### Carbonati, nitrati, arseniti, seleniti, telluriti e iodati

Si possono considerare 6 sottoclassi:

- 1) CARBONATI ANIDRI
- 2) CARBONATI ANIDRI CON ALTRI IONI
- 3) CARBONATI IDRATI
- 4) CARBONATI IDRATI CON ALTRI IONI
- 5) NITRATI
- 6) ARSENITI, SELENITI, TELLURITI, IODATI (NON TRATTATI).

I carbonati sono costituenti essenziali di molte rocce sedimentarie (calcari - dolomie etc.) e metamorfiche (marmi). Sono comuni in ambiente idrotermale. Spesso con ossidi ed idrossidi costituiscono il "cappellaccio" di importanti giacimenti metallici.

In ambiente magmatico, un'alta attività in CO<sub>2</sub> può favorire la formazione di magmatiti carbonatiche dette **CARBONATITI**, importanti sia da un punto di vista economico (sono ricche in minerali ed elementi rari) che geologico-petrogenetico.

Dal punto di vista cristallochimico la struttura è relativamente semplice in quanto i gruppi XO<sub>3</sub> appaiono sempre isolati, senza formare aggruppamenti per condivisione di ossigeni.

#### Carbonati anidri

I più importanti sono quelli dei cationi bivalenti con medio e grande raggio ionico, ed in particolare dei gruppi isomorfogeni del magnesio e degli alcalino-terrosi più pesanti. Fra questi minerali si hanno due serie, una trigonale e una rombica. Sono trigonali i carbonati dei cationi di media grandezza (gruppo isomorfogeno del magnesio) e rombici quelli dei cationi più grossi; i limite di separazione può esser posto a circa 1 angstrom corrispondente al raggio ionico del Ca che infatti può dar luogo a entrambe le forme (calcite e aragonite). Una terza serie è quella della dolomite.

#### Serie della Calcite

Tutti minerali ditrigonali scalenoedrici. I cationi sono metalli bivalenti con raggio ionico tale da ammettere una coordinazione ottaedrica. Esiste una miscibilità completa tra carbonati di Mg, Fe, Co e Zn; una miscibilità limitata tra i cationi citati e il Mn; una miscibilità limitatissima tra i cationi citati ed il Ca. la struttura consta di gruppi triangolari CO<sub>3</sub> disposti in una serie di piani paralleli e di cationi metallici in coordinazione ottaedrica.

### CALCITE CaCO<sub>3</sub>

Il minerale puro è perfettamente incolore e limpidissimo, ma per lo più è biancastro, appena traslucido e talora debolmente colorato per impurezze. La calcite è il carbonato di gran lunga più importante essendo un costituente fondamentale di molte rocce. In quelle sedimentarie è presente anche nelle arenarie, anche come cemento: ma è soprattutto il costituente fondamentale dei calcari, di origine sia chimica (travertino, alabastro), sia organogena o clastica. Fra le rocce metamorfiche si ha il marmo.











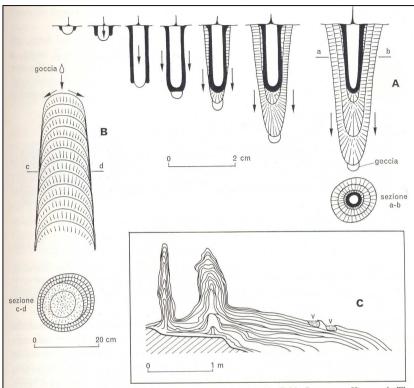


Fig. 9.18. Schemi dello sviluppo di stalattiti e stalagmiti (da J. N. Jennings, *Karst*, ed. The MIT Press, 1972, ridis. e modif.).

A. Stalattiti. In una prima fase la goccia si costruisce un tubicino (« spaghetto ») scorrendo all'interno di questo; dopo l'ostruzione dell'apice del tubicino un velo d'acqua scorre all'esterno depositandovi strati concentrici di calcite (le frecce mostrano le posizioni e il senso di scorrimento dell'acqua). In basso a destra è disegnata una sezione trasversale; B. Stalagmiti. Sezioni schematiche verticale e orizzontale di una stalagmite del tipo « a pila di piatti rovesciati ». Si osservi la disposizione delle « cupole », spesse al centro e via via più sottili ai margini; C. Stalagmiti a laminazioni concentriche che si prolungano di lato come colata concrezionale; v. vaschette di grotta. — Le differenti scale hanno valore solo indicativo.



