



CATERINA RINAUDO  
ALESSANDRO CROCE

# Appunti per biologi su cristalli e minerali

Metodi non distruttivi  
per la loro identificazione

UNIVERSITÀ

tab edizioni

© 2020 Gruppo editoriale Tab s.r.l.  
viale Manzoni 24/c  
00185 Roma  
[www.tabedizioni.it](http://www.tabedizioni.it)

Prima edizione dicembre 2020  
ISBN 978-88-9295-088-7

È vietata la riproduzione, anche parziale,  
con qualsiasi mezzo effettuata, compresa la  
fotocopia, senza l'autorizzazione dell'editore.  
Tutti i diritti sono riservati.

*ad Antonio, Sophie, Federico e... Diego,  
che ci ha regalato tanta gioia*  
C.R.

*a mia madre e a Milena,  
per il supporto e la pazienza*  
A.C.

# Indice

p. 11 Introduzione

## 13 Capitolo 1

### *Principi di cristallografia*

1.1. Reticolo cristallino, 13

1.2. Celle elementari bidimensionali, 15

1.3. Operazioni di simmetria, 16

1.4. Effetti della combinazione di elementi di simmetria sulla cella elementare, 19

1.5. Reticolo tridimensionale, 20

1.6. Elementi di simmetria tridimensionali, 23

1.7. Reticoli tridimensionali, 28

## 33 Capitolo 2

### *Cristallochimica dei minerali*

2.1. Raggi ionici, 33

2.2. Poliedri di coordinazione, 34

2.3. Regole del Pauling, 37

2.4. Vicarianza, 38

2.5. I silicati, 39

2.6. Nesosilicati, 44

2.7. Inosilicati, 46

2.8. Fillosilicati, 51

2.9. Tectosilicati, 60

2.10. Minerali non silicatici, 68

- 2.11. Scala di durezza, 75  
*Allegato: approfondimenti sull'amianto*, 76
- p. 85 Capitolo 3  
*Spettroscopia micro-Raman*  
3.1. Principi della spettroscopia Raman, 85  
3.2. Strumentazione, 90  
3.3. Vibrazioni reticolari, 92
- 97 Capitolo 4  
*Applicazione della spettroscopia micro-Raman allo studio degli "amianti"*  
4.1. Amianti da anfiboli, 97  
4.2. Amianto da serpentino, 103  
4.3. Minerali fibrosi non definiti dalla normativa "amianto", 106  
4.4. Applicazione della tecnica a particelle adese sulla superficie delle fibre, 110  
4.5. Applicazione a sezioni istologiche, 115  
4.6. Applicazione della spettroscopia micro-Raman all'analisi di fasi minerali cristallizzate nell'ambiente biologico, 117
- 121 Capitolo 5  
*Microscopia elettronica a scansione con annessa microsonda in dispersione di energia*  
5.1. Strumentazione SEM/EDS, 121  
5.2. Interazione tra elettroni e campione, 126  
5.3. Caratteristiche delle emissioni e rivelatori, 127  
5.4. Modalità operative del SEM/EDS, 133  
5.5. Caratterizzazione delle fasi inorganiche tramite VP-SEM/EDS, 134
- 139 Capitolo 6  
*Applicazione della microscopia elettronica a scansione... con annessa microsonda chimica*  
6.1. Immagini SEM e spettri EDS delle fasi pure, 140

