

La Melanoflogite di località Fortullino: uno studio strutturale del minerale

Valentina Domenici, Alessandro Lenzi* e Romina Taccone

Parole chiave: melanoflogite, mineralogia, struttura, composizione chimica, cristallo

Questo articolo ha come oggetto una serie di indagini sulla struttura e sulla composizione chimica del minerale melanoflogite proveniente dal giacimento in località Fortullino, presso Castiglioncello (LI). Recentemente sono state condotte indagini per la ricerca di componenti organici a medio e alto peso molecolare in tracce ed è stata eseguita l'analisi chimica dei metalli pesanti. In questo breve lavoro sono stati inoltre riportati i dati presenti in letteratura, derivanti da studi di diffrazione di polveri, Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) e spettroscopia Raman ottenuti su campioni di melanoflogite del Fortullino e di altre località. Lo scopo è quello di passare in rassegna parte della letteratura internazionale dedicata allo studio strutturale della melanoflogite, con particolare riferimento al giacimento di Fortullino.

La melanoflogite è un minerale rarissimo, sinora segnalato in poche località italiane, come Racalmuto in Sicilia [1], località Case Montanini in provincia di Parma [2] e località Fortullino [3] in provincia di Livorno. Nel mondo molto noti sono gli esemplari ritrovati in alcune zone della Boemia, in Germania [4], e sul monte Hamilton, in California [5]. Il nome melanoflogite deriva dal greco *melanos* (nero) e *flogos* (fuoco) e deriva dalla proprietà di questo minerale di annerire se riscaldato.

Il primo ritrovamento risale al 1876, quando il naturalista A. von Lasaulx raccolse e classificò i primi esemplari di melanoflogite nella regione della solfataria di Racalmuto in Sicilia. Da allora diversi studi sono stati fatti per scoprirne tutte le proprietà [6], che sono brevemente riassunte nella scheda 1.

Fortullino è il nome di una località tra Castiglioncello e Quercianella, che prende il nome dal piccolo botro Fortulla. In questa zona si trovano ancora i resti delle

vecchie miniere di magnesite, ben note tra gli appassionati di rocce e minerali soprattutto per il ritrovamento di questo raro minerale, la melanoflogite.

Qui il minerale si presenta sotto forma di aggregati sferoidali traslucidi o trasparenti, disseminati come

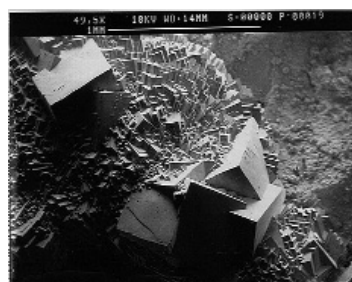


Figura 1: Individui cubici su cristalli di melanoflogite (microscopio elettronico: 50X).

gocce di rugiada sulle superfici delle breccie di rocce ofiolitiche tipiche della zona. L'aggregazione caratteristica infatti è quella sferoidale (figura 2 a pag. 46). Anche i piccoli globuli, però, se osservati al microscopio elettronico o al microscopio ottico a forte ingrandimento, risultano essere formati da un insieme di microcristalli cubici, distribuiti in modo da formare minuscole palline. Raramente si possono trovare singoli cristalli cubici (figura 1).

Su come definire e classificare questo minerale occorre fare alcune considerazioni. La melanoflogite viene definita una fase [7] a bassa densità della silice (SiO_2), quindi rientra a pieno titolo nella serie dei polimorfi della silice [8], in particolare nel tipo delle ultramarine o clatrati. Questi a loro volta fanno parte della classe dei silicati definita dei tectosilicati, caratterizzati da *network* tridimensionali in cui tutti e quattro i vertici dei tetraedri di SiO_4 sono condivisi a formare strutture porose e cavità poliedriche. Tuttavia, le ultramarine [9] si distinguono dalle zeoliti, altro tipo di tectosilicati, in quanto le cavità presenti nella struttura cristallina, di cui vedremo in seguito le caratteristiche, sono collegate da canali troppo stretti e quindi poco accessibili da parte di molecole relativamente grandi, che una volta inglobate non riescono a sfuggire [10]. Altri esempi di ultramarine sono i lapislazzuli e la sodalite, che, come la melanoflogite, hanno una densità mediamente maggiore delle corrispettive zeoliti.

Ma vediamo in dettaglio la natura chimica e la struttura della melanoflogite.