### MAGNESITE MgCO<sub>3</sub>

Si tratta del principale minerale per l'estrazione di Mg. I cristalli sono rari. Raramente i trova allo stato puro, spesso i cristalli contengono una certa percentuale di molecola sideritica. Si parla perciò di **MESITINA** (Mg,Fe)CO<sub>3</sub>.

La genesi è relazionata all'alterazione di rocce ricche in Mg quali peridotiti o serpentiniti.



### RODOCROSITE MnCO<sub>3</sub>

Presenta un caratteristico colore rosa, e viene usata pertanto anche come pietra ornamentale di un certo pregio. E' un minerale indicativo di

giacimenti di Mn.



### **SIDERITE FeCO**<sub>3</sub>

Comune in presenza di Fe. Se molto abbondante può essere utilizzato per l'estrazione del Fe. Si può rinvenire in pratica ovunque. Tipica la genesi sedimentaria (oolitica).

### **SMITHSONITE ZnCO**<sub>3</sub>

E' il principale indicatore di giacimenti zinciferi. Raramente in cristalli, presenta concrezioni variamente colorate. Si forma per alterazione della blenda in eccesso di CO<sub>2</sub>.

#### SERIE DELL' ARAGONITE

### **ARAGONITE CaCO**<sub>3</sub>

Polimorfo distorsivo della calcite ad alta P. L'aragonite pura è instabile a condizioni ambientali. Per questo motivo i cristalli di aragonite, pur mantenendo la forma originale, spesso sono completamente trasformati in Calcite. I cristalli spesso sono geminati a gruppi di tre individui in modo da simulare una simmetria esagonale. L'aragonite coralloide è tipicamente idrotermale e prende il nome di "flos ferri". La stabilità dell'aragonite sembra inoltre essere influenzata dalla presenza di Ba, Sr e Pb (cationi con raggio ionico maggiore di quello del Ca). Se presenti al momento della formazione del composto CaCO<sub>3</sub>, ne indirizzano la cristallizzazione verso la forma rombica. Per tale motivo, ed in particolare per la presenza di Sr, molte creature marine presentano gusci cristallizzati in aragonite.



### STRONZIANITE SrCO<sub>3</sub>

Costituisce spesso la ganga di giacimenti metallici idrotermali.



### CERUSSITE PbCO<sub>3</sub>

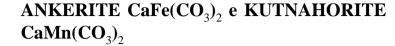
Tipico minerale di cappellaccio di giacimenti di Pb. Si forma per alterazione della galena in eccesso di CO<sub>2</sub>.



#### SERIE DELLA DOLOMITE

### **DOLOMITE CaMg(CO3)**<sub>2</sub>

Importante costituente in rocce sedimentarie. Può avere genesi primaria in ambiente evaporitico, o essere legata a metasomatismo di calcari. Spesso è associata a filoni metalliferi di genesi idrotermale. Può inoltre essere un prodotto dell'alterazione delle rocce magmatiche basiche. Con calcite e siderite è un componente essenziale delle rocce carbonatitiche.



Sono di regola ben lontani dalla composizione teorica mostrando sempre alti tenori in Mg.





#### Carbonati anidri con altri ioni

Si tratta di carbonati basici (ione OH-) di metalli calcofili (Cu, Zn, Pb, Bi). Sono importanti prodotti secondari in giacimenti idrotermali.

### AZZURRITE Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(OH)<sub>2</sub>

Monoclina prismatica. Fortemente colorata (blu scuro) per la presenza di rame. Spesso associata a Malachite (vedi poi). Importante indicatore di giacimenti metallici.





### MALACHITE Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>

Monoclina prismatica. Stessa genesi dell'azzurrite di cui costituisce un prodotto di alterazione. In certi casi è molto abbondante e viene utilizzata come pietra ornamentale di pregio (famose le colonne della cattedrale di S.Pietroburgo). Probabilmente è stato il primo minerale ad essere trattato dall'uomo per l'estrazione del rame.



#### Carbonati idrati

I più importanti sono i carbonati idrati di metalli alcalini. Sono prodotti in natura da evaporazione di soluzioni alcaline in ambienti aridi (laghi salati). Possono avere genesi fumarolitica.

