



Corso di Mineralogia per Scienze Geologiche
Laurea Triennale - Codice: 096SM 1-2 - CFU: 6+3
II Periodo Didattico - A.A. 2022/2023

Docente: prof. Francesco Princivalle
(Ricevimento su appuntamento via mail a princiva@units.it)

Per acquisire i crediti che competono alla Mineralogia, oltre alla frequenza delle lezioni ed esercitazioni, gli studenti devono superare un esame che consiste di due prove pratiche e di un orale finale. Le prove pratiche riguarderanno il Modulo 2 (riconoscimento macroscopico di 3 minerali e microscopico dei minerali presenti in una sezione sottile), mentre la prova orale riguarderà i contenuti delle lezioni (Modulo 1). Completate positivamente tutte le prove sarà registrato l'esame, e ciò attesterà l'acquisizione dei crediti (9 CFU).

Modulo 1 (6 CFU, \approx 48 ore, lunedì, mercoledì e giovedì 9-11, Aula B Pal. Q):

1. Cristallografia reticolare. La simmetria nei cristalli: traslazione, rotazione e riflessione. I reticoli bravesiani. I sette sistemi di simmetria, i 32 gruppi puntuali di simmetria. Elicogire e slittopiani, i 230 gruppi spaziali. (\approx 10 ore)
2. Cristallografia morfologica. Crescita di cristalli, associazioni e geminati. Misura dell'angolo diedro tra coppie di facce, legge di Hauy, indici di Miller. Proiezione stereografica. Descrizione delle 32 classi di simmetria. (\approx 8 ore)
3. *Esercitazioni*: studio morfologico dei cristalli, mediante l'individuazione della simmetria e la proiezione delle forme semplici presenti con l'ausilio del reticolo di Wulf, (\approx 4 ore)
4. Cristallografia chimica. I legami nei minerali: ionico, covalente, metallico e di Wan der Walls. Raggi ionici, poliedri di coordinazione regole di Pauling. Impaccamenti compatti e principali tipi strutturali a stechiometria semplice. Isomorfismo e polimorfismo. Proprietà fisiche dei minerali. (\approx 8 ore)

5. *Esercitazioni*: calcolo della formula cristallografica dei minerali a partire da un'analisi chimica e viceversa, (≈ 2 ore)
6. Cristallografia strutturale. Interazione Raggi X materia, Legge di Bragg, reticolo reciproco, sfera di riflessione, intensità dei raggi diffratti. Spettro continuo e caratteristico dei Raggi-X, rivelazione degli effetti di diffrazione, metodo delle polveri. (≈ 4 ore)
7. *Esercitazioni*: identificazione di minerali a partire da uno spettro di polveri usando il Manuale di Hanawalt. (≈ 2 ore)
8. Sistematica dei silicati con particolare riferimento ai costituenti fondamentali delle rocce. (≈ 10 ore)

Modulo 2 (3 CFU, \approx 36 ore, Martedì: 16-18; Aula B, Pal. Q e Museo di Mineralogia e Petrografia Pal. O e a partire da metà aprile in Aula Microscopia-A Pal. N. Al termine delle lezioni teoriche useremo tutte le ore a disposizione per il laboratorio di microscopia):

1. Sistematica mineralogica e riconoscimento macroscopico di minerali. (\approx 12 ore)
2. Cristallografia ottica. (\approx 8 ore)
3. Uso del microscopio da mineralogia. (\approx 16 ore)

Testo seguito, che va integrato con gli appunti di lezione:

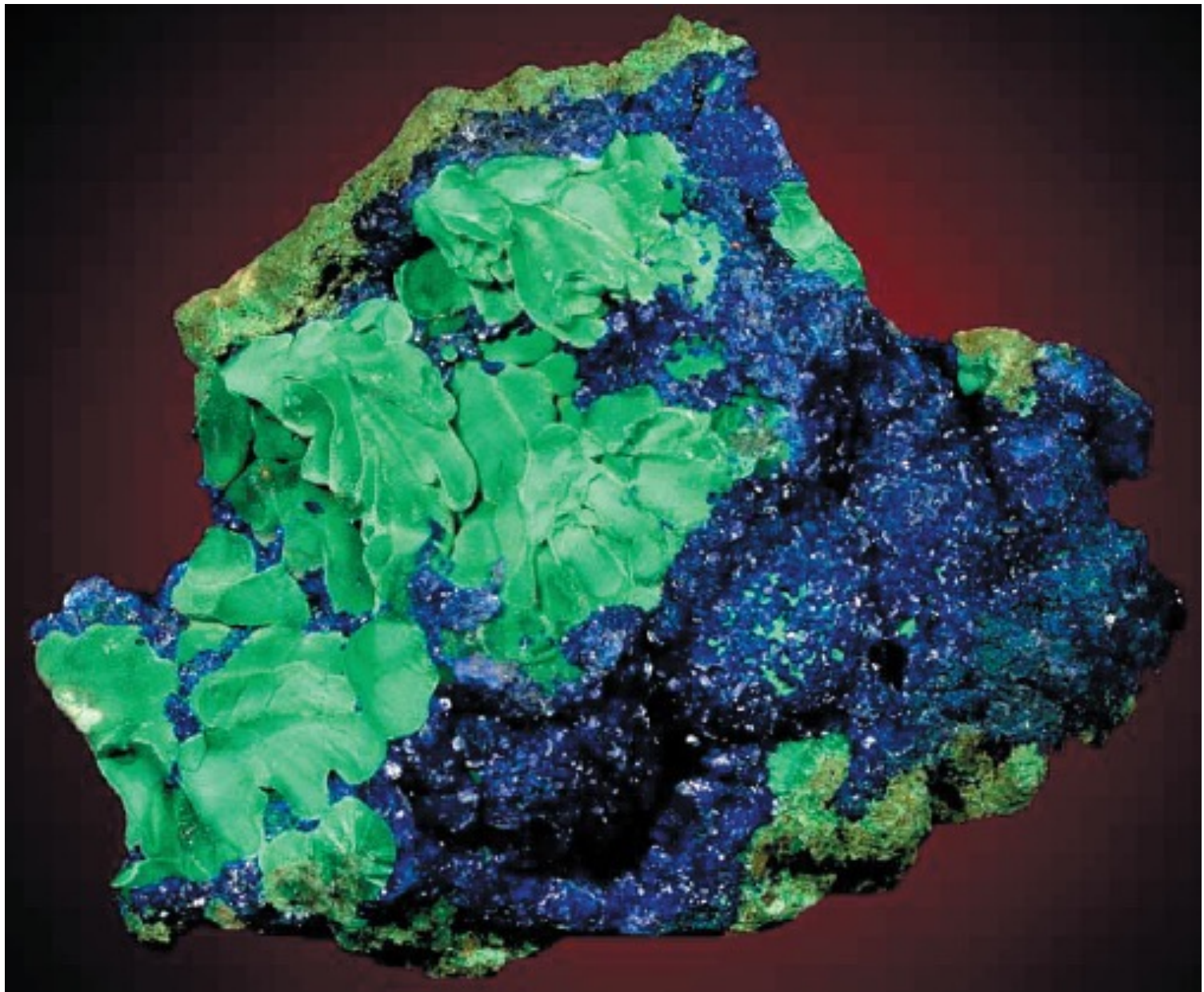
- Cornelis Klein: Mineralogia. ZANICHELLI.