6.2. Analisi di sezioni istologiche, 144

6.3. Determinazione della fase minerale in corpuscoli dell'asbesto, 148

p. 153 Capitolo 7

*Vantaggi e svantaggi del SEM/EDS e della spettroscopia micro-Raman*

157 Bibliografia e testi consigliati

163 Indice dei nomi





## Introduzione

Questo non vuole essere un libro di cristallografia o di mineralogia; molti sono i volumi in commercio che affrontano in modo approfondito le caratteristiche dei cristalli e dei minerali, alcuni di essi sono indicati nella bibliografia riportata in fondo al volume. L'intento di queste pagine è quello di offrire agli studenti di Biologia, che nel loro percorso di studi analizzano soprattutto il mondo organico, meno il mondo inorganico, le basi per comprendere le proprietà peculiari dei cristalli/minerali, sperando di risvegliare in essi un interesse che li indirizzi verso approfondimenti, che non avranno difficoltà a reperire nella vasta letteratura. Quindi dopo una esposizione della proprietà di "ordine reticolare" dello stato cristallino, vengono descritte le caratteristiche cristallografiche dei principali minerali, in particolare dei silicati. Questa scelta si basa sulla convinzione che, comprese le regole e i principi che nelle fasi minerali più importanti stanno alla base della costruzione tridimensionale della struttura cristallina per renderla energeticamente stabile, non sarà difficile per lo studente applicare quanto appreso anche quando deve approcciarsi con cristalli/minerali la cui struttura non è descritta nel presente volume. Infatti le relazioni tra i vari poliedri di coordinazione, costituenti la struttura cristallina, si basano su fattori geometrico-chimici, noti i quali non risulta difficile comprendere l'organizzazione tridimensionale della fase cristallina/minerale di interesse. In questo volume particolare attenzione è stata rivolta ai minerali definiti dalla normativa "amianti". Questo non soltanto perché le ricerche degli autori sono state e sono indirizzate verso queste fasi minerali, ma

anche perché hanno costituito, e purtroppo costituiscono ancora, un problema non indifferente per la salute umana. Nonostante molti studi scientifici, la relazione amianti-malattie ad essi correlate non sono ancora completamente identificate e chiarite. Se per alcune gravi patologie del sistema respiratorio, per il cancro alla laringe e per neoplasie ovariche è universalmente accettata una relazione con le fibre di amianto respirate/ingerite, per altre patologie, per esempio neoplasie gastro-enteriche, numerosi studi sono in corso per verificarne un'eventuale relazione. Sapere identificare queste fasi fibrose con certezza è un passo importante per difendere la popolazione in generale, e per evitare di propagare negli anni futuri i problemi sanitari che hanno colpito molte famiglie nel mondo e che in particolare in alcune aree del pianeta, dove gli amianti continuano ad essere lavorati ed utilizzati, colpiscono ancora. Una coscienza civica nasce anche e soprattutto dalla conoscenza e i biologi, chiamati in molte professioni – sanitarie, ambientali, di insegnamento – hanno certamente il compito di conoscere a fondo le caratteristiche di materiali che hanno un impatto così rilevante sulla salute. Per questo motivo nella descrizione delle tecniche ci si è concentrati a fondo sui metodi più performanti per l'identificazione certa delle fasi fibrose, e che non richiedono preventiva preparazione del campione. Due tecniche – SEM (Microscopia Elettronica a Scansione) e spettroscopia micro-Raman – sono secondo noi tecniche idonee. I risultati ottenibili sui minerali “amianti” vengono descritti nel dettaglio, anche con applicazioni su sezioni sottili di tessuti, utili nell'identificazione di queste fasi in tessuti di pazienti affetti da malattie amianto-correlate o da patologie di cui la connessione con gli amianti è in corso di verifica. Il percorso descritto per ottenere la corretta identificazione delle fasi “amianto” naturalmente potrà essere applicato al riconoscimento e caratterizzazione di altre fasi cristalline, che ogni studentessa/studente vorrà o dovrà individuare.

Ci auguriamo di aver offerto ai biologi uno strumento utile nella loro preparazione professionale, ma che abbia anche trasmesso conoscenza di strumenti e metodi per affrontare problemi che potrebbero trovarsi a dover risolvere durante la loro vita lavorativa.

## Capitolo 1

# Principi di cristallografia

### 1.1. Reticolo cristallino

Volendo fornire una definizione di “cristallo” si può affermare che essi sono caratterizzati da una “struttura ordinata”. Per approfondire il significato di “ordine cristallino” dobbiamo considerare che i cristalli sono formati da atomi, ioni o molecole. “Ordine” implica che ogni atomo, ione o molecola abbia intorno a sé sempre lo stesso ambiente circostante, ovvero gli stessi atomi, ioni o molecole, disposti alle stesse distanze e agli stessi angoli di legame. Questa situazione può essere sinteticamente espressa: in un cristallo gli atomi, ioni o molecole costituenti sono disposti secondo un “reticolo cristallino”. Un esempio ci permette di capire che cosa si intende per “reticolo cristallino”: il salgemma o cloruro di sodio, il normale sale da cucina, mineralogicamente chiamato “halite”, figura 1.1, si forma per processi di evaporazione in ambienti lacustri.