## NATRON (SODA) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O TRONA Na<sub>3</sub>H(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O





#### Nitrati

### NITRO (salnitro) KNO<sub>3</sub>

Si rinviene comunemente in ambienti umidi e ricchi di sostanze organiche. Isotipo con la calcite. Una volta importante per la formazione di polvere pirica.

### **Borati**

Il boro, con litio e berillo, è uno degli elementi leggeri meno abbondanti in natura. Questo in parte dipende dalla facilità con cui forma composti volatili retti da legami covelanti e quindi molto stabili. Inoltre il nucleo di questo elemento può catturare con una certa facilità un protone disintegrandosi subito dopo in tre particelle alfa. In pratica solo in condizioni eccezionali si arriva ad arricchimenti tali da permettere la formazione di fasi minerali ben formate. Va precisato tuttavia che, a dispetto della loro rarità, i borati costituiscono una famiglia numerosa (oltre 100 specie accertate).

#### Genesi:

In ambiente magmatico i borati sono confinati tra le ultimissime fasi pegmatitiche e pneumatolitiche. Possono essere presenti come incrostazioni nelle bocche di alcune fumarole.

Una genesi peculiare è quella legata alle esalazioni di vapore acqueo riscaldato (es. i soffioni boraciferi di Larderello in Toscana).

Il boro inoltre è relativamente concentrato nelle acque. Questo comporta che in casi di evaporazione molto spinta (laghi salati etc.) si possano formare borati di Ca e Na.

#### Sistematica:

Per certi versi i borati vengono trattati come i silicati. In pratica al posto dei tetraedri SiO4 sono presenti i tetraedri BO4. Come per i silicati, tali tetraedri possono essere isolati nella struttura (nesoborati), uniti tra di loro in gruppi finiti (soroborati), in catene (inoborati), in piani (filloborati) ed infine uniti tra di loro in tutte e tre le direzioni spaziali (tectoborati).

Qui citeremo solo i due borati più comuni

#### SASSOLITE (acido borico naturale) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

Triclino pinacoidale - nesoborato

### BORACE $Na_2[B_4O_5(OH)_48H_2O]$

Monoclino prismatico – soroborato. Molto diffuso nei depositi e nei fanghi di laghi salati. Viene usato ampiamente in detergenti, addolcitori d'acqua, saponi, disinfettanti, e pesticidi. Il borace è un sostanza che ad alta temperatura si trasforma in un vetro isolante e quindi il suo principale uso è come pasta coadiuvante nelle saldature. Nello stesso modo si usa per creare uno stato vetroso isolante sulle terraglie di coccio. Viene usato nella produzione di smalto, vetro e vasellame in ceramica rinforzata.





### Solfati e wolframati

Questa classe mineralogica comprende anche tellurati, cromati, molibdati, tuttavia i solfati sono i minerali di gran lunga più rappresentati con 220 specie su circa 260.

#### **SOLFATI**

Possono essere raggruppati in quattro classi:

- 1. solfati anidri
- 2. solfati anidri con altri anioni (non trattati)
- 3. solfati idrati
- 4. solfati idrati con altri anioni (non trattati)

### La genesi è varia:

- 1. genesi idrotermale, genralmente di temperatura piuttosto bassa (es. barite)
- 2. genesi evaporitica (gesso, anidrite, celestina)
- 3. Per ossidazione atmosferica di solfuri e conseguente circolazione di acque acide (calcantite)
- 4. esalazioni vulcaniche o fumaroliche (mercallite)

#### Solfati anidri

### ANIDRITE CaSO<sub>4</sub>

Raro in cristalli ben formati (tipici quelli delle miniere di sale tedesche) tende ad assorbire acqua e a trasformarsi in gesso.

### CELESTINA SrSO<sub>4</sub>

Cristalli anche vistosi. In genere è associata a gesso, calcite, aragonite e zolfo nativo. Si forma sia in ambiente evaporitico che idrotermale. Può formarsi come pseudomorfo di gesso o anidrite (ricordiamo che Sr è uno ione vicariante del Ca).

#### BARITE BaSO<sub>4</sub>

Molto pesante. Comune come minerale di ganga in filoni idrotermali. Importante per lo sfruttamento del bario. Trova una sua importanza anche nel campo delle sofisticazioni alimentari (es. polvere di barite è stata trovata aggiunta a farina destinata al terzo mondo) essendo pesante ed innocua. Dato l'elevato peso specifico può dar luogo a giacimenti secondari (placers).









