

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

DATI PRELIMINARI SU UN PROBABILE NUOVO MINERALE NELLA MINIERA DI MOLINELLO (GENOVA) ****

RIASSUNTO. — Una probabile nuova specie manganesifera, costituita essenzialmente da silicato di manganese (rapporto atomico Mn/Si = 4/3), contenente anche arsenico, è stata trovata nel giacimento di Molinello (Genova), sotto forma di granuli cristallini di un vivo colore arancio, all'interno di vene quarzose entro una roccia scura costituita da quarzo e braunite. La cella elementare è di simmetria monoclinica, gruppo spaziale $P 2_1/n$, con $a = 6,671$, $b = 19,915$, $c = 7,581$ Å, $\beta = 95,6^\circ$; la natura di nuova specie sembra confermata da diffrattogrammi di polveri.

ABSTRACT. — A possible new manganese mineral has been observed at Molinello (Genova), where it occurs as small grains, of a bright orange colour, within small quartz veins enclosed in a dark matrix consisting mainly of quartz and braunite. This species is essentially a manganese silicate (atomic Mn/Si ratio = 4/3, as found by microprobe analysis), with significant amounts of arsenic; the unit cell is monoclinic, space group $P 2_1/n$, with: $a = 6.671$, $b = 19.915$, $c = 7.581$ Å, $\beta = 95.6^\circ$; the powder diffraction pattern does not match the data given by any known mineral.

Le miniere di manganese della Liguria hanno fornito da tempo non solo del materiale di uso industriale (DI COLBERTALDO, 1970), ma anche numerosi campioni interessanti dal punto di vista mineralogico: tra le specie e varietà più note si hanno, ad esempio, la rodonite, la tinzenite, lo stilpnomelano-Mn (parsettensite), la sursassite, ecc. ecc..

Recentemente, il rag. Mario Antofilli, appassionato collezionista, ha proposto all'attenzione di uno degli autori (C.M.G.) un interessante minerale, da lui trovato assieme ad altri collezionisti genovesi qualche anno fa nella miniera di Molinello (Genova). Questo minerale si presenta sotto forma di piccoli grani, e talora in aggregati di 4-6 millimetri, all'interno di vene di quarzo che attraversano una roccia scura, costituita da quarzo e braunite, con tracce di serpentino. Altre vene, costituite in gran prevalenza da lamelle giallo chiare di stilpnomelano (var. parsettensite) ed in minor misura da albite, attraversano con altra inclinazione la roccia e vengono talora a contatto con quelle costituite dal minerale qui descritto, da rodo-

* Istituto di Chimica Fisica dell'Università, via Golgi 19, I-20133 Milano. ** Mineralogisk-Geologisk Museum, Sars'gate 1, N Oslo 5. *** Istituto di Mineralogia, Città Universitaria, I-00185 Roma. **** Lavoro sottoposto per conoscenza preliminare alla Commissione I.M.A. «New Minerals».

TABELLA 1
Dati da diffrazione di polveri sul minerale di Molinello

a		b		c		d	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I	d (Å)	hkl
12.440	21*	12.440	18*				
6.298	14	6.262	13			6.299	110
5.226	20	n. o.	-				
4.979	18	4.973	13	4.97	d	4.984	031
						4.979	040
4.779	21	4.769	19	4.77	d	4.761	101
3.514	34	3.513	30	3.53	d	3.528	022
						3.522	051
n. o.	-	3.415	17	3.43	dd	3.416	150
						3.280	032
3.258	100	3.253	100	3.28	m	3.274	210
						3.239	122
3.151	73	3.149	65	3.15	m	3.149	220
3.118	25	3.113	21			3.114	211
3.089	27	3.084	24				
3.034	72	3.028	65	3.03	d	3.038	061
						3.007	042
3.003	72	2.998	75	3.00	m	3.006	221
						3.005	122
2.954	90	2.951	75	2.93	d		
2.889	31	2.891	20	2.89	m	2.904	211
2.846	14	n. o.	-	2.85	dd	2.847	132
2.782	40	2.782	34	2.78	dd	2.804	161
2.736	54	2.734	53	2.74	m	2.739	052
2.695	31	2.691	38			2.684	231
2.657	25	2.653	23			2.662	071
						2.621	202
2.608	65	2.607	58	2.60	dd	2.598	212
						2.597	152
						2.535	222
2.529	29	2.529	30	2.53	dd	2.529	241
2.499	45	n. o.	-			2.500	171
2.489	58	2.490	60	2.49	m	2.495	013
						2.492	062
						2.442	171
2.440	29	2.442	31	2.45	d	2.438	023
						2.438	232
						2.431	103

(continua)

croscite e da quarzo, producendo un'associazione a cinque fasi, che non mostrano destabilizzazione reciproca, se non tra il nuovo minerale e la rodocrosite, che lo sostituisce e lo corrode completamente.

