

CARLO MARIA GRAMACCIOLI *, WILLIAM L. GRIFFIN **,
GIUSEPPE LIBORIO ***, ANNIBALE MOTTANA ****

UN ALTRO INTERESSANTE MINERALE NELLA MINIERA DI MOLINELLO (GENOVA)

RIASSUNTO. — Un altro minerale manganesefero, che presenta tutte le caratteristiche di una nuova specie, è stato trovato nel giacimento di Molinello (Genova), assieme ai nuovi minerali recentemente scoperti, sotto forma di granuli cristallini bruciacchiati, all'interno di vene quarzose entro una roccia scura costituita da quarzo e braunite. La cella elementare presenta simmetria monoclinica, gruppo spaziale $P2_1/n$, con $a = 6,71$, $b = 28,94$, $c = 7,57$ Å, $\beta = 95,4^\circ$. La risoluzione della struttura cristallina ($R = 0,15$ su 1825 riflessi indipendenti) e l'analisi chimica alla microsonda danno la formula $(Mn_{5,774}Ca_{0,190}Fe_{0,035})|(V_{0,815}As_{0,185})Si_5O_{18}(OH)|$: si tratta cioè di un vanadopentasilicato simile all'arsenotrisilicato di Mn(II) già noto per questo giacimento; le celle elementari e le strutture cristalline di questi due minerali sono infatti molto simili.

ABSTRACT. — Another manganese mineral which seems to be quite new has been observed in the Mn deposit at Molinello (Genova). It occurs together with the new minerals which have already been discovered there, as small brownish grains, within small quartz veins enclosed in a dark matrix mainly consisting of quartz and braunite. The unit cell is monoclinic, space group $P2_1/n$, with $a = 6.71$, $b = 28.94$, $c = 7.57$ Å, $\beta = 95.4^\circ$. From electron microprobe analysis and crystal structure determination ($R = 0.15$ on 1825 independent reflexions) the following chemical formula is deduced: $(Mn_{5.774}Ca_{0.190}Fe_{0.035})|(V_{0.815}As_{0.185})Si_5O_{18}(OH)|$, with a vanadopentasilicate chain fragment consisting of five SiO_4 tetrahedra and one $(V,As)O_4$ tetrahedron joined together, similarly to the arsenotrisilicate which has already been observed and described in the same locality.

Recentemente, nelle miniere di manganese della Liguria sono stati osservati numerosi minerali interessanti, mai sinora noti in Italia, e tra questi almeno un paio di nuove specie (GRAMACCIOLI, GRIFFIN e MOTTANA, 1979, 1980; CORTESOGNO, LUCCHETTI e PENCO, 1979): a questo proposito, soprattutto la miniera di Molinello sembra essere particolarmente favorevole. Infatti, la risoluzione della struttura di una di queste (GRAMACCIOLI, PILATI e LIBORIO, 1979) a cui è stato posto il nome di tiragalloite in onore del collezionista genovese Paolo Tiragallo ⁽¹⁾ ha rivelato l'esistenza

* Istituto di Chimica fisica dell'Università, via Golgi 19, I-20133 Milano. ** Mineralogisk-Geologisk Museum, Sars'gate 1, N Oslo 5. *** Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica, Università di Milano, via Botticelli 23, I-20133 Milano. **** Istituto di Mineralogia, Città Universitaria, I-00185 Roma.

(1) Il nome « tiragalloite » è stato sottoposto per l'approvazione alla Commissione dell'I.M.A. sui nuovi minerali e sui nomi dei minerali.

di una catena non estesa indefinitamente, formata dall'unione di soli quattro tetraedri XO_4 , tre dei quali hanno Si come atomo centrale ed il quarto invece un atomo di arsenico.

Questa particolare struttura, in cui si osservano per la prima volta in natura dei tetraedri AsO_4 non isolati, rivela di per se stessa l'esistenza di eccezionali condizioni chimico-fisiche, quanto mai sfavorevoli all'idrolisi, che si debbono essere verificate per lo meno in alcune parti del giacimento: appunto per questa ragione, si poteva ritenere possibile l'esistenza di altre specie assai rare, e probabilmente nuove.

