

Cap. III: Analisi minero-petrografiche dei materiali

Nella fase iniziale del mio lavoro, ho ritenuto di dover approfondire la conoscenza dei materiali lapidei in opera, attraverso la caratterizzazione minero-petrografica, al fine di definirne lo stato di conservazione, le cause di deterioramento ed avere indicazioni circa l'area di provenienza dei materiali utilizzati⁴⁶.

Campionamento e preparazione dei campioni

Il campionamento è stato effettuato in modo da ridurre al minimo l'invasività nello studio del Tempietto, sfruttando le morfologie di degrado dei materiali o parti già staccate del pavimento. Sono state asportate le sfoglie del basamento in calcarenite e una scaglia della parte basamentale della colonna. Nel complesso sono stati prelevati sei campioni litici rappresentativi di tutti i litotipi del Tempietto.

Campione	Punto di campionamento	Tipo	Tecniche diagnostiche	
			Microscopia ottica	Diffrazione di raggi x
G1	Statua	Marmo	x	x
G2	Basamento colonna	Calcarenite	x	x
G3	Basamento statua	Marmo	x	x
G4	Plinto	Marmo	x	x
G5	Colonna	Calcirudite	x	x
G6	Pavimento & muro	Calcarenite	x	x
G6a	Pavimento & muro	Calcarenite		x

Tabella 1. Analisi effettuate sui campioni lapidei.

Dai campioni sono state effettuate sezioni sottili dello spessore di circa 30 μm (0.03 mm) per l'osservazione minero-petrografica in microscopia ottica (OM), abraderando i campioni fino a raggiungere una lamina sottilissima, poi incollata su un vetrino.

Un'aliquota di alcuni grammi è stata polverizzata a mano in un mortaio di agata ed utilizzata per l'analisi in diffrazione (XRD). Per il campione G6 sono state effettuate due tipologie di preparati, in quanto presentava porzioni di natura argillosa (*clay chips*) che sono state separate manualmente e sottoposte ad analisi XRD. Tutti i campioni, raggiunta la consistenza talcosa, sono stati posizionati in un portacampione con il metodo del "caricamento dall'alto", pressando la polvere con un vetrino planare (Random Powder). Il campione G6a è stato orientato, amalgamando la polvere con acqua distillata, spalmando la pasta con una spatolina metallica direttamente sul vetrino porta-campione.

⁴⁶ Ringrazio i geologi Francesco Cavalcante, Claudia Belviso e Antonio Lettino del CNR di Tito Scalo per la collaborazione e l'aiuto nelle analisi e il professor Joannes Pignatti della Sapienza per le indicazioni sull'analisi paleontologica.

Microscopia ottica

Il microscopio ottico sfrutta le radiazioni visibili, con lunghezza d'onda compresa tra 380 e 780 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) per osservare sezioni sottili posizionate sul tavolino portaoggetti e fornirne immagini ingrandite. Due sistemi di lenti contribuiscono a creare l'ingrandimento: l'obbiettivo, che crea un'immagine reale del campione ingrandita di 50 volte e l'oculare che ingrandisce l'immagine fornita dall'obbiettivo di 10 volte. L'ingrandimento totale risulterà dal prodotto dei due ingrandimenti, pari quindi a 500x. A 30 μm di spessore (spessore della sezione sottile) quasi tutti i minerali risultano trasparenti, se vengono osservati con una luce trasmessa attraverso il campione. Solo ossidi e solfuri di ferro sono opachi in luce trasmessa e per la loro identificazione possono essere utili osservazioni in luce riflessa su sezioni lucide⁴⁷.

La luce visibile naturale è un'onda elettromagnetica che vibra in tutti i piani trasversali alla sua direzione di propagazione; non può essere usata per determinazioni mineralogiche perché colpirebbe il campione in moltissime differenti posizioni, rendendone impossibile un'analisi. Per determinare le proprietà ottiche dei minerali bisogna usare una luce polarizzata, che vibri in un solo piano: per questo motivo si fa ricorso a dispositivi atti a imporre alla luce un unico piano di vibrazione, detti appunto polarizzatori.

Con l'ausilio del microscopio polarizzatore si possono determinare le caratteristiche morfologiche dei campioni: osservando la sezione sottile con il solo polarizzatore, si ottengono informazioni sull'abito dei cristalli, sulla loro dimensione, sui contorni, sul colore, sulla tessitura, sui piani di sfaldatura o sulle fratture eventualmente presenti e sulle inclusioni.