Il colore del minerale è un bel rosso arancio vivo, che a volte tende al bruno; la polvere è di colore arancio. Non si osservano cristalli idiomorfi distinti, ma soltanto granuli isolati, sempre immersi nel quarzo e frammisti spesso a parset-

segue Tab. 1

d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I	d (Å)	hkl
n. o.	-	2.314	13			2.315	222
2.296	17	2.292	17			2.280	103
						2.271	072
2.189	21	2.183	18			2.181	30 $\bar{1}$
2.157	22	2.153	22			2.160	320
						2.160	270
2.062	21	2.061	16			2.073	143
						2.059	22 $\bar{3}$
						2.059	311
n. o.	-	1.993	10			1.992	280
n. o.	-	1.975	8			1.985	31 $\bar{2}$
n. o.	-	1.905	6			1.978	153
		1.857	13				
1.850	18	1.848	22			1.853	024
						1.852	34 $\bar{2}$
n. o.	-	1.822	10			1.837	351
						1.826	272
1.756	28	1.755	26			1.825	312
						1.823	36 $\bar{1}$
n. o.	-	1.742	11			1.760	0.11.1
						1.744	14 $\bar{4}$
						1.743	124
n. o.	-	1.718	10			1.720	342
						1.711	1.11. $\bar{1}$
						1.710	134
1.691	18	1.691	18			1.692	27 $\bar{3}$
						1.692	1.11.1
1.659	40	1.661	32			1.660	263
						1.660	400
1.654	27	1.657	39			1.660	0.12.0
						1.654	410
n. o.	-	1.622	12			1.621	0.12.1
						1.620	244
1.605	21	1.604	16			1.601	35 $\bar{3}$
						1.600	381
1.413	17	n. o.	-				
1.408	18	1.409	18			1.409	135
						1.408	442
						1.402	2.12. $\bar{2}$

a) Diffattogramma ottenuto a $1/2^\circ 2\theta$ con $\text{CuK}\alpha$, eccitazione 1500 W, velocità 2 cm/min, senza standard interno, su preparato orientato (portacampione di Schliephake). b) Diffattogramma ottenuto a $1/2^\circ 2\theta$ con $\text{CuK}\alpha$, eccitazione 1200 W, velocità 2 cm/min, senza standard interno, su preparato disorientato (portacampione di Niskanen). c) Spettro ottenuto da un frammento essenzialmente monocristallino in camera Gandolfi, con radiazione $\text{FeK}\alpha$, eccitazione 600 W, tempo di posa 45 ore.

d) Valori calcolati in base alla cella determinata al diffrattometro, da cristallo singolo (vedi testo).

* Impurità di stilpnomelano.

tensite, o anche aggregati granulari cristallini, in cui i singoli individui, generalmente di forma allungata, possono eccezionalmente raggiungere un millimetro e mezzo come massima dimensione, ma ordinariamente le dimensioni di questi sono

molto più piccole (mm 0,2-0,4). Si osserva a volte almeno una sfaldatura distinta.

Dopo molti tentativi, si riuscì finalmente a trovare un minuscolo granulo che poteva essere considerato come un cristallo singolo, e privo di inclusioni di materiale estraneo: da questo cristallo, al diffrattometro automatico, usando la radiazione $\text{MoK}\alpha$, si è giunti a determinare la seguente cella elementare: $a = 6,671$, $b = 19,915$, $c = 7,581$ Å, $\beta = 95,6^\circ$. Le estinzioni osservate ($0k0$: $k = 2n + 1$; $h0l$: $h + l = 2n + 1$) e la simmetria di LAUE ($2/m$) sono in accordo col gruppo spaziale C_{2h}^5 , configurato come $P 2_1/n$.