Durante il lavoro di studio di sezioni sottili per determinare le proprietà ottiche della tiragalloite, avevamo infatti già notato la presenza di un minerale insolito, in granuli cristallini di colore arancio, frammisto alla tiragalloite, che presenta invece un colore giallo molto più chiaro. Al contatto tra questi granuli più chiari e più scuri si hanno contorni netti, e pertanto era difficile ritenere che si trattasse di varietà dello stesso minerale, od anche di due termini isomorfi. Contemporaneamente, uno di noi (W.L.G.), analizzando gli stessi campioni alla microsonda elettronica, notò l'esistenza di un minerale di composizione molto particolare e non corrispondente a quella di nessuna specie nota, contenente vanadio in quantità non trascurabile (7-8 %) e maggiori quantità di silicio della tiragalloite (vedi Tabella 1): questo minerale coincideva proprio con il curioso minerale arancio da noi osservato in sezione sottile.

Data la quantità estremamente piccola di questa sostanza a nostra disposizione, che non permetteva neppure di ricavare un diffrattogramma di polveri, l'unica speranza per procedere nella caratterizzazione del minerale poteva essere l'isolamento di un piccolissimo monocristallo e nella determinazione della struttura. Dopo parecchi tentativi, fu finalmente trovato un frammento monocristallino, dal quale fu possibile ricavare la cella elementare riportata nella tabella 2: questi dati sono stati ottenuti da un diffrattometro Philips a cristallo singolo, mediante un procedimento ai minimi quadrati sulle misure degli angoli θ di Bragg relativi a riflessi di indici sufficientemente alti, usando la radiazione K_α del molibdeno (2). Le estinzioni osservate ($0k0$: $k = 2n + 1$ ed $h0l$: $h + l = 2n + 1$), e la simmetria di Laue ($2/m$) sono in accordo col gruppo spaziale C_{2h}^5 , configurato come $P2/n$.

Dalla Tabella 2, sono evidenti le somiglianze tra la tiragalloite e questa specie vanadifera più scura (3). Infatti, i parametri di cella a , c e β sono quasi uguali, e b nel minerale scuro è quasi esattamente una volta e mezza il corrispondente parametro della tiragalloite.

La struttura cristallina è stata risolta mediante l'interpretazione della sintesi di Patterson tridimensionale e raffinata col metodo dei minimi quadrati: attual-

(2) Si ringrazia sentitamente il Prof. Attilio Immirzi dell'Istituto di Chimica delle Macromolecole del C.N.R., Milano, per aver messo gentilmente a disposizione il diffrattometro a cristallo singolo.

(3) Bruna, se osservata nel campione « a vista ».

mente, l'indice R di disaccordo è del 15 % su 1825 riflessi indipendenti, ed i particolari sulla raccolta dati, risoluzione e raffinamento, con la discussione completa della situazione relativa alle distanze ed agli angoli di legame verranno riportati altrove, dopo avere completato il raffinamento (GRAMACCIOLI, PILATI e LIBORIO, in stampa). Dai dati ormai chiaramente acquisiti risulta evidente in questo minerale l'esistenza di un frammento di catena con ben sei tetraedri, dei quali cinque con

TABELLA 1

Composizione del nuovo minerale, e confronto con la tiragalloite

	<i>Sperimentale</i> (7 determinaz.)	<i>Teorica</i> *	<i>Tiragalloite</i> (teorica)
SiO ₂	38.09	36.29	30.86
MnO	49.94	49.50	47.49
FeO	0.31	0.30	0.16
CaO	1.30	1.29	0.74
As ₂ O ₅	2.11	2.57	17.40
V ₂ O ₅	7.44	8.96	11.01
H ₂ O		1.09	1.54
Totale	99.19	100.00	100.00

* La composizione teorica è stata calcolata sulla base della formula ottenuta dalla struttura cristallina, e dai rapporti Fe/Mn, Ca/Mn ed As/V ottenuti dall'analisi alla microsonda.

