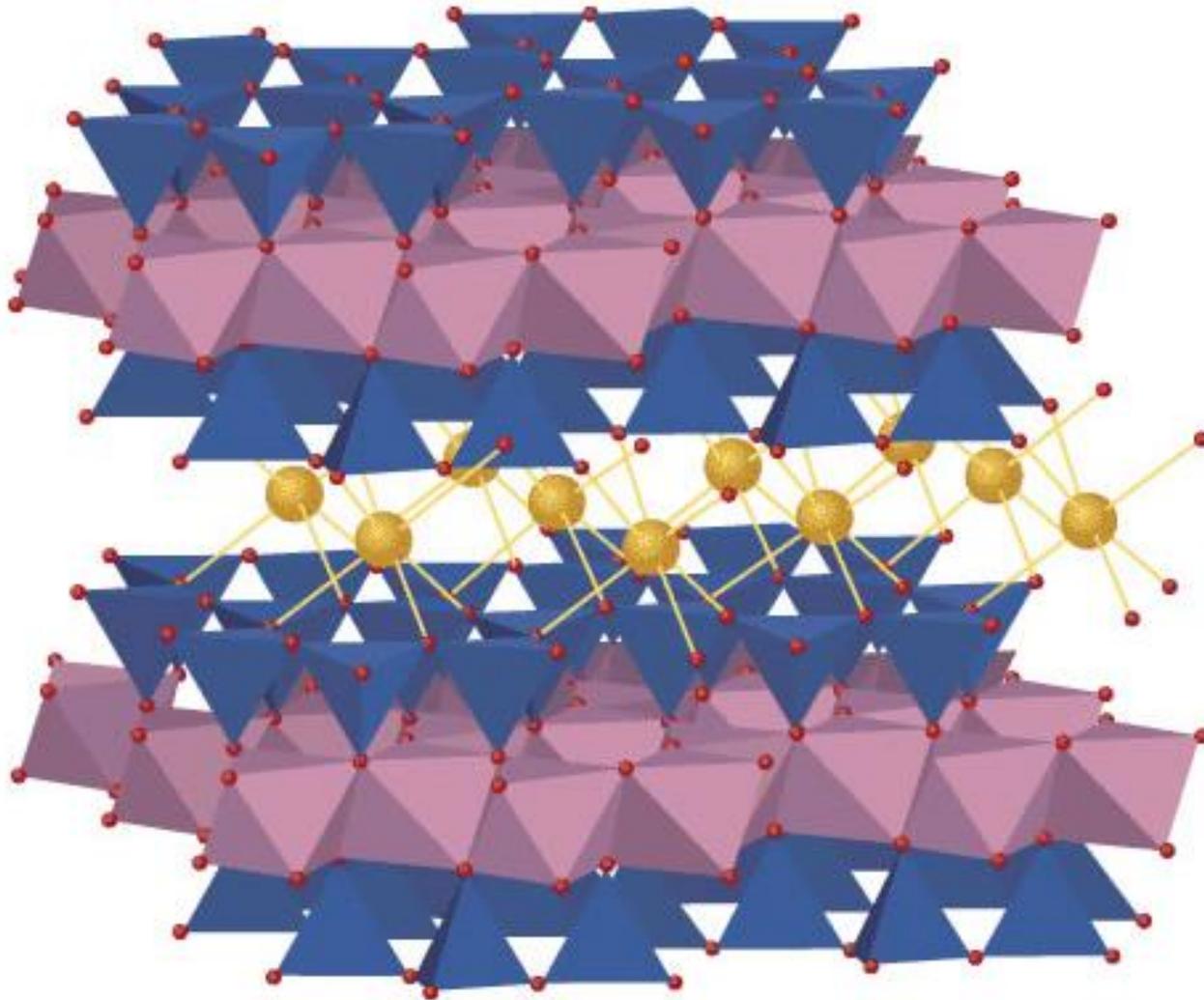
Smectiti diottaedriche

Montmorillonite $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

La carica negativa dovuta alla sostituzione Si-Al viene neutralizzata dall'ingresso di cationi idratati.