Scheda 1: il minerale della melanoflogite

- Formula chimica $46(\text{SiO}_2) \cdot 6(\text{CO}_2, \text{N}_2) \cdot 2(\text{CH}_4, \text{N}_2)$
- Colore trasparente o bianco
- Aspetto vitreo
- Cristalli da traslucidi a trasparenti
- Sistema cristallino tetragonale
- Abito del cristallo botrioidale, a sferette o a cubi e pseudo-cubi
- Nessuna sfaldatura
- Frattura concoidale
- Durezza di 6,5 / 7 (scala di Mohs)
- Densità tra 1,99 e 2,11 g/cm^3
- Striscia bianca
- Associazioni mineralogiche più comuni: calcite, solfuri, materiali sedimentari e carbonati

Sulla composizione chimica della melanoflogite

Vari studi sulla composizione chimica della melanoflogite sono stati condotti fin dalla sua scoperta.

I primi studi di Geis et al. [11] riportano evidenze della presenza di piccole molecole volatili all'interno del reticolo cristallino, come il metano (CH_4), l'azoto (N_2) e l'anidride carbonica (CO_2). Le tecniche utilizzate per i primi riconoscimenti si basano essenzialmente sulla spettrometria di massa e sulla spettroscopia Raman (come il lavoro di Kolesov e Geiger [12]).

Un importante contributo viene da Nakagawa et al. [13], che hanno recentemente proposto una formula minima della melanoflogite, esprimibile con la sigla $46\text{SiO}_2 \cdot 6\text{M}^{14} \cdot 2\text{M}^{12}$ (in cui M^{12} rappresenta il gruppo di molecole di metano e azoto negli aggregati, che vedremo in seguito con maggior dettaglio, di tipo $[\text{5}^{12}]$, e M^{14} rappresenta il gruppo costituito dall'anidride carbonica e dall'azoto organizzati negli aggregati di tipo $[\text{5}^{146}]$).

Vari autori hanno inoltre ipotizzato la presenza di idrocarburi senza però riportare dati quantitativi. In alcuni campioni, sono stati osservati anche elementi chimici come il calcio (Ca), il magnesio (Mg) e il ferro (Fe) [14]. Nella parte che segue riportiamo i risultati che derivano da alcune analisi chimico fisiche da noi condotte con lo scopo di ampliare il livello di conoscenza sugli elementi chimici minori presenti nel reticolo di questo minerale nella zona di Fortullino.

Metodi sperimentali e preparazione del campione

Il contenuto di composti organici a peso molecolare medio alto ($\text{PM} > 30$ a.u.) e il contenuto elementare sono stati l'oggetto dell'indagine sperimentale.

Allo scopo di eliminare possibili fonti di contaminazione è stato raccolto un campione di circa 4 g *in situ* distaccando singoli aggregati semisferici direttamente dalla roccia incassante. Le aliquote sono state poste in appositi contenitori in vetro (*vials*) precedente-

gli autori

Museo di Storia Naturale di Rosignano
Solvay, via Monte alla Rena 41/43, 57013,
Rosignano Solvay (LI)

* autore per corrispondenza:
alisanta@tiscali.it



mente trattati per eliminare tracce di solventi organici e tappate con tappi in *teflon*. I campioni sottoposti ad analisi organica sono stati frantumati in mortaio in agata senza essere trattati ulteriormente e trasferiti in *vials* contenenti diclorometano (CH_2Cl_2).

La stessa operazione è stata ripetuta su un secondo set di campioni, frantumando i pezzi in mortaio di agata in presenza di solvente. Successivamente è stato trattato in bagno a ultrasuoni per aumentare l'eventuale trasferimento di composti organici dalla fase solida al solvente.

Le analisi in spettrometria gas-massa con strumento *Varian Saturn 2000 GC 3800* non hanno permesso di individuare idrocarburi a peso molecolare >85 u.m.a. e con i *detection limit* strumentali.

Un terzo set di campioni è stato frantumato e mineralizzato per essere successivamente attaccato con miscela H_2O_2 al 30% (m/m), HNO_3 superpuro al 67/70% (m/m) e HCl al 36,5% (m/m) superpuro nei rapporti in volume 3:3:1 in digestore a microonde.

La soluzione derivata dall'attacco è stata sottoposta ad analisi con tecnologia di emissione al plasma ad accoppiamento induttivo ICP con strumentazione *Varian Vista MPX*. È stata eseguita una prima analisi con il procedimento *Rapid Quant* che permette di individuare sullo spettro di emissione nell'intervallo 200-800 nm gli elementi chimici seguenti: Al, Ba, Be, Bu, Ca, Cd, Cr, Cu, Co, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Te, Tl, V, Zn. Lo stesso procedimento è stato utilizzato per il bianco dei reattivi.