Questi dati di cella non trovano riscontro in nessuna specie minerale sinora nota: tra le specie manganesifere (quale sin dall'inizio si immaginava essere il minerale, e come poi l'analisi ha pienamente confermato) a , c e β si avvicinano rispettivamente a c , a e β della piroxangite (per la quale $a = 7,56$; $b = 17,45$; $c = 6,67$ Å; $\beta = 94,3^\circ$, dai dati di LIEBAU, 1959). Tuttavia, la simmetria del nostro minerale è nettamente monoclina, mentre quella della piroxangite è triclina, ed inoltre la diversità del parametro b escludono del tutto una possibile identificazione con questa specie, ma suggeriscono tutt'al più soltanto una certa relazione strutturale tra i due minerali.

La natura di minerale nuovo sembrerebbe confermata da un primo diffrattogramma di polveri, riportato nella colonna 1 della tabella: la serie di massimi osservati non corrisponde infatti a quella di nessun'altra specie riportata nei dati dell'ASTM. La colonna 2 della stessa tabella riporta un altro diffrattogramma di polveri, eseguito con preparato disorientato su un'altra porzione dello stesso campione: dato che tra questi due diffrattogrammi esiste qualche discordanza, ed inoltre poichè alcuni picchi non indicizzabili sulla base della cella ottenuta al diffrattometro sono senz'altro ascrivibili ad impurezze, quali ad esempio lo stilpnomelano (parsettenite) e un carbonato manganesifero (rodocrosite, kutnahorite o calcite manganesifera), si è eseguito uno spettro di polveri con la camera di GANDOLFI, scegliendo un frammento del minerale che fosse più puro possibile, ed usando una radiazione come la $\text{FeK}\alpha$, meno affetta da assorbimento: questo spettro è riportato nella terza colonna della stessa tabella.

L'indicizzazione di tutti questi spettri, riportata nell'ultima colonna della tabella, è stata assegnata sulla base dei riflessi più intensi raccolti al diffrattometro da cristallo singolo, tenendo conto dei diversi fattori di Lorentz-polarizzazione, per cui si può ritenere assolutamente sicura, tranne che per pochi massimi. Un picco, che compare a $d = 2,95-2,93$ Å su tutti e tre gli spettri presenta infatti dei problemi, perchè non si identifica con nessuna delle intensità raccolte da cristallo singolo. Probabilmente si tratta di un carbonato fortemente manganesifero (kutnahorite, rodocrosite, od anche calcite particolarmente ricca di Mn): su questi minerali i dati disponibili in letteratura sono di poco aiuto, perchè le possibilità di soluzioni solide sono molto estese. Si noti inoltre, dalla persistenza di queste impurezze nei diffrattogrammi, la grande difficoltà nell'ottenere campioni puri del minerale oggetto di questo studio.

Un'analisi chimica parziale, eseguita alla microsonda elettronica da uno degli autori (W.G.) ha fornito i seguenti dati percentuali: $\text{SiO}_2 = 30,0$; $\text{MnO} = 47,6$; $\text{CaO} = 0,7$; $\text{FeO} = 0,1$; Mg, Al, Na, Ti assenti. As è presente in tenori significativi, ma non è stato ancora possibile determinarlo in modo quantitativo. Ciò indica che si tratta essenzialmente di un silicato di manganese, con rapporto atomico $\text{Mn/Si} = 4/3$, contenente arsenico.

In sostanza, tutti i dati sinora ottenuti indicano chiaramente che si tratta di una nuova specie manganesifera. Sono attualmente in corso sia la determinazione della struttura, come pure il completamento dell'analisi chimica, per chiarire esattamente la natura di questo minerale, e soprattutto per verificare se si tratti veramente di un silicato simile alla piroxmangite e vicino pertanto ai cosiddetti « piroksenoidi », o piuttosto invece di qualche altro tipo strutturale.

BIBLIOGRAFIA

- DI COLBERTALDO D. (1970) - *Giacimenti minerali. Vol. II: Giacimenti di Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Ti*, V. Padova, C.E.D.A.M., pp. 172-175.
- LIEBAU F. (1959) - *Die Kristallstruktur des Pyroxmangits*. Acta Cryst., 12, 177-182.