Se l'acqua abbonda, entra nell'interstrato tra i pacchetti e causa il rigonfiamento dell'argilla (argille rigonfianti).

Fillosilicati



The molecular structure of smectite clays consists of 2 silicon-centered tetrahedral layers (blue) and one aluminum octahedral layer (purple) form crystalline sheets.

Fillosilicati

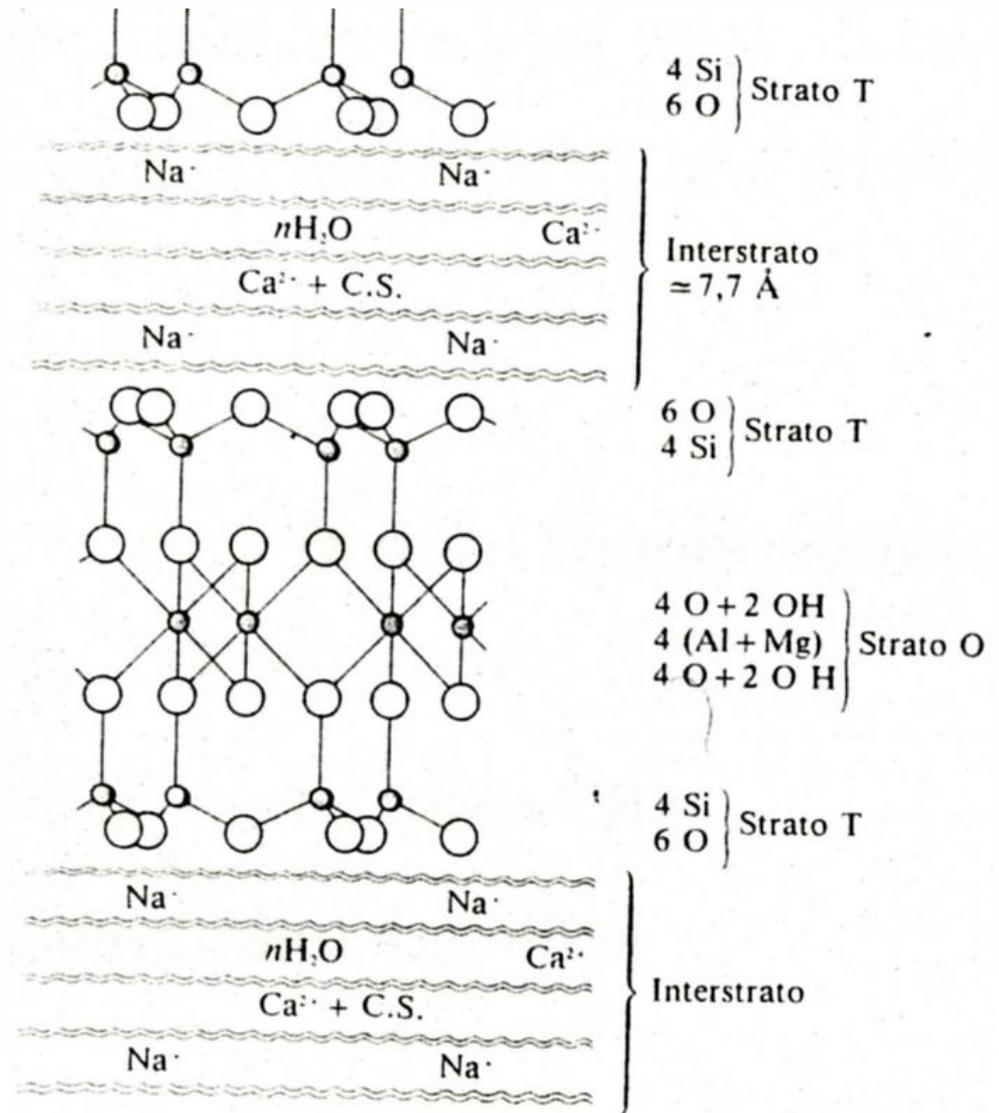
$d \approx 15 \text{ \AA}$ (if EC = Ca)