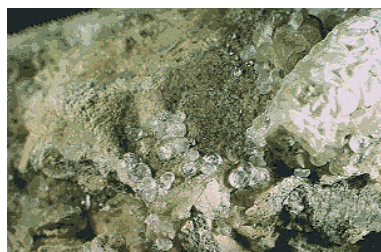


Figura 2:
Melanoflogite in sferette della località Fortullino

Risultati

Dalla nostra analisi sono stati individuati gli elementi chimici riportati in tabella 1, di cui si è proceduto con un'analisi quantitativa. Le analisi elementari confermano alcuni dati già osservati da altri autori e mostrano per la prima volta la presenza di altri elementi di un certo interesse, tra cui nichel (Ni) e cromo (Cr). Per quanto concerne il calcio (Ca) si può notare che questo diminuisce nel campione predigerito in HCl presumibilmente per la presenza di contaminazioni di carbonati di calcio. Il magnesio (Mg) rimane invariato, ma ciò non esclude la contaminazione da magnesite, meno reattiva all'acido cloridrico. Sono interessanti i valori di concentrazione di elementi alcalini come il sodio (Na) e il potassio (K) e di alluminio (Al) e ferro (Fe). In particolare, la presenza di elementi come il cromo (Cr) e il nichel (Ni) suscita un certo interesse: questi elementi potrebbero essere stati inglobati negli aggregati (*cluster*) durante la formazione del minerale a opera di fluidi idrotermali. La presenza di questi elementi potrebbe essere dovuta al contenuto di questi elementi nelle rocce verdi sottoposte alla alterazione idrotermale dei serpentini da parte di acque ricche di CO_2 . A tal proposito, occorre ricordare la presenza di una mica contenente cromo nello stesso giacimento: la *volkonskoite*, avente formula mineralogica $\text{Ca}_{0,3}(\text{Cr}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Sulla struttura della melanoflogite

Questo minerale cristallizza nella struttura tipica dei clatrati, isotipica dei gas idrati di tipo I. Una delle caratteristiche più significative è la presenza di cavità poliedriche. Il volume di queste cavità va dai $97 \text{ \AA}^3$ dei pentagonododecaedri ai $136 \text{ \AA}^3$ dei tetracaidecaedri. I pentagonododecaedri, solidi fatti da dodici facce pentagonali sono indicati con il simbolo $[5^{12}]$, mentre i tetracaidecaedri sono indicati con $[5^{12} 6^2]$ essendo solidi fatti da dodici facce pentagonali e due facce esagonali. In una cella del cristallo di melanoflogite, che è una cella cubica, ci sono due cavità di tipo $[5^{12}]$ e sei di tipo



Elemento	Melanoflogite non trattata: composizione del solido (mg/kg)	Melanoflogite con predigestione in HCl 37%, per 12 ore: composizione del solido (mg/kg)	mMoli elemento/raggruppamento SiO ₂
K	28	26	0,0411
Ca	5636	105	0,1605
Na	63	54	0,1441
Mg	14177	16814	42,4319
Al	149	307	0,6979
Fe	2791	2876	3,1592
Mn	104	56	0,0621
Cr	40	136	0,1607
Ni	52	34	0,0351

Tabella 1: Analisi elementare della melanoflogite, componenti minori

[5¹² 6²]. In figura 3 sono riportate due rappresentazioni di questi *cluster* all'interno del reticolo cristallino.

I lavori condotti da Gies a partire dagli anni ottanta [11] hanno evidenziato che la melanoflogite è presente in natura in una cristallizzazione tetragonale stabile a temperatura ambiente. Tuttavia sopra i 40 gradi un'altra forma, la forma cubica, è più stabile. Queste due forme cristalline sono solitamente indicate come forma alfa e beta, rispettivamente.

È da notare come, in letteratura non ci siano evidenze

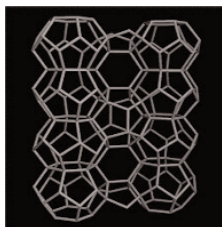


Figura 3: Vista della cella della melanoflogite con evidenziate le cavità [5¹²] ai lati e le cavità [5¹² 6²] nella parte centrale

del perché in alcuni cristalli rinvenuti in località diverse, si possano trovare indistintamente cristalli in forma alfa o beta. A questo proposito, la presenza di altri elementi chimici o addirittura composti inglobati all'interno delle cavità potrebbe essere una spiegazione della stabilità di una forma cristallina o dell'altra.