Altre discriminazioni importanti si possono ottenere osservando il campione a nicols incrociati, cioè interponendo sul cammino della radiazione uscente dal campione, un secondo polarizzatore ortogonale al primo. A nicols incrociati, oltre ad osservare i piani di geminazione⁴⁸, possiamo distinguere i cristalli monometrici da quelli dimetrici e trimetrici osservando l'estinzione. I cristalli monometrici sono otticamente isotropi, cioè la velocità di propagazione della luce è uniforme in tutte le direzioni: il cristallo apparirà sempre nero, dato che la luce dopo aver attraversato il campione, prosegue vibrando sempre nello stesso piano di vibrazione, imposto dal polarizzatore, ed è impossibilitata ad attraversare l'analizzatore che per costruzione è ortogonale al piano di vibrazione del polarizzatore. Invece, osservando un minerale anisotropo a nicols incrociati, otterremo l'immagine di un cristallo multicolore: ciò accade perché nei minerali otticamente anisotropi, il raggio incidente sul cristallo si sdoppia in 2 raggi rifratti di uguale intensità luminosa, polarizzati linearmente in piani tra loro ortogonali e che si propagano con diversa velocità nelle diverse direzioni⁴⁹. L'onda con indice di rifrazione⁵⁰ più piccolo è la più veloce e attraversa il cristallo prima dell'onda con indice di rifrazione più grande: all'uscita dal cristallo le due onde diffratte interferiranno e daranno origine a un'altra onda polarizzata che non sarà estinta dal secondo polarizzatore (analizzatore), poiché il materiale anisotropo riesce a ruotare il piano di oscillazione della luce polarizzata incidente.

⁴⁷ Lazzarini, 2004, p. 36.

⁴⁸ I geminati sono concrescimenti di due o più cristalli della stessa specie, che si accrescono insieme secondo leggi definite e caratteristiche per ogni specie cristallina.

⁴⁹ Aquafredda e Fiore, 1995, p. 9.

⁵⁰ L'indice di rifrazione è il rapporto tra la velocità di propagazione dell'onda nei due mezzi. La velocità di propagazione dell'onda varia passando da un mezzo all'altro, in Klein Kornelis, 2004, p. 277.

L'analizzatore obbliga la luce a vibrare su di un piano che per costruzione è ortogonale al piano del primo polarizzatore; le onde che passano attraverso l'analizzatore, rappresentano le componenti dei raggi lento e veloce, parallele all'analizzatore stesso. Ruotando il piatto del microscopio queste due componenti cambiano intensità e la loro somma vettoriale varia fino ad annullarsi. La luce trasmessa assumerà ogni 90 ° la massima intensità luminosa e apparirà nera ogni 45 °. Quest'alternanza dipende dall'angolo che le direzioni di vibrazione della lamina formano con la direzione dell'analizzatore⁵¹. Quando le direzioni di vibrazione della lamina coincidono con la direzione dell'analizzatore (nicol) si ha estinzione. La luce bianca incidente dopo aver attraversato un minerale birifrangente posto tra due polarizzatori, viene in parte assorbita e in parte trasmessa con un colore complementare a quello assorbito selettivamente dal campione.

I colori assunti dal minerale osservato a nicols incrociati, prendono il nome di colori di interferenza, che sono tanto più accesi o "elevati" quanto più è alta la differenza di velocità delle 2 onde.

Diffrazione a raggi X

La diffrazione a raggi X è una tecnica di analisi che consente di caratterizzare qualitativamente e quantitativamente le specie cristalline che compongono la roccia. L'interferenza tra i raggi X e l'ordinamento cristallino si riflette attraverso emissione di nuove radiazioni X che vengono rilevate ed utilizzate per diagnosticare e quantificare le fasi presenti in un campione di polveri.

Un fascio di raggi X, con lunghezza d'onda (λ) dell'ordine dell'Å, permette di diagnosticare minerali, i quali hanno una distribuzione interatomica dello stesso ordine di grandezza.

La distribuzione degli atomi all'interno di un determinato minerale risulta ordinata e costituisce una struttura cristallina, che può essere rappresentata da un reticolo di punti aventi la stessa densità elettronica (punti reticolari). Tali punti sono contenuti da diverse serie di piani paralleli (piani reticolari) a cui corrisponde una determinata distanza interplanare. Tale equidistanza (d) è misurabile nell'ordine degli Armstrong.