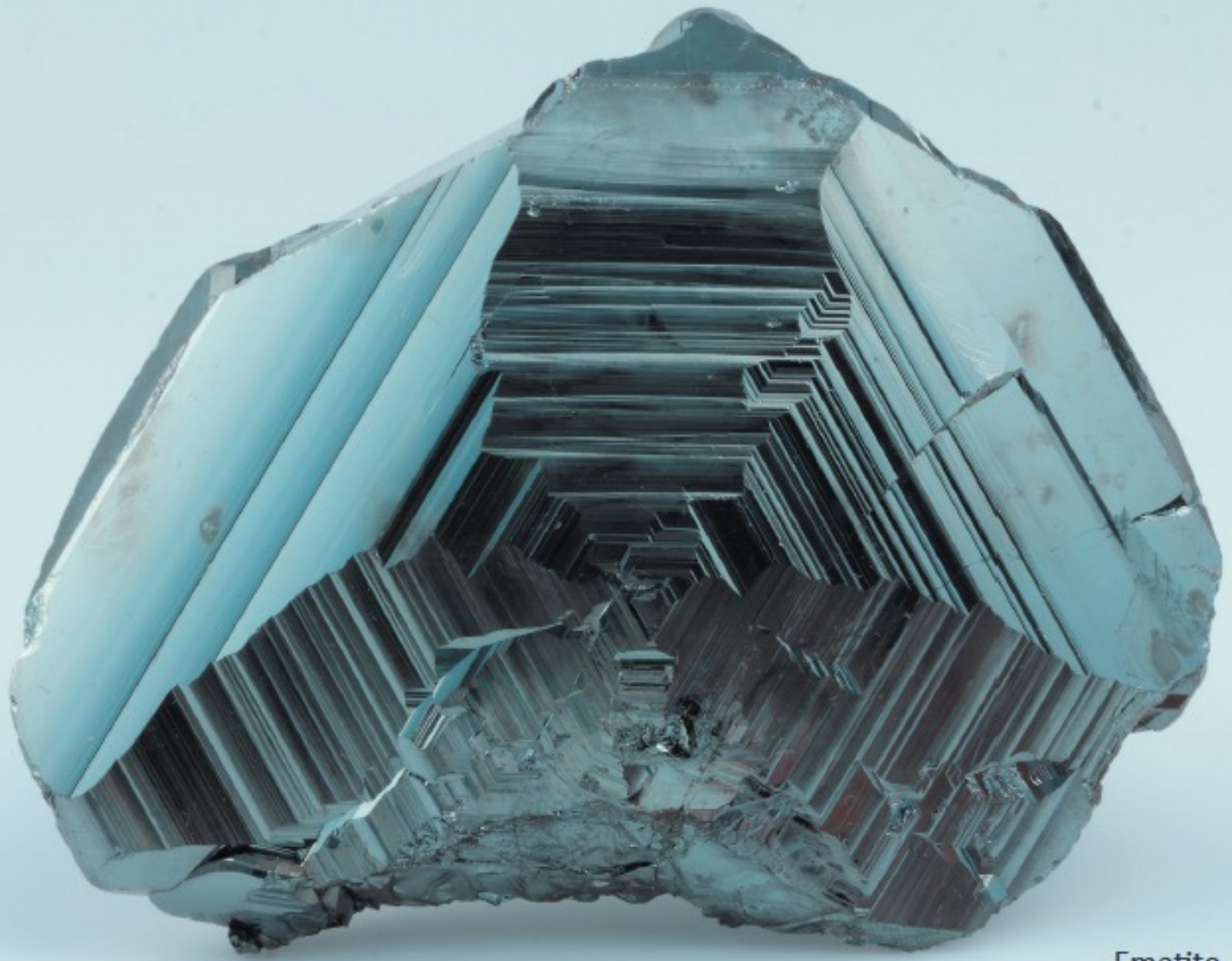
Altri Testi:

- Mazzi, Bernardini, Fondamenti di cristallografia e ottica cristallografica. CAROBBI: Mineralogia 1, USES Firenze.
- Cipriani, Garavelli, Cristallografia chimica e Mineralogia speciale. CAROBBI: Mineralogia 2, USES Firenze.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., Introduzione ai Minerali che costituiscono le Rocce, ZANICHELLI, Bologna.
- Putnis Andrew, Introduction to mineral sciences. Cambridge University Press,
- Mottana, Crespi, Liborio: Minerali e rocce. Mondadori









Ematite, Brasile.
10

cristalli nella tecnologia

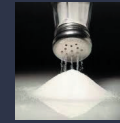
Riesci a nominare qualche risorsa naturale allo stato solido che NON coinvolga cristalli? Ti sfidiamo a provare !!!

Ecco alcuni esempi di minerali cristallini che sono fondamentali per l'industria moderna.

Can you name natural solid resources that do NOT involve crystals? We believe you hardly can!!!
Here are just a few of the crystalline minerals that are crucial to modern industrial needs.



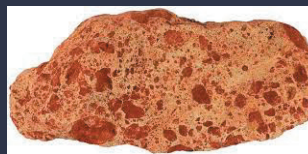
halite.



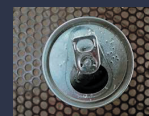
pollucite.



calcite.



bauxite.



columbite – tantalite (coltan).



Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali



Figura 1.3 Prospezione con una bacchetta a forcilla (A) e con trincee (B) nel quindicesimo secolo. (Da Agricola, *De Re Metallica*)



Georg Bauer, Georgius Agricola, (1494 – 1555)

De Re Metallica, 1556.

Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali

Nicola Stenone (1638 – 1686)



Figura 1.4 Niels Steensen (latinizzato in Nicolaus Stenonius). Stenone nacque a Copenhagen, in Danimarca, nel 1638 e morì nel 1686 (da Scherz, G., *Steno, Geological Papers*. Odense University Press, 1969).

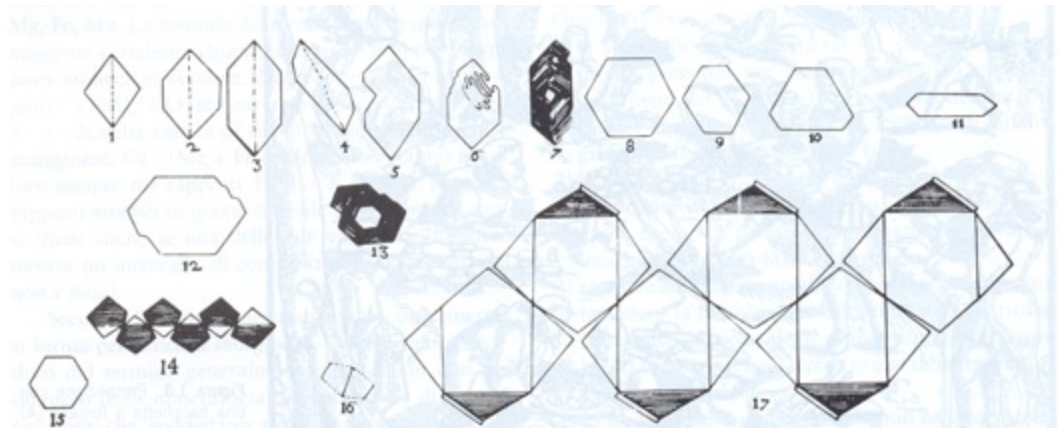


Figura 1.5 Disegni di Stenone di vari cristalli di quarzo ed ematite, che illustrano la costanza degli angoli tra cristalli di differente abito

(da Schafkranowski, J.J., 1971, *Die Kristallographischen Entdeckungen N. Steneens*, in *Steno as Geologist*. Odense University Press, 1969).



Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali

René Just Haüy (1743 – 1822)

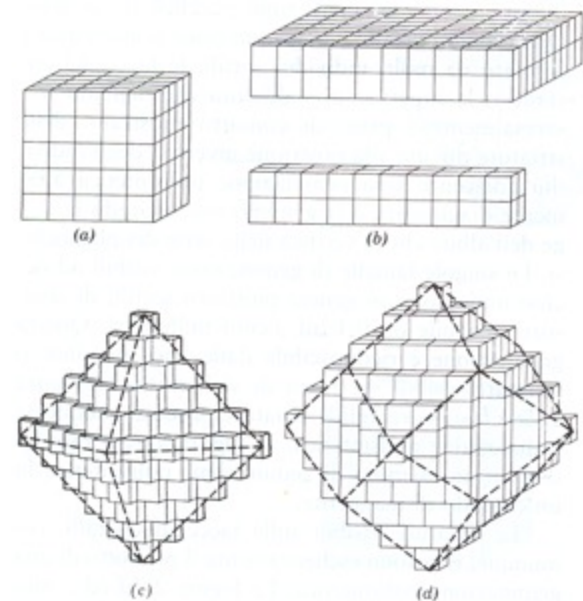
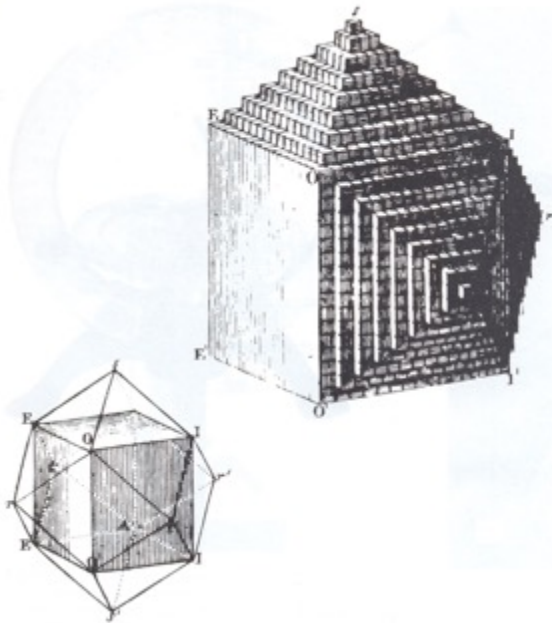
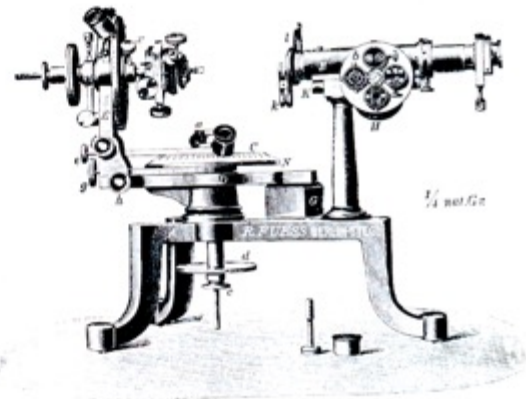
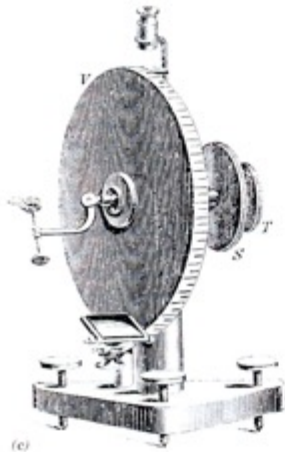
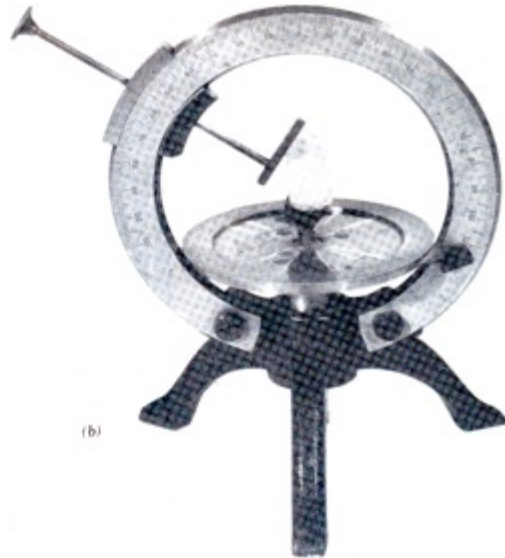