Da un punto di vista chimico esso è composto da ioni sodio ( $\text{Na}^+$ ) e da ioni cloro ( $\text{Cl}^-$ ), che non sono posizionati disordinatamente l'uno rispetto all'altro. Infatti se osserviamo attentamente la figura 1.2, che rappresenta schematicamente la struttura cristallina del salgemma, vediamo che tutti i pallini gialli (ioni  $\text{Na}^+$ ) sono circondati da sfere blu (ioni  $\text{Cl}^-$ ) disposte sempre nello stesso modo. Questo significa che se noi colleghiamo tra loro le sei sfere blu ( $\text{Cl}^-$ ) che stabiliscono legami con una sfera gialla, ( $\text{Na}^+$ ), costruiamo un poliedro, detto “poliedro di coordinazione”, che è una bpiramide a base quadrata, figura 1.3.



Figura 1.1.

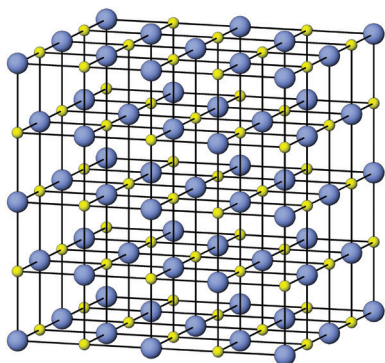


Figura 1.2.

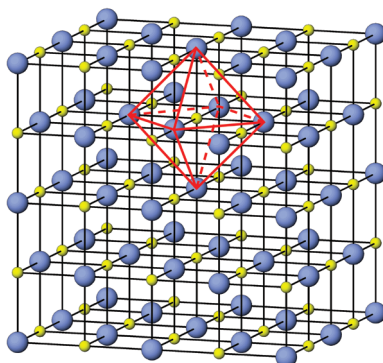


Figura 1.3.

Se considerassimo i legami del  $\text{Na}^+$  con gli ioni  $\text{Cl}^-$ , ogni catione, a sua volta, si legherebbe a sei ioni  $\text{Cl}^-$ , disposti anch'essi ai vertici di una bipiramide a base quadrata.

Questa disposizione reciproca degli atomi costituenti, che si ripete indefinitamente e uguale a se stessa nelle tre direzioni dello spazio, ovvero questa disposizione omogenea degli atomi, ioni o molecole costituenti, definisce un "reticolo cristallino".

La differenza fondamentale tra "stato solido" e "stato cristallino" è quindi collegata con l'ordine reticolare di cui è dotato lo stato cristallino, e che non è presente nello stato solido (solo se è anche cristallino).

La presenza di ordine, quindi di legami ben definiti nelle loro direzioni e angoli, permette di riconoscere in un reticolo cristallino una “maglia” o una “cella elementare” (figura 1.4) che si ripete indefinitamente nello spazio che consideriamo.

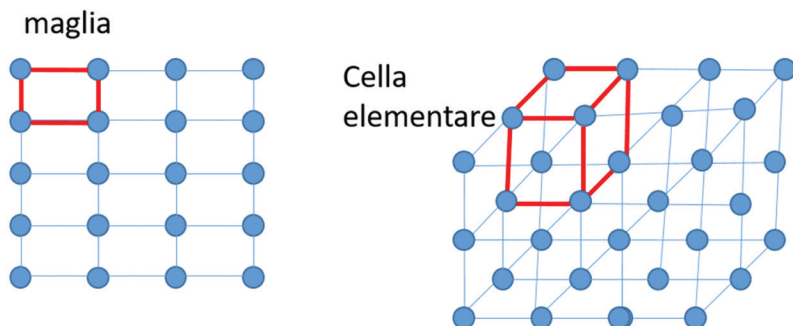


Figura 1.4.