$T = 400^\circ\text{C}$ $9.4 \text{ \AA} < d < 10 \text{ \AA}$

Con trattamento :

- glicole etilenico 17 \AA
- glicerolo 15 \AA

d = spessore dell'unità strutturale = pacchetto



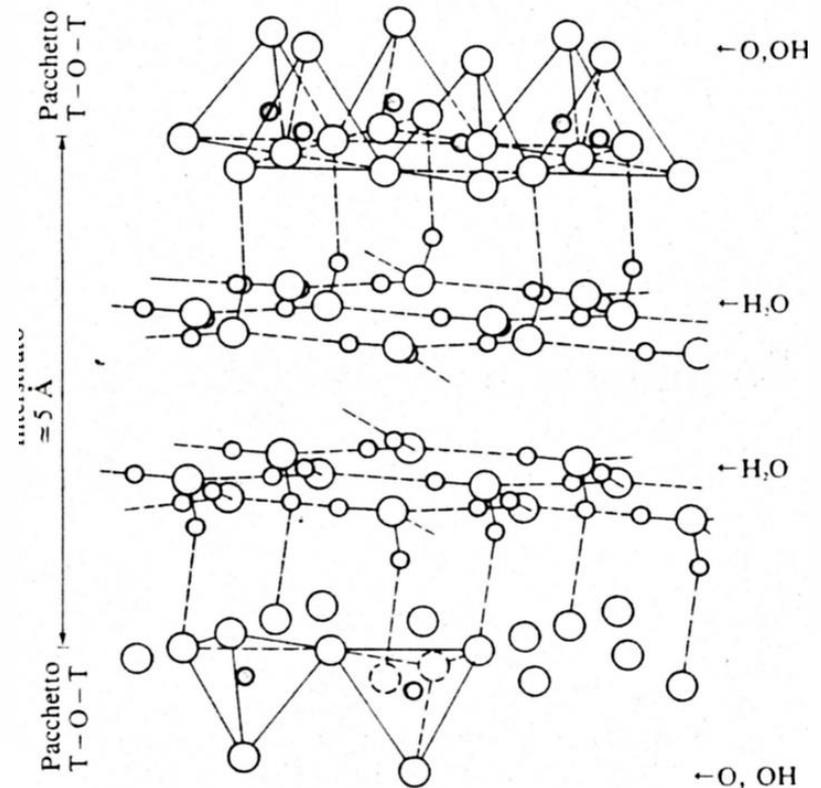
Fillosilicati

Vermiculite $(\text{Mg, Fe, Al})_3(\text{Al, Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

- ✓ Sia di- che triottaedrica, ma generalmente triottaedrica.
- ✓ **Limitata-media capacità di rigonfiamento.**
- ✓ **Alta capacità di scambio ionico (CEC).**

La struttura è caratterizzata da 2 piani di H_2O (legati agli T_{sheet})
Legati fra loro da un debole legame.

Questi 2 strati di H_2O "legano" e trattengono i 2 T_{sheet} ad una distanza molto piccola (5 Å) (come una molla). A questa distanza, c'è una forte repulsione dei due strati tetraedrici, che tendono ad allontanarsi.



Fillosilicati

A $T^\circ > 400^\circ\text{C}$ l' H_2O viene persa (reazione non reversibile) e le lamelle si espandono, mostrando un aspetto "a fisarmonica" (vermiculiti espanse).



Vermiculite



Vermiculite
espansa



Fillosilicati

Gruppo 2:2 (T- O - T) + 1 strato ottaedrico brucitico

Gruppo della **clorite**. $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$.

La struttura consiste in

- un pacchetto T-O-T, come il talco,
- ed uno strato ottaedrico brucitico.