Figura 1.6 Rappresentazione del concetto sviluppato da R.J. Haüy (1743-1826) di minuscoli ed identici blocchi elementari delineanti la forma esterna dei cristalli. In questa figura viene mostrato lo sviluppo di un dodecaedro nel granato (da Marr, G.M., 1970, *Geschichte der Kristallkunde*. Ri-stampato da Sandig, Walluf, Germania).



Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali

Figura 1.7 Esempi di strumenti usati per la misurazione degli angoli tra le facce dei cristalli. (a) Goniometro a contatto in ottone tipo Carangeot. Questo goniometro era in uso all'Harvard University nel 1797 (Fronzel, 1983). (b) Goniometro a contatto a due cerchi basato su di un progetto del 1896 di Victor Goldschmidt. (c) Il primo goniometro a riflessione a un cerchio

ideato da W.H. Wollaston nel 1809 (da Tschermak, G. e Becke, F., 1921, *Lehrbuch der Mineralogie*. Hölder-Pichler-Tempsky, Vienna). (d) Un goniometro a riflessione a due cerchi sviluppato nell'ultima parte del diciannovesimo secolo (da Groth, P., 1895, *Physikalische Kristallographie*, Lipsia). Confrontare con Figura. 6.1.

Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali

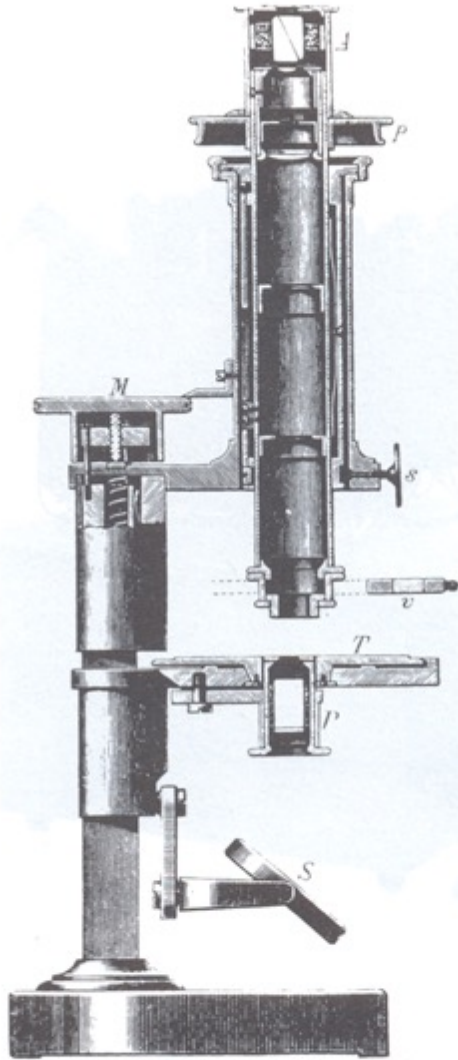
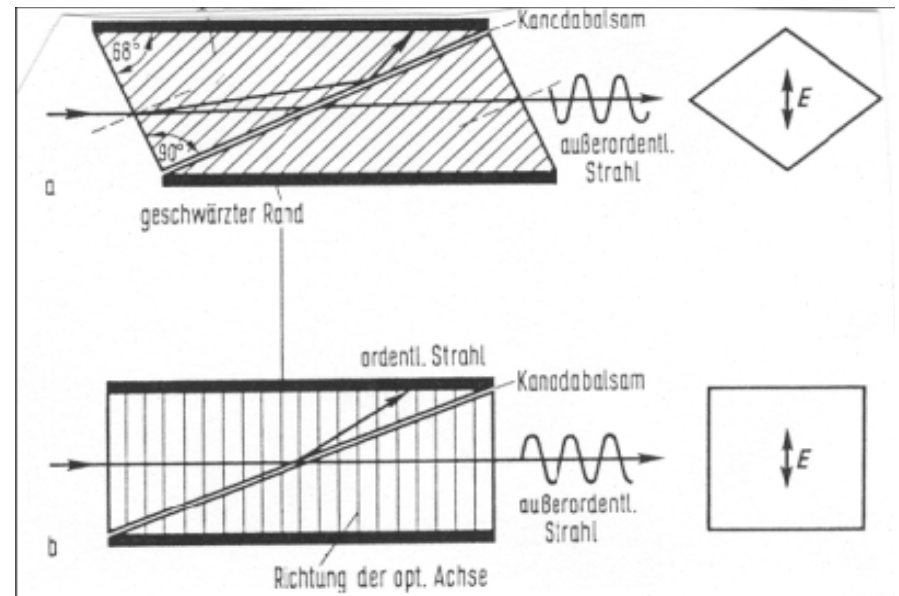


Figura 1.8 Microscopio polarizzante del tipo in uso nella metà del diciannovesimo secolo (da Tschermak, G. e Becke, F., 1921, *Lehrbuch der Mineralogie*. Hölder-Pichler-Tempsky, Vienna). Confrontare con la Figura 7.12.





W.C. Röntgen (1845-1923)

Nobel nel 1901

Dal Macro al Micro **viaggio alla scoperta dei minerali**

Durante un suo esperimento con i raggi catodici, nell'inverno del 1895 all'età di 50 anni il fisico tedesco Wilhelm Conrad Röntgen si accorse che uno schermo ricoperto con platinocianuro di bario $[\text{BaPt}(\text{CN})_4]$ emetteva luce pur trovandosi dalla parte opposta della stanza. Non conoscendone la natura, li chiamò raggi X.

dal simbolo algebrico dell'incognita x

Dal Macro al Micro

viaggio alla scoperta dei minerali

Dopo pochi giorni, esattamente il 22 dicembre 1895, Röntgen eseguì la radiografia della mano sinistra con anello della moglie Anna Berthe.