## 1.2. Celle elementari bidimensionali

Dato un reticolo cristallino, bidimensionale per esempio, la maglia elementare sarà definita da due vettori  $\vec{\tau}_1$  e  $\vec{\tau}_2$ , evidentemente non coincidenti, e dall'angolo  $\gamma$  tra i due vettori. Diverse sono le maglie elementari possibili: cambiando direzione dei vettori e l'angolo tra i due vettori, si ottengono diverse maglie elementari. In figura 1.5 sono rappresentate alcune maglie elementari, che possono descrivere il reticolo bidimensionale disegnato.

Le celle A, B, C e D, che differiscono per l'orientazione del vettore  $\vec{\tau}_1$ ,  $\vec{\tau}_2$  e per l'angolo  $\gamma$ , contengono un nodo reticolare (infatti ogni nodo è condiviso da quattro celle adiacenti, quindi se conteggiamo i nodi reticolari di una cella ognuno di essi vale  $\frac{1}{4}$ ). Queste celle hanno “molteplicità” 1. La “molteplicità” è quindi il numero di nodi reticolari contenuti all'interno della maglia o cella elementare. Le celle a molteplicità 1 vengono anche dette “primitive”. Le quattro celle – A, B, C e D – da un punto di vista cristallografico sono equivalenti, tutte primitive; si può quindi indifferentemente

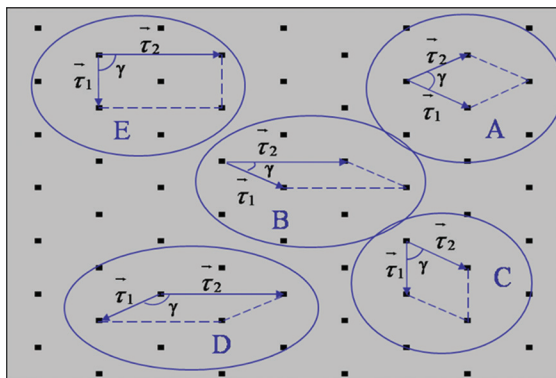


Figura 1.5.

scegliere la cella A, B, C o D per descrivere il reticolo disegnato. Scelta una cella elementare, tutto il reticolo sarà descritto dalla maglia individuata.

La cella E è caratterizzata invece dal contenere due nodi reticolari (uno quello che delimita la cella, uno centrale) e quindi viene detta cella “doppia” o a “molteplicità 2”.

### 1.3. Operazioni di simmetria

In un reticolo cristallino dobbiamo inoltre definire delle “operazioni di simmetria”, che sono quelle operazioni che portano in coincidenza nodi reticolari, atomi o ioni o molecole (questi saranno nel proseguo indicati come “oggetto”) costituenti. Le operazioni di simmetria più semplici sono i vettori, che definiscono la cella elementare. Infatti essi trasportano nel piano i nodi reticolari e il loro ambiente circostante, figura 1.6.  $\vec{\tau}_1$  e  $\vec{\tau}_2$  sono quindi opera-

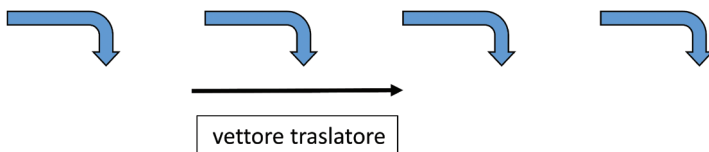


Figura 1.6.

zioni di simmetria di “traslazione” in quanto generano oggetti sovrapponibili per semplice spostamento: gli oggetti vengono detti “congruenti”.

Esistono poi delle operazioni di simmetria di tipo rotazionale. L'azione di questi operatori consiste nel far ruotare di un angolo definito,  $\alpha$ , gli oggetti intorno all'operatore di simmetria, figura 1.7.

Gli angoli di rotazione,  $\alpha$ , per essere compatibili con la definizione di reticolo cristallino sopra indicata, ovvero che tutti gli atomi, ioni o molecole abbiano lo stesso ambiente circostante, non possono avere qualunque valore. Essi possono avere solo valori di  $360^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $60^\circ$ , che corrispondono, come mostra la figura 1.8, a:

- ordine di rotazione di ordine 1 (detto anche identità, ovvero fa ruotare l'oggetto di  $360^\circ$  riportandolo in se stesso);
- ordine 2 (simbolo  $\bullet$ ), che genera 2 oggetti ruotati l'uno rispetto all'altro di  $180^\circ$ , figura 1.8a;
- ordine 3 (simbolo  $\blacktriangle$ ), che genera 3 oggetti ruotati l'uno rispetto all'altro di  $120^\circ$ , figura 1.8b;
- ordine 4 (simbolo  $\blacksquare$ ), che genera 4 oggetti ruotati l'uno rispetto all'altro di  $90^\circ$ , figura 1.8c;
- ordine 6 (simbolo  $\blacklozenge$ ), che genera rispettivamente 6 oggetti ruotati l'uno rispetto all'altro di  $60^\circ$ , figura 1.8d.