TABELLA 2

Parametri di cella del nuovo minerale e confronto con quelli della tiragalloite

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β
Nuovo min.	6.71(1)	28.94(1)	7.57(1)	95.4(1)°
Tiragalloite	6.66(1)	19.92(2)	7.67(1)	95.7(1)°

Entrambi i minerali hanno gruppo spaziale P2₁/n.

Si come atomo centrale, ed uno con il vanadio: in altri termini, si ha unione di un tetraedro (V,As)O₄ ad uno ione pentasilicato Si₅O₁₆¹²⁻, mai finora osservato, che dovrebbe essere una naturale estensione della catena limitata rappresentata finora dai soro- e dai trisilicati. L'analogia con la tiragalloite, in cui appunto si notava l'unione di un gruppo AsO₄ ad uno ione trisilicato Si₃O₁₀⁸⁻ è evidente e si ha pertanto un secondo caso di questo nuovo gruppo di minerali. La formula chimica del termine puro corrispondente a questo minerale è Mn₆[VSi₅O₁₈(OH)], che si può confrontare con quella (Mn₄[AsSi₃O₁₂OH]) della tiragalloite: assumendo i

TABELLA 3

Diagramma di polveri calcolato per il nuovo minerale di Molinello

d	I	hkl	d	I	hkl
7.297	21	011	2.188	43	2.10.0,31 $\bar{1}$,320
4.906	14	140	2.156	18	0.11.2,073,1.12.1
4.783	42	101,060	2.079	14	350,311,22 $\bar{3}$
4.716	22	111	2.065	25	2.10.1,2.11.0
3.745	17	012,002	1.926	13	26 $\bar{3}$,183,2.12. $\bar{1}$
3.647	50	022,071	1.911	17	361,0.13.2
3.512	44	032,170	1.880	26	014,27 $\bar{3}$
3.400	19	11 $\bar{2}$	1.865	40	024,371
3.332	83	12 $\bar{2}$,042,210	1.823	12	253,28 $\bar{3}$,2.13. $\bar{1}$
3.227	54	13 $\bar{2}$	1.746	23	1.16.0,3.10. $\bar{1}$,134
3.181	63	180	1.723	18	1.11.3,33 $\bar{3}$,0.15.2
3.137	91	112,171	1.653	17	1.17.0,1.12.3
3.018	28	240,132,23 $\bar{1}$	1.645	50	3.10. $\bar{2}$,430,382
2.894	99	190,250	1.602	19	1.17.1,45 $\bar{1}$,392
2.822	30	231	1.577	22	3.12.1,323,431
2.772	15	152,251	1.573	24	333,38 $\bar{3}$,42 $\bar{2}$
2.737	68	241,19 $\bar{1}$	1.561	16	1.18.0,343,441
2.632	73	20 $\bar{2}$,162,17 $\bar{2}$	1.523	12	3.13.1,254,1.18.1
2.603	74	270,21 $\bar{2}$	1.504	16	46 $\bar{2}$,3.14. $\bar{1}$,3.11.2
2.526	38	1.10. $\bar{1}$,27 $\bar{1}$,261	1.499	25	264,3.10.3
2.450	100	280,092,033	1.472	15	274,1.11.4,2.10. $\bar{4}$
2.428	59	10 $\bar{3}$,11 $\bar{3}$	1.455	13	3.11. $\bar{3}$,41 $\bar{3}$,1.18. $\bar{2}$
2.317	37	290,232	1.372	13	2.18. $\bar{2}$,47 $\bar{3}$,2.19. $\bar{1}$
2.302	15	0.10.2,053,1.11.1	1.342	12	1.18. $\bar{3}$,1.14.4,3.16. $\bar{2}$
2.217	29	310,1.10. $\bar{2}$	1.274	12	541,1.22. $\bar{1}$

rapporti Fe/Mn, Ca/Mn e V/As ricavati dall'analisi, si ha la seguente formula « teorica », alla quale corrisponde la composizione calcolata e riportata nella seconda colonna della Tabella 2: $(Mn_{5.774}Ca_{0.190}Fe_{0.035})(V_{0.185}As_{0.185})Si_5O_{18}(OH)$ ⁽⁴⁾.