La diffrazione a raggi X permette di definire la distanza tra piani reticolari e quindi le strutture cristalline dei minerali.

La tecnica di diffrazione di raggi X su polveri, si basa sull'equazione di Bragg⁵²: la radiazione X incide su un piano del reticolo cristallino di indici (hkl), con un angolo θ . Per le leggi dell'ottica geometrica, per ogni raggio incidente sarà generato un corrispondente raggio riflesso, anch'esso inclinato di un angolo θ , rispetto al piano _(hkl).

Bragg considerò equivalenti il raggio X riflesso e il raggio X diffratto da parte di un piano reticolare. Così mettendo in relazione la lunghezza d'onda della radiazione incidente con il percorso interno al cristallo e il suo angolo di incidenza si ha un'interferenza costruttiva nel caso in cui la differenza di cammino tra fascio incidente e fascio riflesso è pari a un numero intero (n) di lunghezze d'onda. La differenza di cammino è funzione dell'equidistanza tra due piani riflettenti successivi (d) e degli angoli di incidenza e di riflessione θ .

L'equazione di Bragg risulta così formulata:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

⁵¹ Aquafredda e Fiore, 1995, p. 9.

⁵² La relazione di Bragg si basa sulle condizioni di interferenza costruttiva studiate da Laue nel 1912: due raggi X emessi dal campione come onde sferiche, interferiranno positivamente, provocando aumento d'intensità, solo sotto particolari angoli che dipendono dal cammino compiuto da ciascuna onda sferica.

n è un numero intero rappresentativo dell'ordine della riflessione.

λ è la lunghezza d'onda del fascio di raggi X

d è la distanza interplanare. E' l'incognita dell'equazione.

θ è l'angolo compreso tra il raggio incidente e il piano reticolare di indici (hkl)

(hkl) sono gli indici di Laue indicativi del piano reticolare considerato tra tutti i fasci di piani paralleli possibili.

I raggi X riflessi da parte di piani paralleli e equidistanti sono solo quelli che rispettano l'equazione di Bragg; questi vengono convogliati su un rivelatore (nel nostro caso a scintillazione) che ruota di un angolo θ .

Il segnale del raggio riflesso è trasformato in un picco del diffrattogramma, che si può considerare come un diagramma binario: sulle ascisse è indicato il valore della doppia inclinazione del rivelatore (2θ), sulle ordinate c'è l'intensità del raggio diffratto. Ogni picco ha il suo massimo in corrispondenza del valore di 2θ a cui s'è verificata la diffrazione. Così associamo ad ogni picco l'effetto di diffrazione caratteristico di ogni minerale e perseguiamo il riconoscimento della cella elementare consultando dei tabulati normalizzati.

Le analisi per diffrazione di raggi X, sono state effettuate presso il Laboratorio di Geochimica e Mineralogia ambientale dell'Istituto di Metodologie per l'analisi ambientale – CNR di Tito Scalo (Potenza), con il diffrattometro Rigaku D/MAX-2200/PC con geometria Bragg-Brentano, corredato di tubo di rame ($\text{CuK}\alpha_{1,2} = 1.54184 \text{ \AA}$), spinner, monocromatore a cristallo curvo di grafite e detector a scintillazione; con l'aiuto della Dottoressa Claudia Belviso.

Le analisi sulle polveri random sono state effettuate nell'intervallo di scansione 2θ da 2° - 70° . Nell'analisi del campione orientato G6a, le condizioni di ripresa sono state ristrette all'intervallo di valori compreso tra 2° e $28^\circ 2\theta$, in quanto la ricerca era mirata al riconoscimento dei minerali argillosi che diffrangono in quest'intervallo di valori. Nei minerali argillosi, le differenze strutturali maggiormente utili all'identificazione si osservano lungo le direzioni ortogonali ai riflessi 001 (basali). L'esame dei riflessi basali è facilitato dall'uso di preparati orientati che esaltano notevolmente l'intensità di questi riflessi⁵³. Alcuni minerali argillosi si sovrappongono nella risposta diffrattometrica e il picco di diffrazione risulta esteso, a causa del fatto che le distanze interplanari sono molto simili. Per discriminare le diverse fasi cristalline e ottenere picchi associabili a ogni minerale, si è proceduto a modificare la struttura cristallina dei minerali contenuti nel campione spalmato in modo da distinguere le fasi interstratificate, tramite due processi:

1) Glicolazione: esposizione ai vapori di una sostanza polare, il glicole etilenico, per far espandere la struttura TOT delle smectiti (nella stufa a 60° per 12 ore): questo trattamento aumenta la distanza interplanare basale e varia la risposta della riflessione.