Strato Brucitico: $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$

sia ***Diottaedriche che triottaedriche***

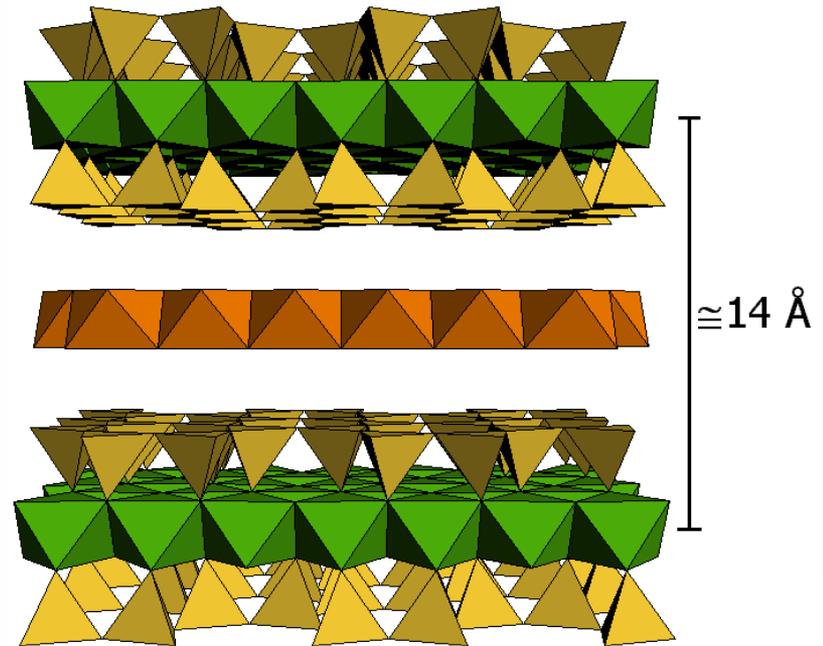
In aria, $d=14 \text{ \AA}$

Con trattamento con glicerolo

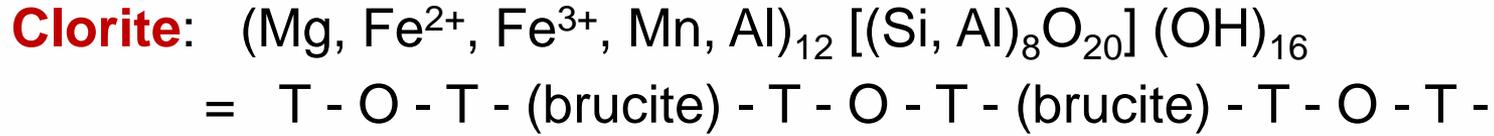
$d= 15 \text{ \AA}$

Può attrarre nell'interstrato cationi
e $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ **cloriti rigonfianti**