Come si può notare, non si è considerata una parziale sostituzione del (V,As) con silicio, ritenendo sotto questo aspetto una probabile analogia con la tiragalloite: le ragioni per cui questa sostituzione è stata considerata assai improbabile per la tiragalloite sono state già esposte altrove (GRAMACCIOLI, PILATI e LIBORIO, 1979; GRAMACCIOLI, GRIFFIN e MOTTANA, 1980).

Come si è già detto, non si possiede una quantità di materiale sufficiente per eseguire un diagramma di polveri, e lo smontare l'unico cristallino dal quale si è ricavata la struttura dal suo supporto per eseguire un diffrattogramma Gandolfi è stato ritenuto troppo pericoloso, considerata la possibilità di perdere tutto. Per-

(4) Tutti questi dati, ed un possibile nome, medaite, in onore del compianto amatore di minerali Prof. Francesco Meda di Torino, sono stati sottoposti alla Commissione dell'I.M.A. sui nuovi minerali e sui nomi dei minerali.

tanto si è ricostruito il diagramma di polveri dai dati ottenuti dal cristallo singolo, sommando tra loro i riflessi che differiscono per meno di $0,1^\circ$ nell'angolo θ di Bragg, e moltiplicando i valori dell'intensità corretta (F^2) per i fattori di Lorentz-polarizzazione corrispondenti all'ottenimento di diagrammi di polveri: a questo scopo è stato usato un programma di calcolo, elaborato da uno di noi (C.M.G.). Nella Tabella 3 è riportato il diagramma di polveri per il nuovo minerale, ricostruito con questa procedura, assumendo una radiazione CuK_α . Gli indici riportati sono quelli dei tre riflessi più intensi, in ordine di importanza, coincidenti col picco, e la cui intensità superi almeno il 5% del totale relativo al picco stesso: visti i risultati ottenuti mediante lo stesso procedimento per la tiragalloite, che sono perfettamente confrontabili con i « veri » diagrammi a polveri (GRAMACCIOLI, GRIFFIN e MOTTANA, 1979, 1980), e che hanno anzi permesso di rivelare contributi « spuri » dovuti alla presenza di altre specie estranee, si può senz'altro accettare questo diagramma a polveri del minerale in oggetto.

Ringraziamenti. — Gli Autori ringraziano vivamente il Prof. Giuseppe Schiavinato per l'incoraggiamento e l'interesse dimostrato verso il presente lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- CORTESOGNO L., LUCCHETTI G. e PENCO A.M. (1979) - *Le mineralizzazioni a Mn nei diaspri delle ofioliti liguri: mineralogia e genesi.* Rend. Soc. It. Min. e Petr., 35 (1), 151-197.
- GRAMACCIOLI C. M., GRIFFIN W. L. e MOTTANA A. (1979) - *Dati preliminari su un probabile nuovo minerale nella miniera di Molinello (Genova).* Rend. Soc. It. Min. e Petr., 35 (1), 145-149.
- GRAMACCIOLI C. M., GRIFFIN W. L. e MOTTANA A. (1980) - *The new mineral tiragalloite $\text{Mn}_3|\text{As}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}(\text{OH})|$, a first example of arsenatotrisilicate.* Amer. Min., 65 (in stampa).
- GRAMACCIOLI C. M., PILATI T. e LIBORIO G. (1979) - *Structure of a Manganese (II) Arsenosilicate $\text{Mn}_3|\text{As}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}(\text{OH})|$: the presence of a new tetrapolyphosphate-like anion.* Acta Cryst., B 35.