2) Riscaldamento a 375° per 2 ore: il campione perde le molecole d'acqua interstrato e la sostanza organica (aggiunta per glicolazione). Si assiste al collasso della struttura della smectite e riusciamo a distinguere l'illite, che non subisce mai variazioni strutturali⁵⁴.

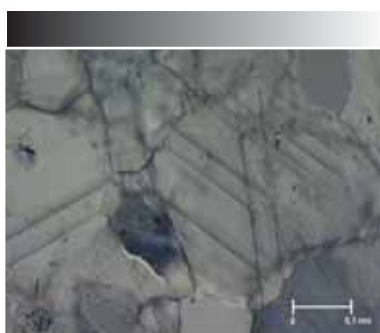
⁵³ Cavalcante e Belviso, 2005, p.39

⁵⁴ Cavalcante e Belviso, 2005, pp.45-46.

Risultati delle analisi

Campione	Calcite	Dolomite	Feldspati	Fillosilicati	Miche	Quarzo	Ossalato di Calcio	Porosità aperta
G1	xxxxx		x		x			
G2	xxxxx				x			
G3	xxxxx	xx						
G4	xxxxx			x		x		Micropori
G5	xxxxx					x		Micropori
G6	xxxxx			x		x		Micropori
G6a	xxxxx			xxxxx				

Tabella 2. Risultati in forma schematica.

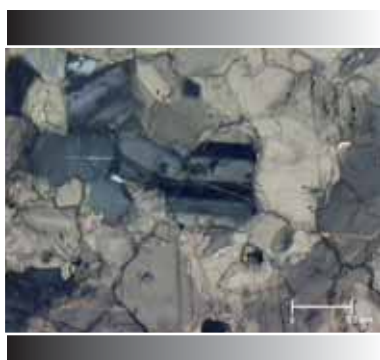


Marmo della statua(campione G1)

Macroscopicamente, il marmo si presenta di colore dal bianco al rosa con venature grigie che tagliano la statua in verticale e che sembrano ordinate, in accordo con la genesi metamorfica della roccia.

Dall'esame XRD, il campione G1 risulta costituito quasi esclusivamente da calcite con piccole quantità di feldspati e miche.

Figura 1. Campione G1 in sezione sottile osservata al solo polarizzatore.



In O.M, al microscopio polarizzatore, la roccia presenta tessitura granoblastica eteroblastica, con cristalli granulari di dimensioni diverse. La dimensione media dei cristalli è di 0,4 mm, la dimensione massima arriva fino a 1 mm. I cristalli di calcite mostrano la sfaldatura romboedrica. I contatti tra cristalli sono compenetrati e irregolari: tipica indicazione di dissoluzione.

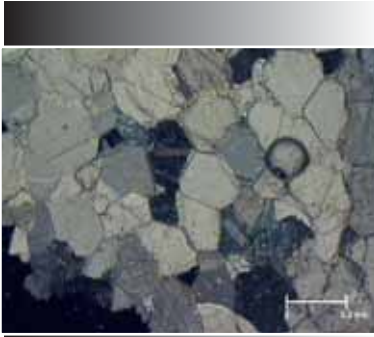
Figura 2. Campione G1 in sezione sottile, osservato a nicols incrociati.

I cristalli di calcite sono spesso geminati e caratterizzati da inclusioni di ossidi e idrossidi di ferro. I bordi dei cristalli di calcite sono marcati da impurezze bruno rossastre, probabilmente di ossidi o argille, non risolvibili al microscopio ottico. Tra i granuli si nota la presenza di cemento carbonatico secondario che ha occluso una leggera porosità iniziale.

Marmo del basamento della statua (campione G3)

Il primo basamento della statua macroscopicamente si presenta in marmo bianco, fittamente venato da striature grigie disordinate che si intersecano tra loro.

In XRD oltre alla calcite si apprezzano tracce di miche.