**2:1 layer + octahedrally coordinated
cations in the interlayer**



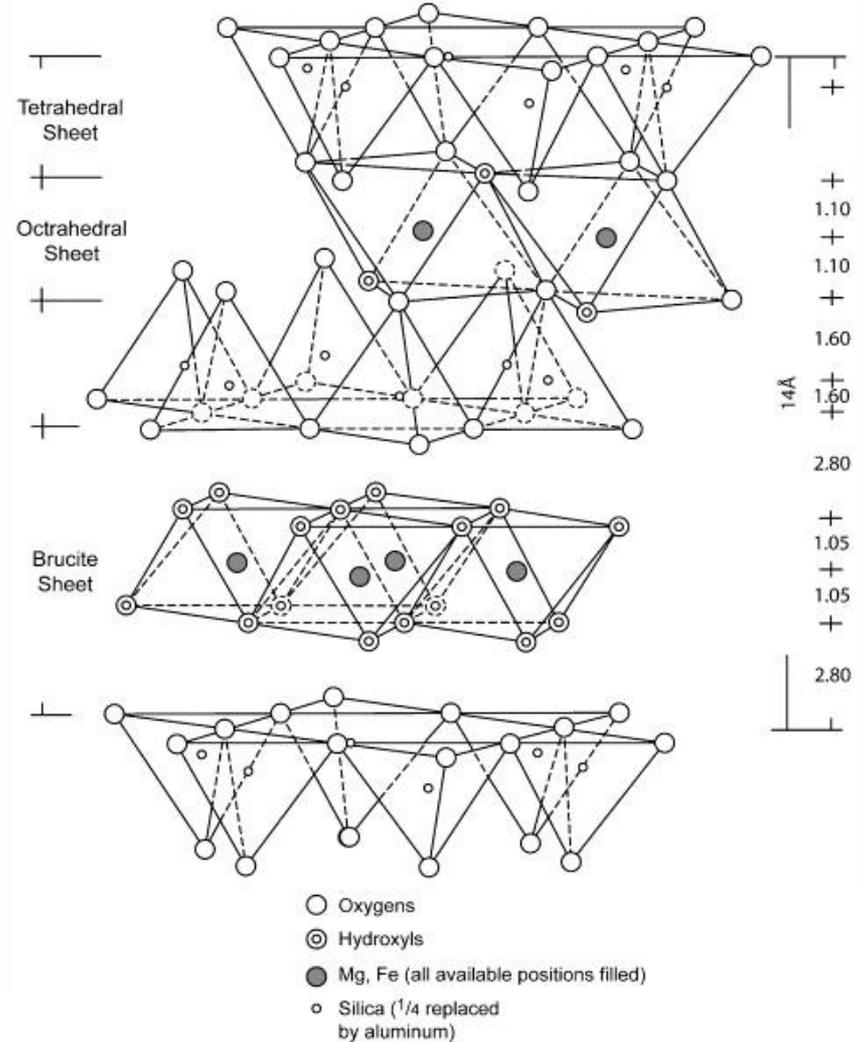
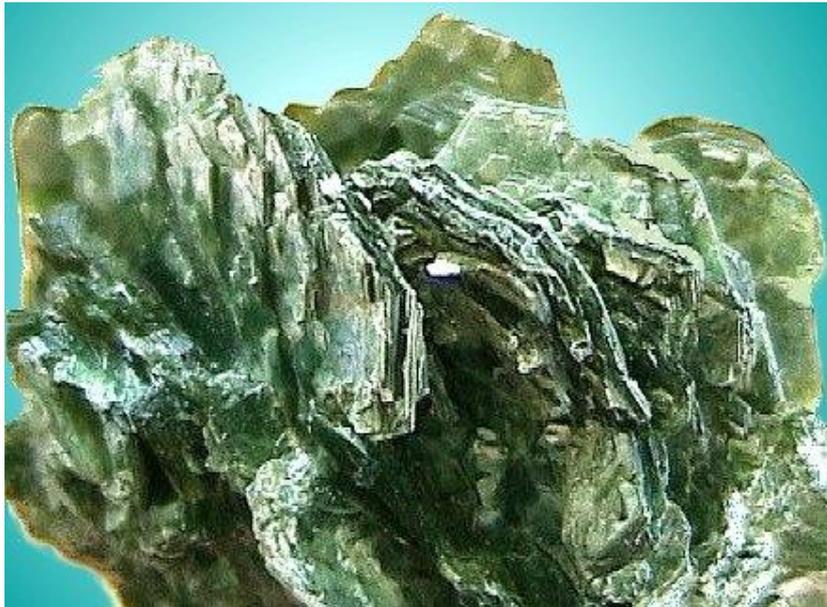
Fillosilicati