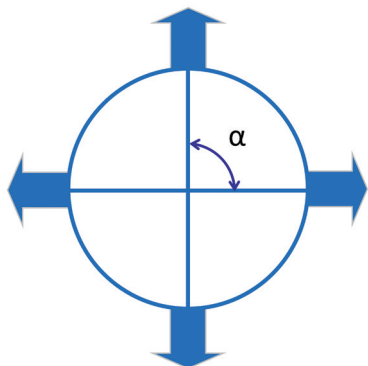


Figura 1.7.

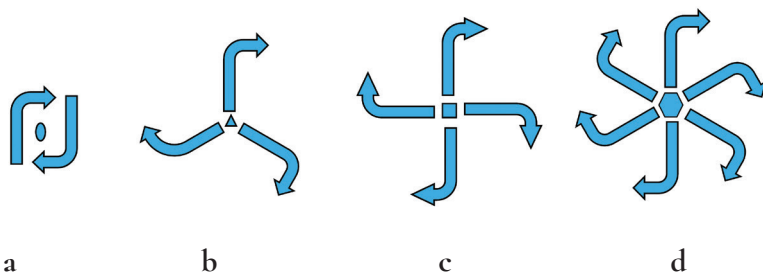


Figura 1.8.

Tutti gli oggetti generati dalle rotazioni sono oggetti “congruenti”. Da notare che la rotazione di ordine 5 è incompatibile con il reticolo cristallino.

Esistono poi elementi di simmetria di tipo riflessivo, che generano oggetti che non possono essere sovrapposti per semplice traslazione o rotazione: essi necessitano di un’azione di riflessione, figura 1.9. In questo caso l’elemento di simmetria viene indicato come “m” – dall’inglese *mirror* – in quanto la sua azione è assimilabile all’azione di uno specchio, e gli oggetti che si generano vengono detti “enantiomorfi”.

Naturalmente i vettori traslatori, che in un reticolo cristallino sono sempre operativi, trasporteranno gli oggetti generati dalla linea m, parallelamente ad essa e a distanze regolari, figura 1.10.

Esistono poi operazioni di simmetria che combinano gli elementi di simmetria descritti, ovvero combinano gli elementi di simmetria traslazionali, i vettori traslatori, con le riflessioni. In questi casi bisogna considerare che per obbedire alla definizione di reticolo cristallino, le ulteriori traslazioni non possono avere valori qualunque ma tali da non distruggere il reticolo stesso. Un esempio viene riportato in figura 1.11, che rappresenta la combinazione del vettore  $\vec{\tau}$  con una linea “m”: in realtà gli oggetti sono riflessi e quindi traslati di  $\vec{\tau}/2$ . L’operazione di simmetria descritta viene indicata con “g” – *glide* in inglese. Sugli oggetti generati dalla linea “g” agiscono comunque sempre i vettori traslatori, che generano oggetti a distanze regolari. La linea “g”, graficamente, viene indicata in cristallografia con una linea tratteggiata.





Figura 1.9.



Figura 1.10.



Figura 1.11.

Mentre i vettori traslatori  $\vec{\tau}_1$  e  $\vec{\tau}_2$  in un reticolo cristallino sono sempre presenti, e sono condizione indispensabile all'esistenza del reticolo, le operazioni di simmetria rotazionali o riflesse non sono indispensabili. La loro presenza, o assenza, determinerà le caratteristiche della struttura cristallina.

È necessario sottolineare che i vettori traslatori agiscono non solo sugli atomi, ioni o molecole ma anche su tutti gli elementi di simmetria presenti, trasportandoli nello spazio considerato.