In O.M, al microscopio polarizzatore la roccia presenta tessitura omeoblastica, con cristalli di calcite omogenei di dimensioni medie di 0,3/0,4 mm e struttura saccaroide. Lungo i bordi tra i cristalli si distingue il cemento secondario che ha occluso la porosità. Non si rilevano altre fasi oltre alla calcite. I cristalli hanno forma spigolosa e costituiscono una struttura pavimentosa in cui si distinguono i contatti tripli tra i granuli, detta struttura saccaroide.

Figura 3. Campione G3 in sezione sottile osservato a Nicols incrociati.

Marmo del plinto (campione G4)



Figura 4. Punto di campionamento.

Macroscopicamente il marmo è bianchissimo con leggerissime venature grigie.

In XRD risulta costituito da calcite e piccole quantità di dolomite.

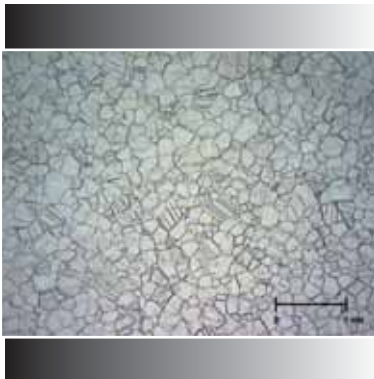


Figura 5. Campione G4 in sezione sottile, osservato a Nicols paralleli.

In O.M, al microscopio polarizzatore il campione si presenta pulitissimo, senza nessuna traccia di impurezze nei bordi. I cristalli hanno dimensione uniforme di 0,3 mm in media. La tessitura è omeoblastica poligonale, con grani ben assortiti di calcite. La roccia è pervasa da cemento secondario che ha occluso la porosità iniziale. La struttura è compatta.

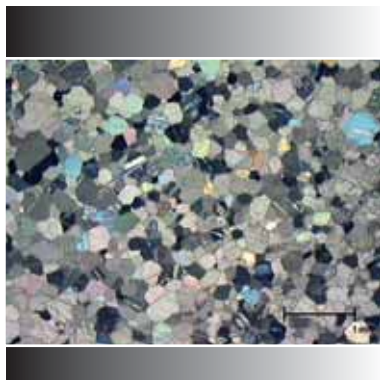


Figura 6. Campione G4 in sezione sottile, osservato a Nicols incrociati.

Calcarenite del piedistallo della colonna (campione G2)



Figura 7. Macrofotografia del punto di campionamento.

Macroscopicamente i grani che compongono la roccia, di colore scuro, sono distinguibili nonostante siano molto piccoli, di dimensioni sabbiose. Si distinguono grandi cristalli di calcite spatica che fa da cemento ai granuli allochimici.

Dall'esame in XRD risulta essere ricco in calcite, e presenta anche quarzo e piccole quantità di fillosilicati.

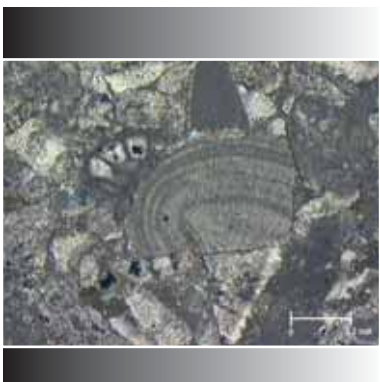


Figura 8. Campione G2 in sezione sottile, osservato a Nicols incrociati.

In O.M, al microscopio polarizzatore la roccia risulta essere costituita da una grande varietà di grani allochimici di dimensioni fino a 1 mm, ma la taglia è prevalentemente arenitica (< 2 mm). Tra questi elementi carbonatici dalle forme irregolari, si distinguono frammenti di ooliti (granuli sferici di calcite, con struttura concentrica e radiale, che si accrescono omogeneamente sotto un controllo batterico), peloidi (granuli privi di struttura), foraminiferi bentonici (cuneoline, miliolidi) e organismi planktonici del Cretaceo (globotruncanidae). L'analisi paleontologica dei fossili guida, ha permesso di datare la roccia al Cretaceo superiore.