Mg-clorite: clinocloro

Fe-clorite: chamosite

Periodicità: 14 Å



Fillosilicati

Clorite



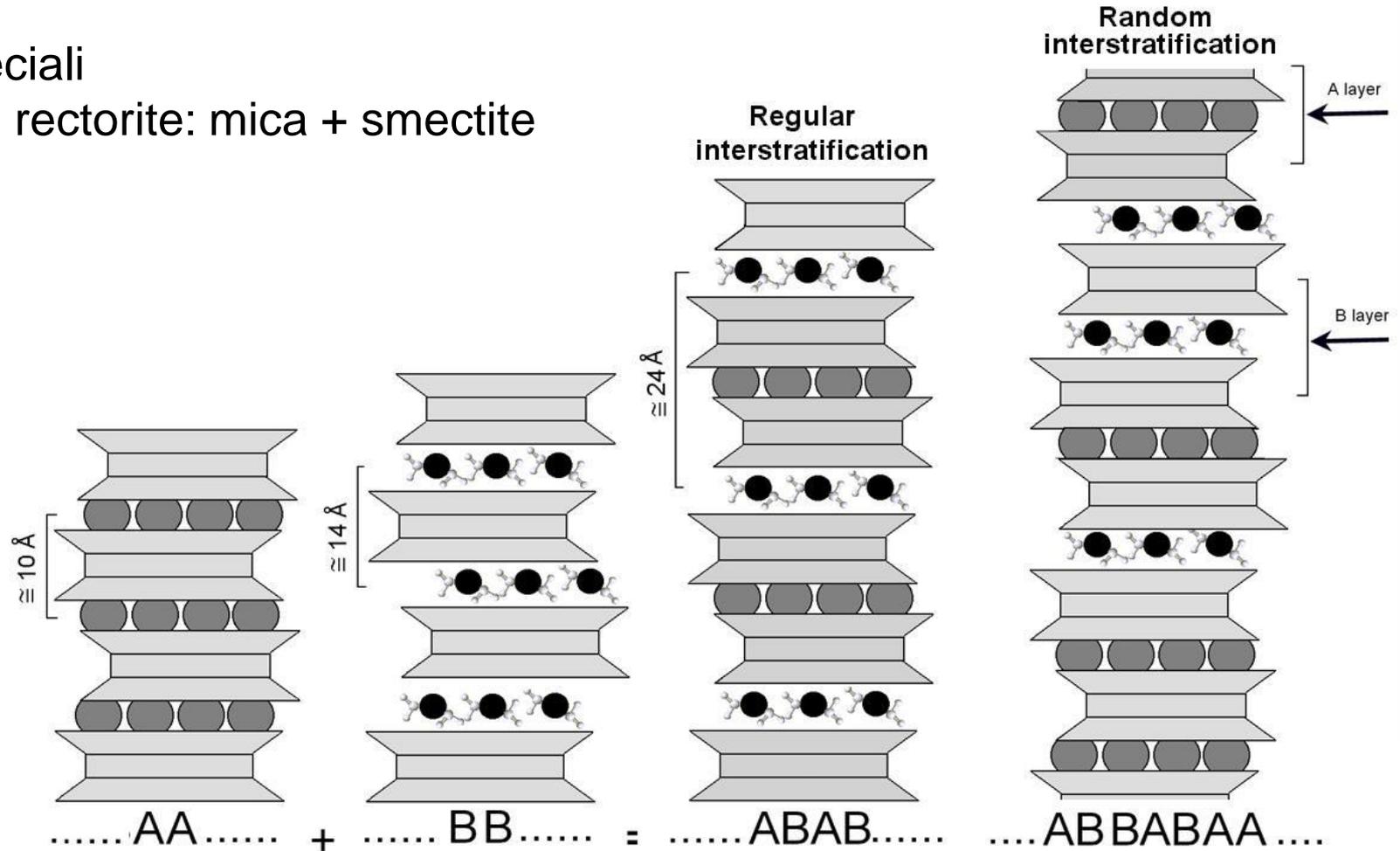
Incrostazioni massive

Fillosilicati

Strati misti: sono il mix di due o più periodicità
mix di diversi strati

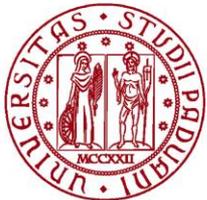
Nomi speciali

Esempio: rectorite: mica + smectite



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