### Solfati idrati

### GESSO CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

Monoclino prismatico. Si tratta di uno dei minerali maggiormente diffusi sulla superficie terrestre. I cristalli raggiungono anche le dimensioni di alcuni metri. La durezza è bassa (secondo posto nella scala di Mohs) e può essere rigato con l'unghia. I cristalli possono dar luogo a geminati caratteristici definiti "ferro di lancia" e "coda di rondine".

La genesi più comune è quella evaporitica. Può essere sfruttato sia in campo industriale che come pietra ornamentale (alabastro). NB l'alabastro può anche essere di origine calcitica





#### La Grotta dei Cristalli", Naica, Chihuahua, Mexico (dal sito http://www.laventa.it/it/naica\_crystal\_cave.html)

La Grotta dei Cristalli nella miniera di Naica(del gruppo Peñoles), insieme alla sua gemella Grotta delle Spade, è oggi famosa nel mondo per la presenza di grandi cristalli di gesso (cristalli giganti di selenite) di dimensioni mai viste, sino a 10 m di lunghezza e 2 m di diametro, purissimi Le grotte. Nel 1910 durante i lavori di scavo veniva scoperta quella che venne chiamata la Cueva de las Espadas (grotta delle spade), una unica grande cavità di un'ottantina di metri di diametro a 120 m di profondità. La grotta si apre in una zona semidesertica nelle montagne di Naica. Si tratta di montagne calcaree (età: 200 milioni di anni circa) in cui si sono formati reticoli di grotte, che sono state successivamente attraversate da acque termali di origine molto profonda, calde e mineralizzate. Esse arrivavano in questi ambienti relativamente più freddi e vicini alla superficie e depositavano parte dei sali che trasportavano. In milioni di anni le grotte si sono così in parte riempite di mineralizzazioni ricche soprattutto di piombo, argento e zinco. Sin dalla fine dell'800 questi filoni di minerale sono stati oggetto di sfruttamento e quelle di Naica sono tuttora le più importanti miniere di questo genere nel Messico, e fra le maggiori del mondo. La sua caratteristica fondamentale era di essere ricolma di grandi cristalli " prismatici" di gesso di dimensioni sino a un paio di metri di lunghezza e circa 25 cm di diametro, che furono oggetto di uno sfruttamento di tipo mineralogistico. Questo sfruttamento ha doppiamente danneggiato la cavità, da una parte privandola dei pezzi migliori, dall'altra modificando radicalmente le caratteristiche del microclima. La conseguenza di ciò è che i cristalli rimasti sono diventati polverosi e opachi. Nell'aprile 2000 durante i lavori di scavo di un tunnel di comunicazione, trecento metri sotto la superficie, veniva scoperta la Cueva de los Cristales (grotta dei cristalli), con formazione cristalline e cristallizzazioni di gesso di dimensioni mai viste, sino a 10 m di lunghezza e 2 m

#### La grotta dei cristalli

La grotta era lì per lì sistemata nei primi metri, che venivano spianati e dove venivano sistemate alcune delle luci elettriche. Poi l'esperienza negativa della Cueva de las Espadas, il potenziale enorme valore di questi macrocristalli sul mercato mineralogistico e la loro sostanziale delicatezza, ha suggerito alla direzione della miniera una protezione radicale di questo autentico gioiello del mondo sotterraneo mondiale. Per questo la cavità è stata solo parzialmente esplorata per qualche decina di metri. La difficoltà principale è però quella ambientale: l'aria era infatti stimata a 60°C e 100% di umidità e dunque in realtà la grotta si proteggeva benissimo da sé.

#### La genesi delle cristallizzazioni

I macrocristalli si sono formati sott'acqua, in un punto dove le acque termali profonde, calde (52°C) e sature di solfuri venivano in contatto con acque esterne fredde e ricche di ossigeno, che si infiltravano naturalmente dall'esterno. Lungo la superficie che separava queste due acque, che non potevano direttamente miscelarsi tra loro vista la differente (maggiore) densità di quelle profonde e mineralizzate, avveniva la "diffusione" dell'ossigeno nello strato inferiore con conseguente ossidazione degli ioni solfuro a solfato, che ne provocavano una lievissima sovrasaturazione rispetto al gesso e quindi una sua lentissima deposizione. Queste condizioni di deposizione si sono evidentemente mantenute per un tempo molto lungo (migliaia di anni) e i cristalli hanno potuto svilupparsi sino a queste dimensioni inusitate. Infine, in tempi molto recenti la cavità è stata probabilmente svuotata accidentalmente in maniera naturale a seguito dell'abbassamento del livello freatico locale dovuto ai lavori minerari.