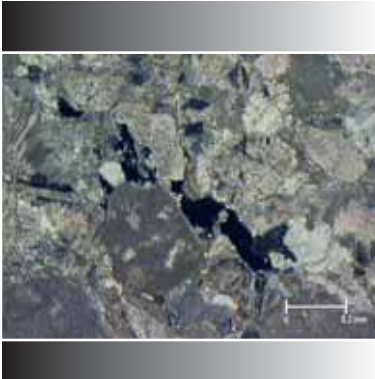


Figura 9. Campione G2 in sezione sottile a Nicols incrociati: porosità residua.

I granuli costituiscono lo scheletro della roccia e sono tutti a contatto tra loro, negli spazi intergranulo c'è cemento sparitico pulito e incolore, tuttavia sussiste una debole porosità aperta.

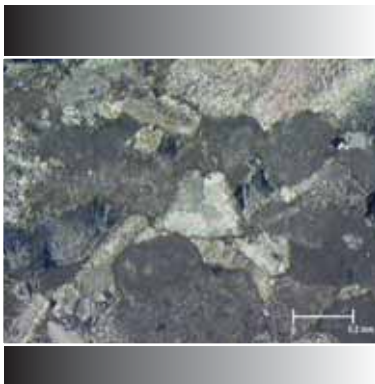


Figura 10. Campione G2 in sezione sottile a Nicols incrociati: cemento carbonatico.

Nel campione c'è poca matrice micritica, quindi è possibile che esistano numerosi micropori non riempiti, non risolvibili al microscopio ottico. La pasta di fondo è costituita da numerose rudiste frammentate.

Dall'esame degli elementi costituenti, la roccia può classificarsi come Calcarenite di tipo Packstone.

Breccia delle colonne (campione G5)



Figura 11. Macrofotografia della breccia: è stata campionata una scaglia alla base della terza colonna.

Macroscopicamente si distinguono clasti calcarei angolosi di dimensioni fino a 10 cm, immersi in una matrice di terra rossa. La struttura è fango sostenuta. Gli spigoli vivi dei clasti indicano che la roccia nel suo ambiente di formazione ha subito delle rotture, ma i grossi frammenti non sono stati trasportati lontano. Non risulta essere una roccia matura dal punto di vista tessiturale e composizionale: la matrice è la componente più debole.

In XRD presenta molta calcite, quarzo e piccolissime quantità di ossidi di ferro (determinanti del colore rosa della pietra).

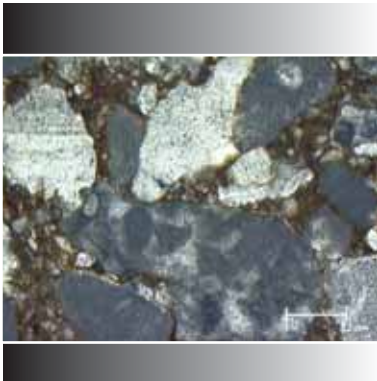


Figura 12. Campione G5 in sezione sottile osservato a Nicols Paralleli.

In O.M, al microscopio polarizzatore, si distingue una grande varietà di granuli carbonatici di taglia prevalentemente ruditica (> 2 mm), immersi in una matrice carbonatica e/o silicatica difficilmente risolvibile al microscopio. La matrice risulta alterata, ossidata, di colore marroncino bruno al solo polarizzatore. Nella foto si distingue un granulo aggregato di peloidi.

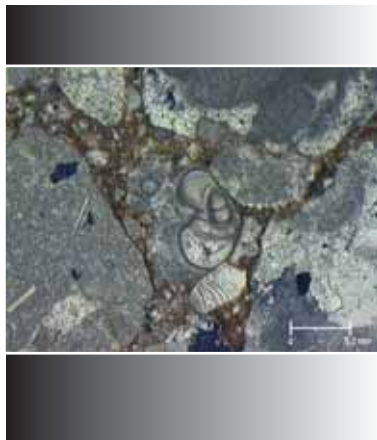


Figura 13. Campione G5 in sezione sottile a Nicols incrociati: granuli allochimici ematrice ossidata.

L'aspetto tessiturale mostra una discreta macroporosità per la presenza di spazi intergranulo non riempiti da matrice. La frazione scheletrica si compone di granuli aggregati dalle forme irregolari e dimensioni fino a 3.5 mm costituiti da peloidi, litoclasti spesso completamente micritici e frammenti algali. L'analisi paleontologica dei fossili guida, ha permesso di datare la roccia al Cretaceo superiore.