Prima radiografia della storia



Dal Macro al Micro

viaggio alla scoperta dei minerali

Max von Laue (1879 – 1960)

Nobel nel 1914

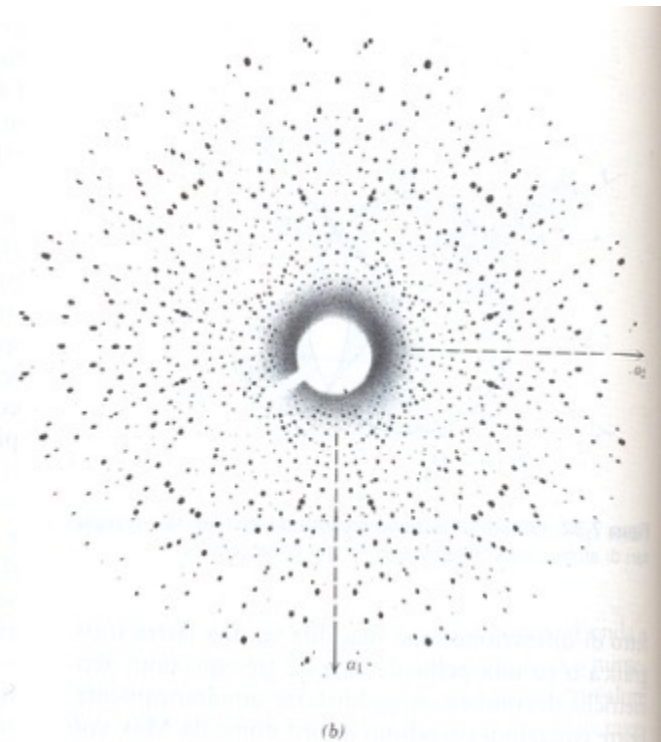
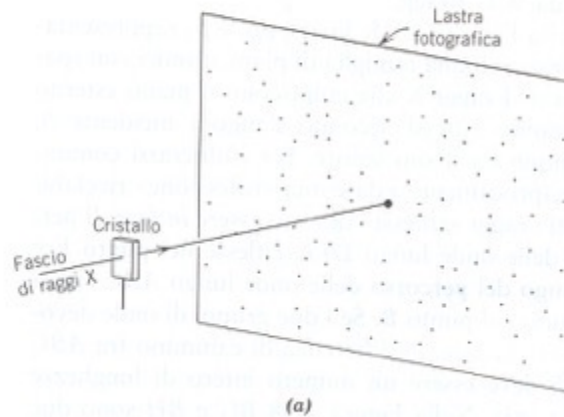
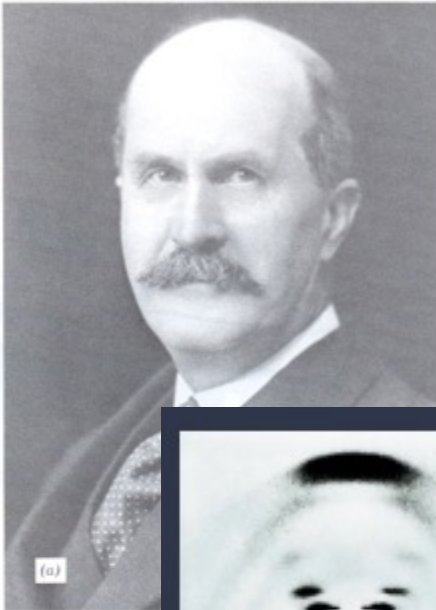


Figura 7.39 (a) Procedura usata per ottenere una immagine di diffrazione con il metodo di Laue usando un cristallo stazionario. (b) Immagine di diffrazione di Laue di un cristallo di vesuvianita con simmetria del gruppo puntuale $4/m\bar{2}/m$. La lastra è stata ripresa secondo la direzione dell'asse quaternario (asse c) della

vesuvianita. La disposizione delle macchie di diffrazione mostra la simmetria quaternaria e i piani di riflessione. Le direzioni assiali a_1 e a_2 sono state aggiunte all'immagine successivamente allo sviluppo della pellicola.

Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali



Spettro di diffrazione originale del DNA ottenuto da Rosalind Franklin negli anni '50, sulla base del quale Watson e Crick hanno proposto la struttura della doppia elica.



e (b) suo figlio Sir William Lawrence Bragg (1890-1971). Padre e figlio ricevettero il Premio Nobel per la fisica nel 1915. Entrambi sono eminentemente conosciuti per le loro ricerche nel campo della determinazione delle strutture cristalline tramite i raggi X (a da Godfrey Argent, Londra, fotografia di Walter Stoneman; b da Times Newspapers, Ltd., Londra).



..molti premi Nobel sono collegati alla Cristallografia



1901 Physics

W.C. Röntgen, *Discovery of X-rays*

1914 Physics

M. Von Laue, *Diffraction of X-rays by crystals*

1915 Physics

W.H. & W.L. Bragg, *Use of X-rays to determine crystal structure*

1917 Physics

C. Gl. Barkla, *Discovery of the characteristic Röntgen radiation of the elements*

1929 Physics

L.-V. de Broglie, *The wave nature of the electron*

1936 Chemistry

Petrus (Peter) J.W. Debye, *For his contributions to our knowledge of molecular structure through his investigations on dipole moments and on the diffraction of X-rays and electrons in gases*

1937 Physics

C.J. Davisson and G. Thompson, *Diffraction of electrons by crystals*

1946 Chemistry

J.B. Sumner, *For his discovery that enzymes can be crystallised*

1954 Chemistry

L.C. Pauling, *For his research into the nature of the chemical bond and its application to the elucidation of the structure of complex substances*

1962 Chemistry

J.C. Kendrew, M. Perutz, *For their studies of the structures of globular proteins*

1962 Physiology or Medicine

F. Crick, J. Watson, M. Wilkins, *The helical structure of DNA*

1964 Chemistry

D. Hodgkin, *Structure of many biochemical substances including Vitamin B12*

1972 Chemistry

C.B. Anfinsen, *Folding of protein chains*

1976 Chemistry

W.N. Lipscomb, *Structure of boranes*

1982 Chemistry

Klug, *Development of crystallographic electron microscopy and discovery of the structure of biologically important nucleic acid-protein complexes*

1985 Chemistry

H. Hauptman & J. Karle, *Development of direct methods for the determination of crystal structures*

1988 Chemistry

J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel, *For the determination of the three-dimensional structure of a photosynthetic reaction centre*

1991 Physics

P.-G. de Gennes, *Methods of discovering order in simple systems can be applied to polymers and liquid crystals*

1992 Physics

G. Charpak, *Discovery of the multi wire proportional chamber*

1994 Physics

C. Shull and N. Brockhouse, *Neutron diffraction*

1996 Chemistry

R.Curl, H. Kroto, R. Smalley, *Discovery of the fullerene form of carbon*

1997 Chemistry

P.D. Boyer, J.E. Walker, J.C. Skou, *Elucidation of the enzymatic mechanism underlying the synthesis of adenosine triphosphate (ATP) and discovery of an ion-transporting enzyme*

2003 Chemistry

R. MacKinnon, *Potassium channels*

2006 Chemistry

R.D. Kornberg, *Studies of the molecular basis of eukaryotic transcription*

2009 Chemistry

V. Ramakrishnan, T.A. Steitz, A.E. Yonath, *Studies of the structure and function of the ribosome*

2011 Chemistry

D. Shechtman, *For the discovery of quasicrystals*

Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali

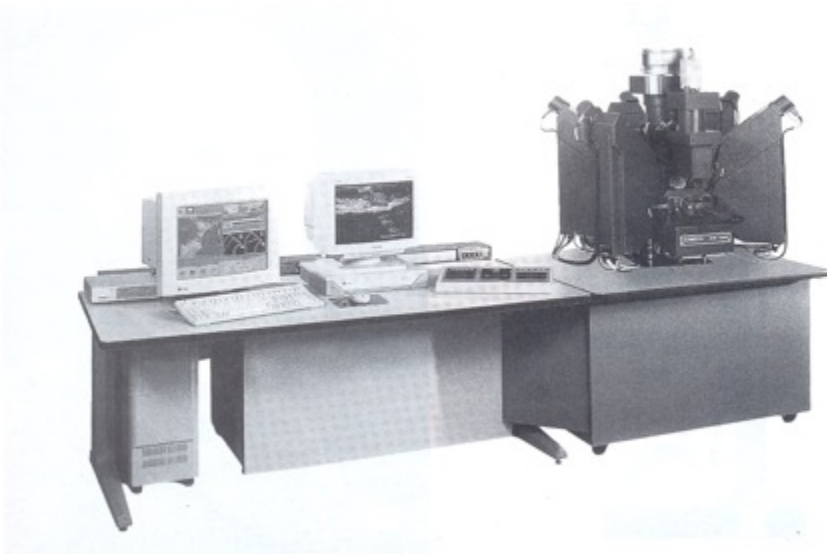


Figura 1.10 Una microsonda elettronica automatizzata fabbricata da Cameca, Courbevoie, Francia. La colonna elettronica e gli spettrometri X sono sul lato destro, il computer di controllo ed i sistemi

di visualizzazione sulla sinistra. Questo strumento è una microsonda elettronica (Electron Probe Microanalyser) Cameca SX100. (Immagine fornita da Cameca Instruments, Inc., Trumbull, Ct).