#### 1.4. Effetti della combinazione di elementi di simmetria sulla cella elementare

Ritornando ora alla definizione di cella elementare, è chiaro che quanto definito in figura 1.5 deve essere ora integrato considerando la presenza o no degli elementi di simmetria descritti. Infatti in un sistema bidimensionale:

- la presenza di un elemento rotazionale di ordine 4 imporrà  $\vec{\tau}_1 = \vec{\tau}_2$  e un angolo  $\gamma = 90^\circ$ , quindi una cella elementare quadrata, "a" in figura 1.12;
- la presenza di un elemento rotazionale di ordine 3 o 6 imporrà  $\vec{\tau}_1 = \vec{\tau}_2$  e un angolo  $\gamma = 120^\circ$ , "b" in figura 1.12;

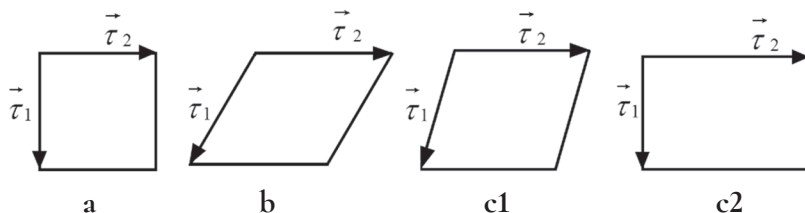


Figura 1.12.

- la presenza di un elemento rotazionale di ordine 2 permetterà di scegliere una cella con  $\vec{\tau}_1 \neq \vec{\tau}_2$  e un angolo  $\gamma \neq 90^\circ$  – cella obliqua – o una cella con  $\vec{\tau}_1 \neq \vec{\tau}_2$  e un angolo  $\gamma = 90^\circ$  – cella rettangolare, “c<sub>1</sub>” e “c<sub>2</sub>” in figura 1.12.

## 1.5. Reticolo tridimensionale

Considerando ora un reticolo nello spazio tridimensionale, esso sarà definito da tre vettori, non complanari,  $\vec{\tau}_1$ ,  $\vec{\tau}_2$  e  $\vec{\tau}_3$  e dai relativi angoli  $\alpha = \vec{\tau}_2 \wedge \vec{\tau}_3$ ,  $\beta = \vec{\tau}_1 \wedge \vec{\tau}_3$  e  $\gamma = \vec{\tau}_1 \wedge \vec{\tau}_2$ . I moduli dei vettori  $\vec{\tau}_1$ ,  $\vec{\tau}_2$  e  $\vec{\tau}_3$  vengono normalmente indicati con  $a_0$ ,  $b_0$  e  $c_0$  e con gli angoli  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  definiscono le “costanti reticolari”, figura 1.13 e 1.14.

Si potrà quindi definire una cella elementare, che si ripeterà parallelamente a se stessa nello spazio tridimensionale, cfr. figura 1.4.

In un reticolo tridimensionale ogni punto del reticolo è generato dall'applicazione, da un'origine arbitrariamente fissata, di un vettore  $\vec{T} = u\vec{\tau}_1 + v\vec{\tau}_2 + w\vec{\tau}_3$ , dove  $u, v, w$  sono numeri interi, 0 compreso. I vettori  $\vec{T}$  definiscono anche dei filari cristallografici, ovvero “direzioni cristallografiche” lungo cui i nodi reticolari sono equidistanti. In cristallografia le direzioni cristallografiche vengono indicate tra parentesi quadre. Ad esempio la direzione cristallografica [110] definisce un filare in cui  $u = 1$ ,  $v = 1$  e  $w = 0$  e quindi giace nel piano del foglio. Nella figura 1.15 vengono disegnate la direzione [210] dove  $\vec{T} = 2\vec{\tau}_1 + 1\vec{\tau}_2 + 0\vec{\tau}_3$  e la direzione cristallografica [3 $\bar{1}$ 0] dove  $\vec{T} = 3\vec{\tau}_1 - 1\vec{\tau}_2 + 0\vec{\tau}_3$ . In entrambi i casi  $\vec{\tau}_3$  è perpendicolare al piano del disegno e l'angolo tra  $\vec{\tau}_1$  e  $\vec{\tau}_2$  è di  $90^\circ$ .