#### Wolframati e molibdati

I wolframati costituiscono un gruppo omogeneo con i molibdati, e questo grazie alla grande similitudine esistente tra Wo e Mo.

Sono particolarmente importanti i minerali della serie delle WOLFRAMITI, tutti monoclini prismatici ed isomorfi tra loro. I termini più comuni sono **HUEBNERITE** -**MnWO**<sub>4</sub> e **WOLFRAMITE** [(**Mn**, **Fe**)**WO**<sub>4</sub>] Si tratta degli unici minerali validi per l'estrazione del tungsteno, oltre alla **SCHEELITE** - **CaWO**<sub>4</sub>.

La genesi è pneumatolitica o idrotermale.







Tra i molibdati si può ricordare la **WULFENITE**  $\mathbf{PbMoO}_{4}$ 



### Seleniati, tellurati e cromati

Fra i seleniati e i tellurati si incontrano pochi e rarissimi minerali. Il più importante cromato naturale è la  $\mathbf{CROCOITE\ PbCr_2O_4}$ .



### Fosfati, arseniati e vanadati

Anche se molto numerosi (circa 400), pochi sono i minerali importanti petrologicamente o economicamente. La genesi di questi minerali può essere molto diversa. Un numero relativamente ristretto è dato da composti che possono direttamente cristallizzare in fase ortomagmatica. Più numerosi sono i fosfati di genesi pegmatitica o pneumatolitica-idrotermale; ed infine la maggior parte di questi composti costituisce minerali propri delle zone di alterazione dei giacimenti metalliferi. In particolare, a processi genetici di questo tipo debbono ricondursi praticamente tutti gli arseniati e i vanadati.

Esistono **FOSFATI ANIDRI** come lo **XENOTIMO YPO**<sub>4</sub> e la **MONAZITE** (**Ce, La, Th**)**PO**<sub>4</sub> che può essere utilizzata per l'estrazione delle terre rare.





### Fosfati, arseniati e vanadati con altri anioni

### APATITE Ca<sub>5</sub>(PO<sub>3</sub>)(OH,F,Cl)

Esagonale bipiramidale. Minerale molto importante si presenta come accessorio in quasi tutti i tipi di rocce. In alcune rocce magmatiche (es. carbonatiti, magmatiti alcaline) è particolarmente abbondante e, se in concentrazioni utili, viene sfruttato industrialmente per l'estrazione di REE.

Una genesi particolare è quella organica che dà luogo a rocce definite fosforiti e composte da apatite microcristallina (collofane). Tali rocce sono preziosissime e sfruttate come fertilizzanti. L'idrossiapatite è un composto di notevole importanza in ambito medico e biologico poiché la sua struttura è legata al fosfato basico di calcio, componente principale delle ossa.

Apatite rosa e acquamarina

#### SERIE DELLA PIROMORFITE

Comprende piromorfite, mimetite e **VANADINITE Pb**<sub>5</sub>(**VO**<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**Cl**. Si tratta di minerali di alterazione di giacimenti plumbiferi o anche ferriferi.

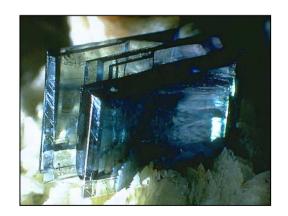


### Fosfati, arseniati e vanadati idrati

#### **SERIE DELLA VIVIANITE**

È una serie di minerali di formula generale  $Me_3^{2+}(XO_4)_2\cdot 8H_2O$  dove  $Me_3^{2+}$  è un bivalente isomorfogeno del Mg ed X può essere P oppure As.

Sono tutti minerali di alterazione di giacimenti metalliferi, ma la vivianite può trovarsi anche inclusa entro argille torbose o comunque ricche di sostanza organica.



# Fosfati, arseniati e vanadati idrati con altri anioni

L'unico minerale di questa sottoclasse che rivesta una certa importanze è il **TURCHESE CuAl**<sub>6</sub>(**PO**<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(**OH**)<sub>8</sub>