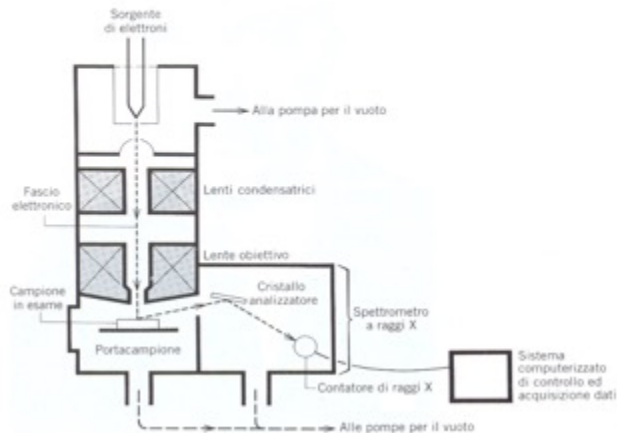


Figura 1.11 Sezione schematica della colonna elettronica e lo spettrometro a raggi X di un microscopio elettronico.

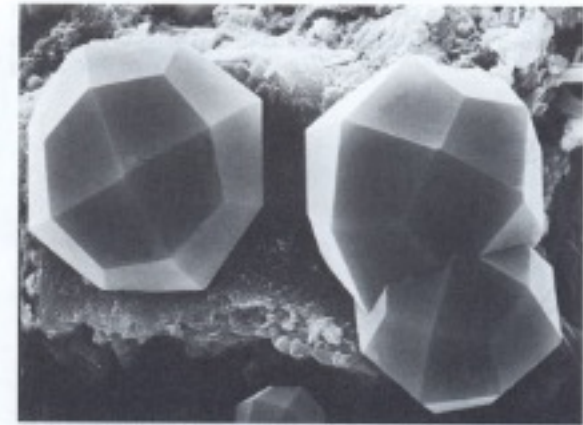


Figura 2.1 Immagine al microscopio elettronico a scansione (SEM) di tre cristalli perfettamente formati del minerale analcime, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ischia, Italia). Questi cristalli mostrano un'unica forma, il trapezoedro, che riflette l'elevata simmetria del sistema cubico. Il trapezoedro è formato da 24 facce a forma di trapezio (da Gottardi, G. e Galli, E., 1985, *Natural Zeolites*. Springer-Verlag, New York, riproduzione autorizzata).

Dal Macro al Micro

viaggio alla scoperta dei minerali

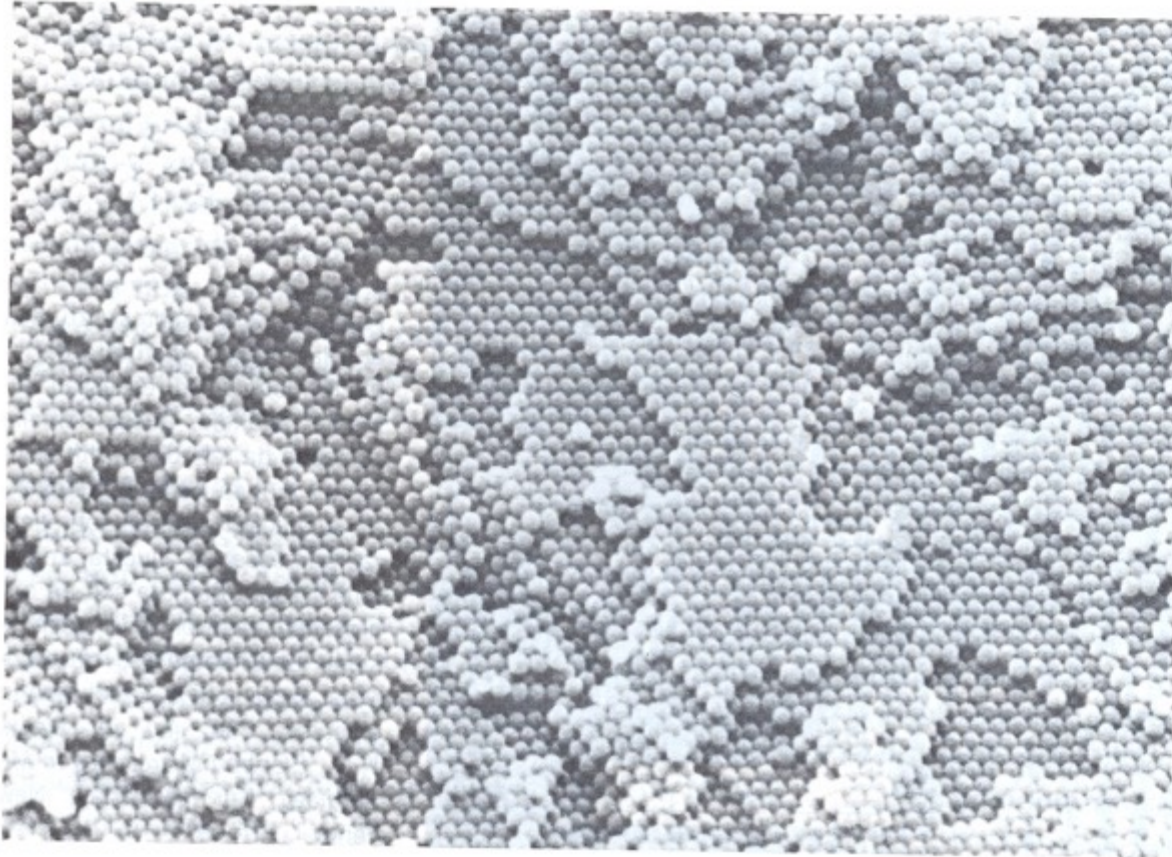


Figura 2.10 Foto al microscopio elettronico a scansione di un opale biancastro che mostra un impaccamento esagonale compatto di sfere di silice (il diametro delle sfere è di circa 3000 Å). A causa dei deboli legami fra le sfere esse sono perfettamente intatte; nel tipico opale nobile molte delle sfere sono fratturate (per concessione di Darragh, P.J., Gaskin, A.J. e Sanders, J.V., 1976, Opals. *Scientific American*, 234: 84-95; trad. it.: Gli opali, *Le Scienze*, n. 96, agosto 1976).

Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali

Figura 1.12 Un microscopio elettronico a trasmissione, TEM, Philips Tecnai, prodotto dalla FEI. La struttura centrale verticale è la colonna elettronica con meccanismi di controllo su entrambi i lati e uno schermo di osservazione al livello del tavolo; lo schermo di osservazione è usato per esaminare immagini e figure di diffrazione elettronica. A metà altezza della colonna elettronica, leggermente sulla destra, si trova il portacampioni. Sulla destra è possibile osservare un rivelatore a dispersione di energia (EDX) con un vaso Dewar contenente azoto liquido usato per il raffreddamento del rivelatore. Sulla estrema destra si trovano il sistema computerizzato di controllo ed un monitor per osservazioni e controllo dello strumento.

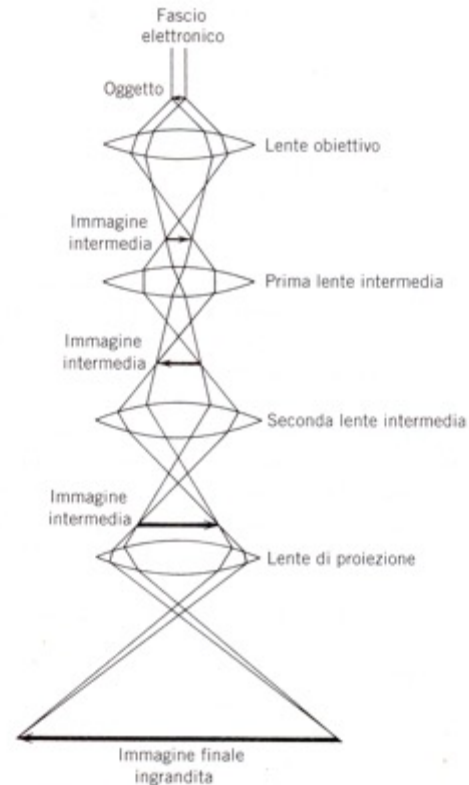
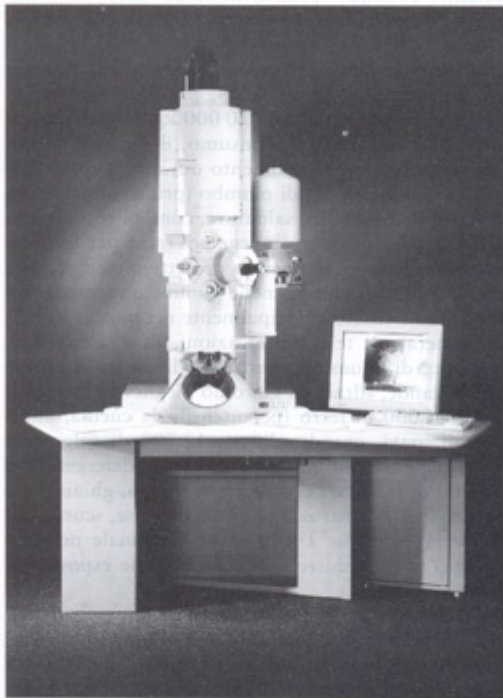


Figura 1.13 Schema della colonna di un microscopio elettronico a trasmissione, mostrante il percorso del fascio elettronico usato per ottenere immagini strutturali. Le quattro lenti sono elettromagnetiche.

Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali

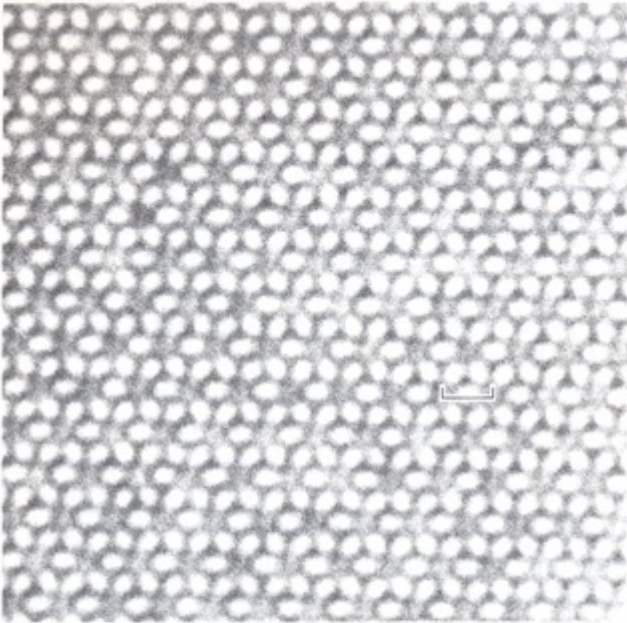


Figura 1.14 Immagine della struttura della tormalina ottenuta in microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM). Le aree bianche nell'immagine corrispondono a regioni nella struttura della tormalina a bassa densità elettronica. Le figure periodiche a simmetria esagonale sono immagini degli anelli Si_6O_{18} presenti nella struttura della tormalina (confrontare con Fig. 11.14). La barretta è lunga 15 ångström (da Iijima, S., Cowley, J.M. e Donnay, G., 1973, High-resolution electron microscopy of tourmaline crystals. *Tschermaks Mineralogische Petrographische Mitteilungen*, 20: 216-224).

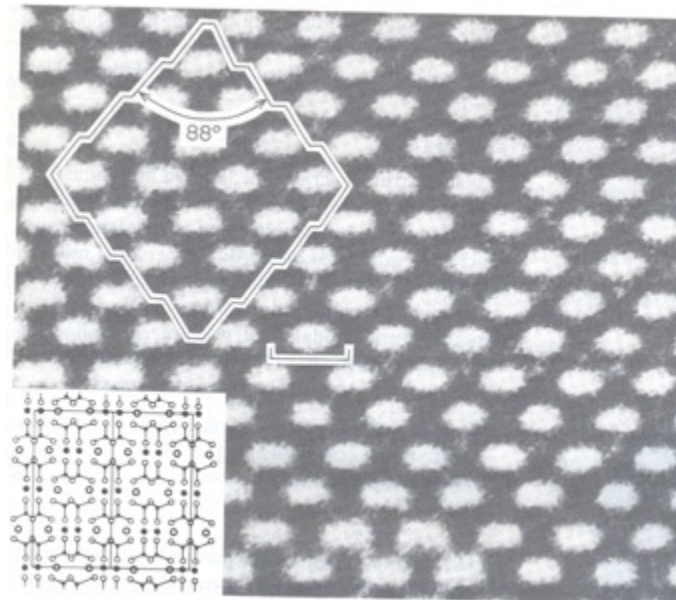


Figura 2.15 Immagine in microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM) di un ortopirosseno con indicate le possibili superfici di sfaldatura che formano un angolo di 88° . La lunghezza della barra è di 8,8 Å, corrispondenti alla lunghezza del lato b della cella dell'ortopirosseno. Le zone bianche nell'immagine corrispondono ad aree tra i siti M2 nella struttura del pirosseno. Queste regioni chiare hanno un numero relativamente minore di atomi rispetto al resto della struttura e quindi hanno una bassa densità elettronica. L'inserto mostra la struttura del pirosseno alla stessa scala dell'immagine della struttura (da Buseck, P.R. e Iijima, S., 1974, High resolution electron microscopy of silicates. *American Mineralogist*, 59: 1-21).

Dal Macro al Micro

viaggio alla scoperta dei minerali

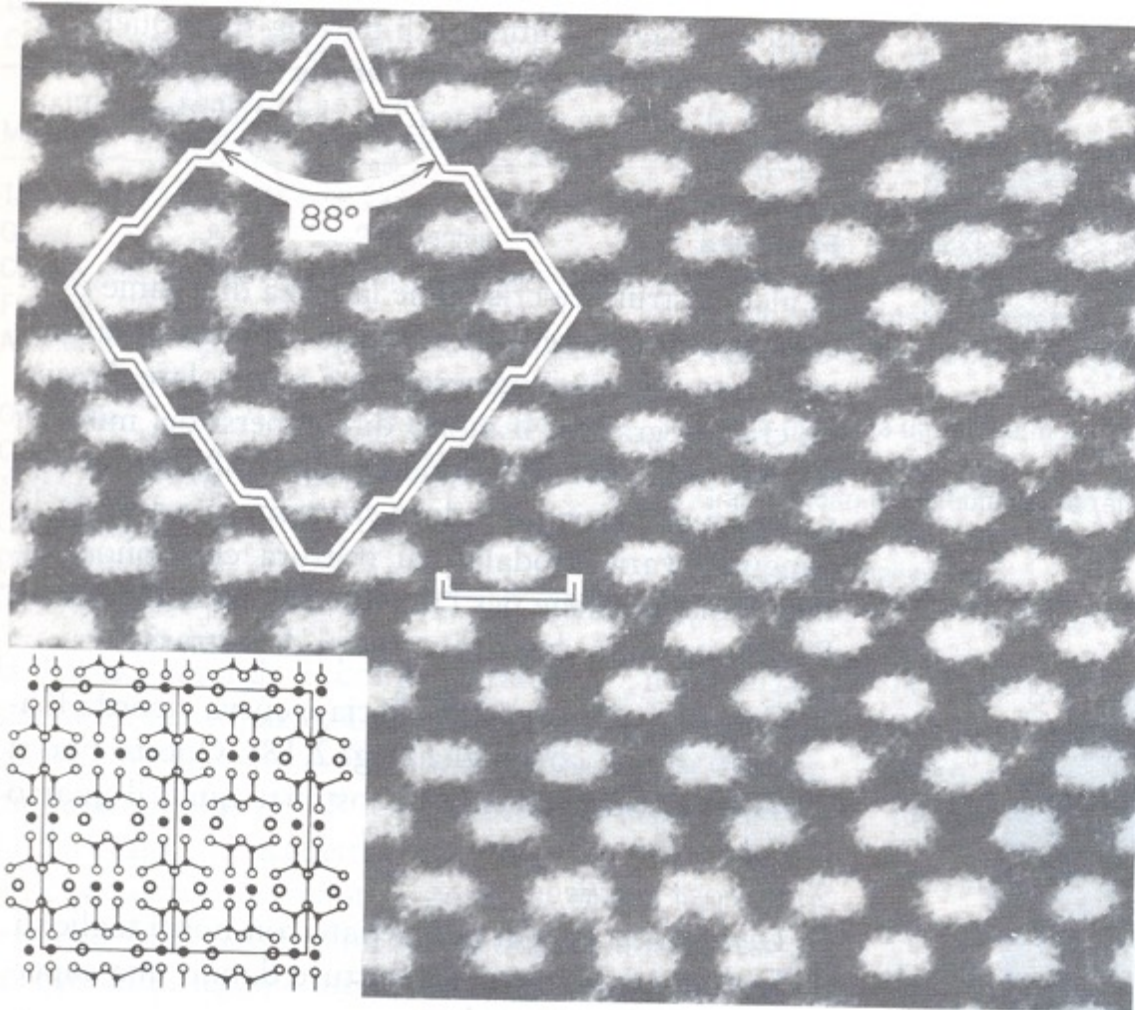


Figura 2.15 Immagine in microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM) di un ortopirosseno con indicate le possibili superfici di sfaldatura che formano un angolo di 88° . La lunghezza della barra è di $8,8 \text{ \AA}$, corrispondenti alla lunghezza del lato b della cella dell'ortopirosseno. Le zone bianche nell'immagine corrispondono ad aree tra i siti $M2$ nella struttura del pirosseno. Queste regioni chiare hanno un numero relativamente minore di atomi rispetto al resto della struttura e quindi hanno una bassa densità elettronica. L'inserito mostra la struttura del pirosseno alla stessa scala dell'immagine della struttura (da Buseck, P.R. e Iijima, S., 1974, High resolution electron microscopy of silicates. *American Mineralogist*, 59: 1-21).

Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali

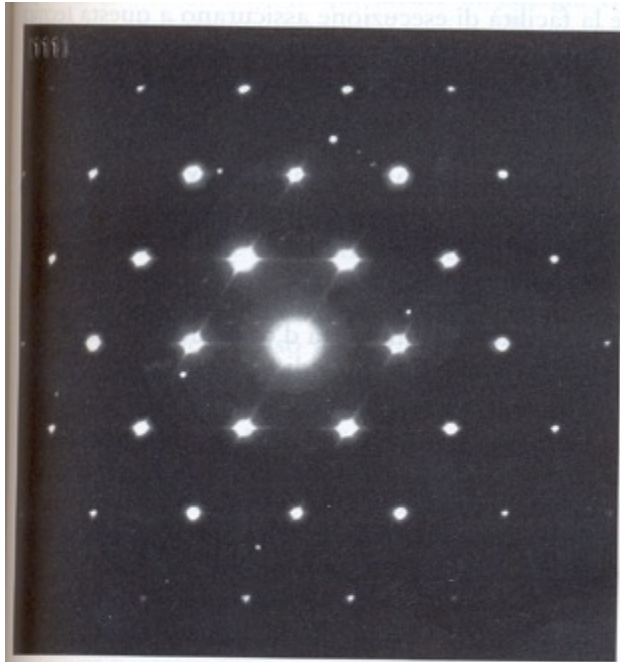


Figura 7.49 Figura di diffrazione elettronica da un granulo cubico di spinello con l'asse [111] del cristallo normale alla pagina (cioè parallelo al fascio elettronico). L'asse [111] è l'asse 3 al vertice del cubo. Confrontate questa immagine di diffrazione elettronica con una immagine con aspetto molto simile ottenuta tramite diffrazione X su cristallo singolo in Figura 7.40 (da Brearley, A.J., Rubie, D.C. e Ito, E., 1992, Mechanism of transformations between the α , β and γ polymorphs of Mg_2SiO_4 at 15 Gpa. *Phys. Chem. Minerals* 18: 343-358; fotografia per gentile concessione di A.J. Brearley).

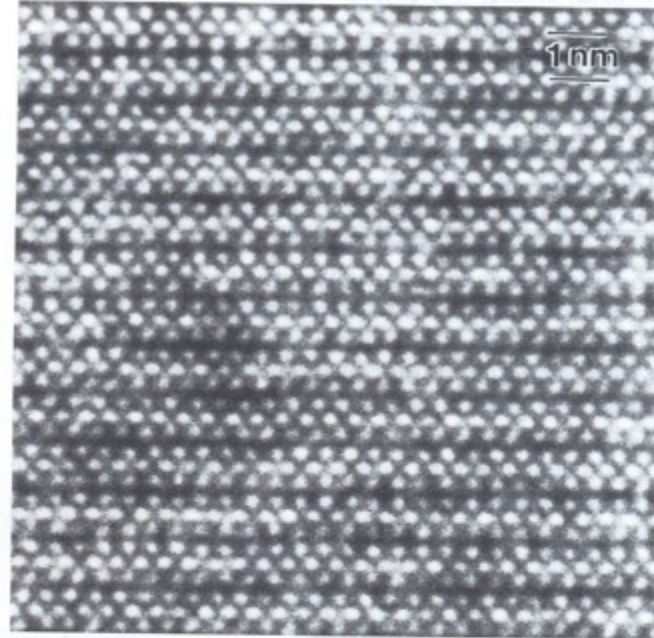


Figura 7.50 Immagine ottenuta con microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM) di mica biotite, con l'asse cristallografico c quasi verticale. Le regioni chiare rappresentano zone a densità elettronica relativamente bassa entro la struttura. La sfaldatura perfetta secondo (0001) è indicata dalle strutture lineari orizzontali di colore chiaro. Le linee scure orizzontali rappresentano ioni Mg e Fe posizionati negli strati ottaedrici (il tono scuro indica alta densità elettronica). Ingrandimento approssimativo, 10 milioni (da Xu, H. e Veblen, D.R., 1995, Periodic and nonperiodic stacking in biotite from the Bingham Canyon Porphyry Copper Deposit, Utah. *Clays and Clay Minerals* 43: 159-173; fotografia per concessione di H. Xu).

Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali

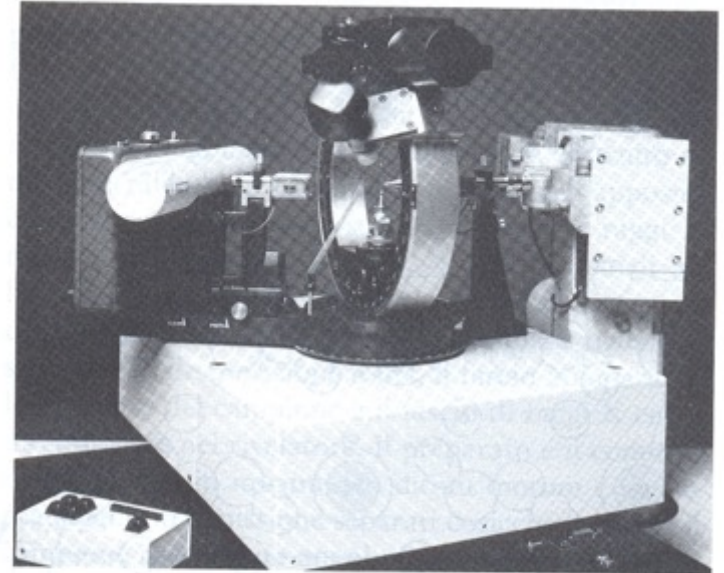
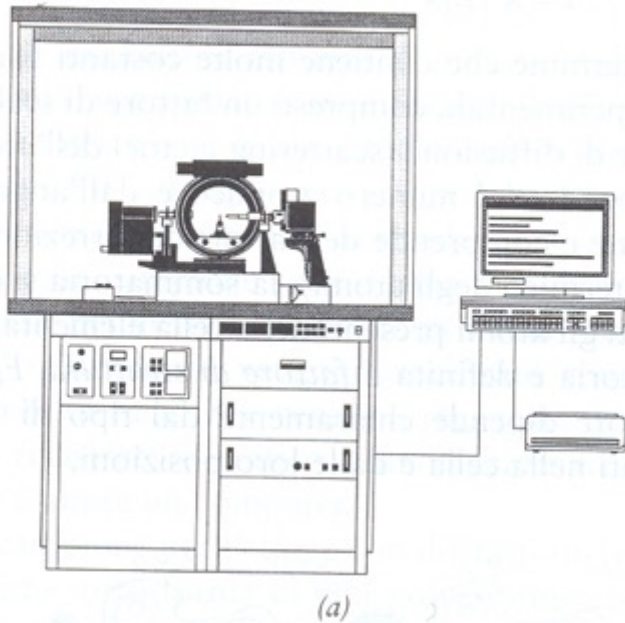


Figura 7.41 (a) Schema del diffrattometro a cristallo singolo modello P4 prodotto dalla Siemens Industrial Automation, Inc. (b) Vista ravvicinata di un goniometro a quattro cerchi per il controllo dell'orientamento di un cristallo singolo (al centro dell'immagine). Sul lato destro è posizionato il tubo a raggi X e sul lato sinistro il contatore di raggi X, del tipo a scintillazione (per concessione di Siemens Industrial Automation, Inc., Madison Wisconsin).

Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali

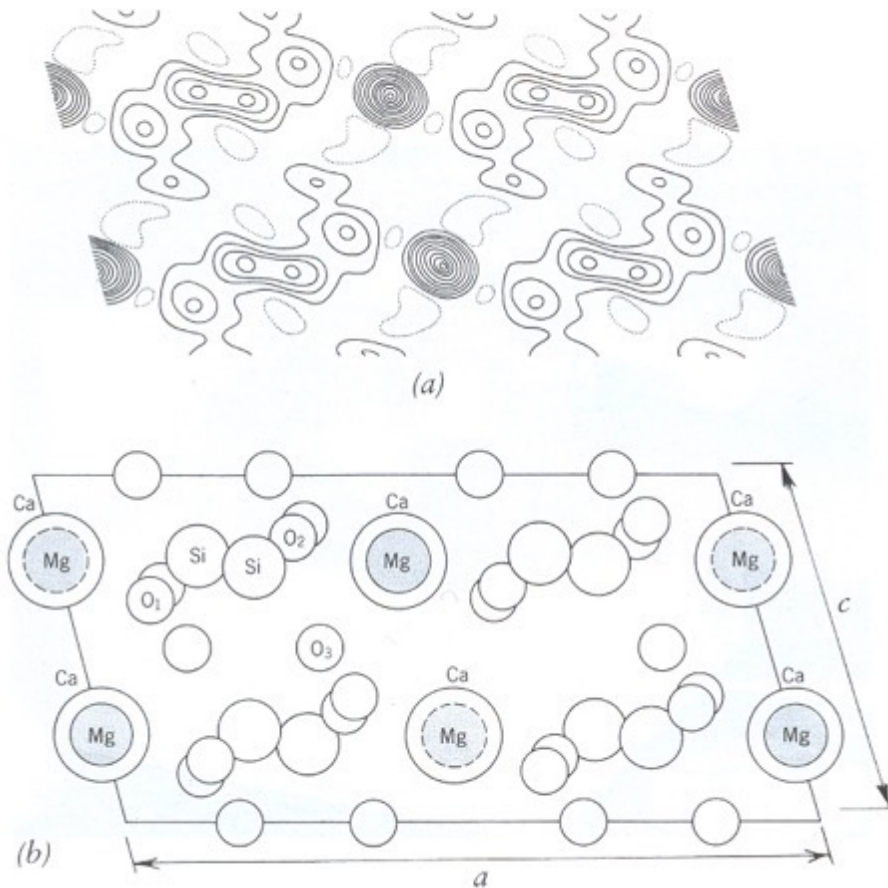
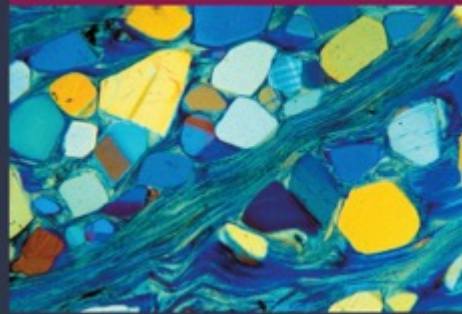
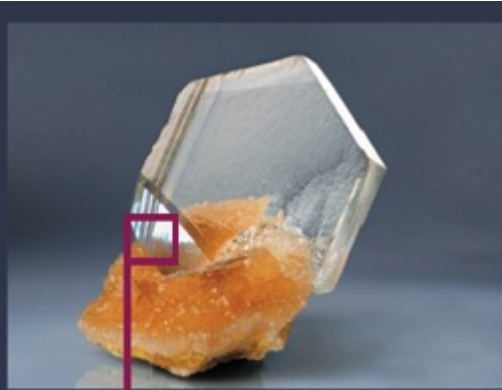
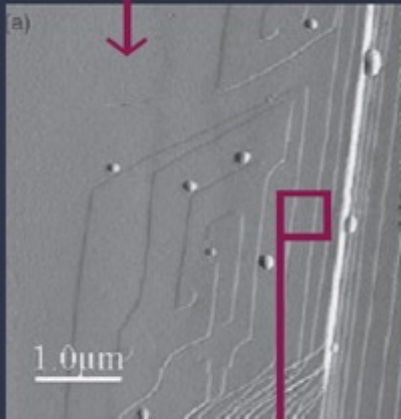


Figura 7.42 (a) La somma delle serie di Fourier per il diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, proiettato su (010). La distribuzione della materia diffondente è indicata dalle curve di livello tracciate attraverso la proiezione per punti ad uguale densità elettronica. (b) Le posizioni atomiche nel diopside (con gruppo spaziale $C2/c$) proiettate su (010), derivate dalla distribuzione di densità in (a) (dalla figura originale in Bragg, 1929, *Zeitschrift für Kristallographie* 70: 488, ridisegnato).

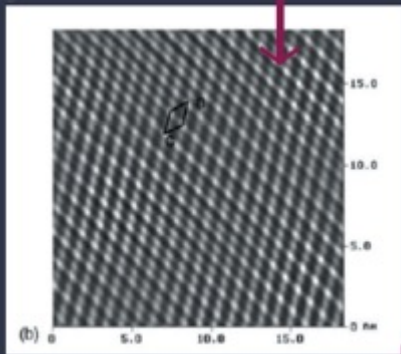
Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali



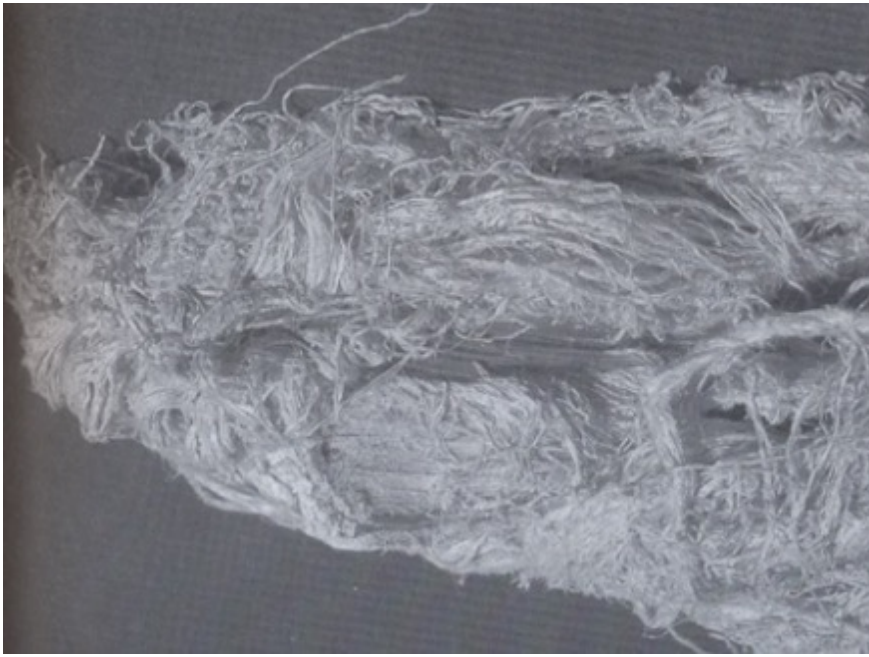
Microscopia ottica ($\times 10^2$).



microscopia elettronica a scansione
microscopia a forza atomica ($\times 10^4$).



microscopia elettronica a trasmissione
microscopia a forza atomica ($\times 10^8$).



Dal Macro al Micro viaggio alla scoperta dei minerali

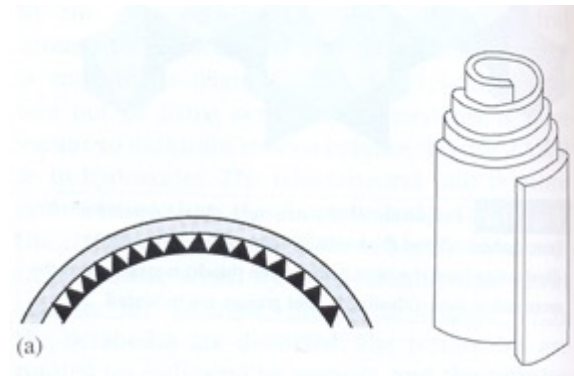
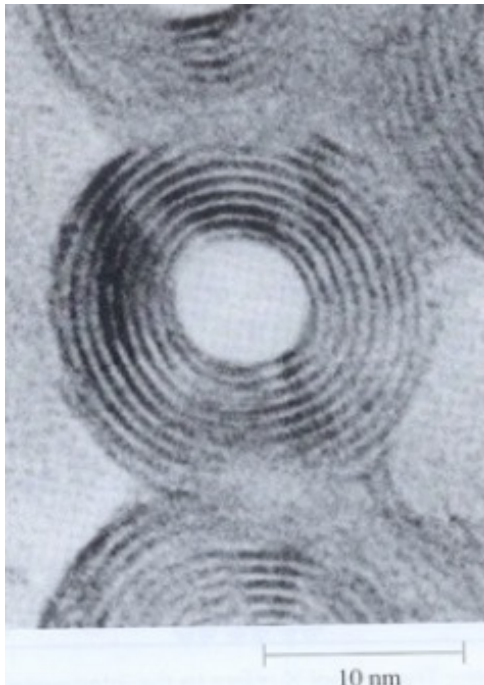


Foto minerali da internet.
Illustrazioni da Cornelis KLEIN: Mineralogia, Zanichelli