La roccia in base agli elementi che contiene può classificarsi come calcirudite di tipo packstone (Classificazione di Dunham).

Calcarenite del muro e della pavimentazione (campione G6)



Figura 14. Pavimentazione ai piedi dell'altare: il campione era un pezzo già staccato.

Macroscopicamente il litotipo prelevato dal muro perimetrale, sembra essere lo stesso materiale usato per la pavimentazione interna, per i gradini e per le colonne interne.

In XRD oltre alla calcite è ben evidente la presenza di quarzo e minerali argillosi.

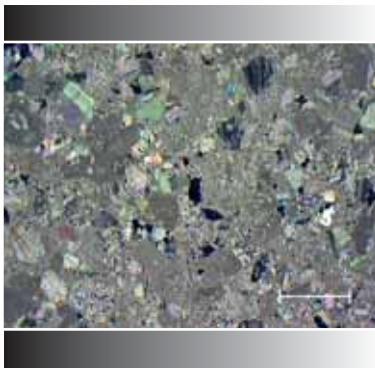


Figura 15. Campione G6 in sezione sottile, osservato a Nicols incrociati.

Dall'osservazione al microscopio polarizzatore la tessitura del campione risulta data dall'insieme di granuli a contatto immersi in un cemento carbonatico secondario; la macroporosità è bassa, ma essendo scarsa la presenza di matrice è possibile che ci siano micropori non riempiti.

Lo scheletro si compone di granuli irregolari di dimensione fino a 2 mm, costituiti da granuli aggregati (contenenti frammenti di rocce erose), frammenti di bioclasti e frammenti di calcari micritici fossiliferi. La roccia in base agli elementi che la costituiscono, può considerarsi come calcarenite di tipo grainstone (classificazione di Dunham).

L'analisi paleontologica dei foraminiferi più recenti, presenti nella matrice, ha permesso la datazione della roccia, al Cretaceo superiore terminale (75/65 milioni di anni fa).

Dall'esame dei profili diffrattometrici delle polveri orientate della frazione argillosa della componente pelitica del campione G6, si evince la presenza di minerali argillosi rappresentati da minerali argillosi a strati misti illite/smentite (i/s) sia disordinati che ordinati. I minerali argillosi sono costituiti da due soli elementi strutturali: foglietti tetraedrici e foglietti ottaedrici, con superfici basali molto simili tanto che possono crescere l'uno sull'altro. Le analogie di composizione chimica e di struttura esistenti tra fillosilicati appartenenti a strutture diverse, fanno sì che sia possibile la sovrapposizione di unità strutturalmente differenti: l'intercrescita di minerali porta alla formazione di fillosilicati interstratificati o a strati misti⁵⁵. Seguono agli I/S, in ordine di abbondanza la caolinite, poi l'illite e infine la clorite.

Modalità di impiego e individuazione della provenienza dei materiali utilizzati

Dall'analisi dei fossili e della composizione petrografica di calcareniti e calciruditi si può ipotizzare che provengano dall'Unità Sannitica dell'Appennino Meridionale: una successione sedimentaria di calcari, calcareniti e argille che affiorano diffusamente nel settore settentrionale dell'area di Potenza.

Il riconoscimento dei microfossili in sezione sottile ha permesso di ascrivere le rocce sedimentarie alla Formazione di Toppo Camposanto⁵⁶, la porzione più carbonatica dell'Unità Sannitica, che affiora tra Tito e Picerno.

Alla base dell'intervallo stratigrafico più carbonatico dell'Unità sannitica, datato al

⁵⁵ Cavalcante e Fiore, 2004, p. 101.

⁵⁶ Lo stesso intervallo stratigrafico è stato denominato in tempi diversi e da autori diversi con altri termini quali per esempio "Flysch Rosso" e affiora anche in altri settori dell'Appennino lucano.

Maastrichtiano (Cretaceo terminale), sono presenti breccie carbonatiche.

L'area di provenienza dei materiali sedimentari è da ricercarsi quindi proprio tra Tito e Picerno⁵⁷.

In Basilicata non ci sono affioramenti di marmo, dobbiamo quindi immaginare che siano stati importati, ma nessun dato per ora è esaustivo per determinarne la corretta provenienza.

⁵⁷ Vedi la carta geologica della zona di Potenza al sito: http://www.apat.gov.it/Media/carta_geologica_italia/ta-voletta.asp?foglio=199