Uno degli studi più completi sulla determinazione della struttura della melanoflogite beta è il lavoro di Nagakawa et al. [13] basato sulla diffrattometria a raggi X a singolo cristallo, fatto su un campione del monte Hamilton, in California. Qui le caratteristiche della cella cristallografica nel gruppo spaziale di simmetria P4₂/nbc e la posizione degli atomi della struttura principale (ovvero ossigeno e silicio) sono state determinate con elevata accuratezza.

Si conoscono poi altri studi sulla struttura della melanoflogite, in cui però sono stati evacuati i composti ospiti nel reticolo cristallino (come il metano e l'anidride carbonica).

Uno studio termodinamico sulla cosiddetta melanoflogite *guest free* è stato condotto proprio su un campione proveniente dalla località livornese da Navrotsky et al. [15].

Sugli stessi campioni un interessante studio strutturale sulle transizioni di fase della melanoflogite è stato fatto basandosi su tecniche di NMR di stato solido al Silicio 29 [16]. Anche in questo caso però le piccole molecole incluse sono state evacuate scaldando il campione a temperature superiori a 200 °C.

Conclusione

In questo lavoro sono stati presentati alcuni recenti studi sulla melanoflogite tipica della località di Fortullino, con lo scopo di individuarne la composizione chimica e la struttura cristallografica.

Per quanto riguarda la natura chimica della melanoflogite, tra i risultati più significativi ricordiamo la presenza di numerosi elementi chimici tra cui Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn e soprattutto di Ni e Cr presenti in alcuni casi come elementi minori nelle rocce verdi ed inglobati nelle strutture a *cluster* del minerale. Con questo lavoro, inoltre, si è voluto dare una panoramica completa sulla letteratura avente come oggetto di studio questo raro minerale, con particolare riferimento a quello rinvenibile in località Fortullino.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano il Museo di Storia Naturale di Rosignano per la possibilità di utilizzare l'archivio e la bibliografia.

Note

Le fotografie al microscopio elettronico sono state fatte da Alessandro Lenzi.

La fotografia panoramica riprende la macchia escafrullina, a Castiglioncello. In questa zona sono reperibili i minerali di magnesite, dolomite e melanoflogite oggetto di questo studio.

Le strutture delle celle cristallografiche sono state riprodotte usando il *software ArgusLab 4.01* (www.arguslab.com) a partire dai dati cristallografici contenuti nell'articolo [17].

Bibliografia

[1] A. von Lasaulx, N. Jb. Mineral. 1876, da pagina 250.

[2] F. Adorni, F. Tadeo, B. Adorni, Rivista Mineralogica Italiana 2004, 3: 126.

[3] M. Grassellini, P. Orlandi, Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. Mem. Serie A 1972, 79: 245.

[4] L. Zak, American Mineralogist 1972, 57: 779.

[5] S. K. Kropatsheva, J. J. Markov, American Mineralogist 1972, 57: 1494.

[6] B. J. Skinner, D. E. Appleman, American Mineralogist 1963, 48: 854.

[7] R. B. Sosman, The phases of silica. New Brunswick, New Jersey: Rutgers University Press, 1965.

[8] D. K. Smith, Nomenclature of the Forms of Crystalline and Non-Crystalline Silica. The Pennsylvania State University, personal communication.

[9] http://dcssi.istm.cnr.it/CORSO%20IPERTE-STUALE/Supramolecolare/supra4_2.htm

[10] D. S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. D. Grice, F. Liebau, J. A. Mandarino, H. Minato, E. H. Nickel, E. Passaglia, D. R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R. A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, The Canadian Mineralogist 1997, 35: 1571.

[11] H. Gies, Zeitschrift fur Kristallographie 1983, 164: 247.

[12] B. A. Kolesov, C. A. Geiger, American Mineralogist 2003, 88: 1364.

[13] T. Nakagawa, K. Kihara, K. Harada, American Mineralogist 2001, 86: 1506.

[14] G. Carobbi, F. Rodolico, I minerali della Toscana. Olschki editore, 1976.

[15] A. Navrotsky, H. Xu, E. C. Moloy, M. D. Welch, American Mineralogist 2003, 88: 1612.

[16] S. Liu, M. D. Welch, J. Klinowski, J. Phys. Chem. B 1997, 101: 2811.

[17] J. Kortus, G. Irmer, J. Monecke, M. R. Pederson, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2000, 8: 403.