

La greigite di Mentana, Lazio

GIOVANNI BRACCI

Via dei Mulinacci 8, 57100 Livorno

DOMENICO DALENA

Viale V. Alfieri 41, 57100 Livorno

PAOLO ORLANDI

Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, Centro di Studio per la Geologia Strutturale e Dinamica dell'Appennino Settentrionale, Via S. Maria 53, 56100 Pisa

RIASSUNTO. — Viene segnalato il ritrovamento di greigite in sedimenti argillosi plio-pleistocenici nei pressi di Mentana (Roma); è questa la prima segnalazione per l'Italia.

La greigite si presenta sotto forma di noduli informi parzialmente limonitizzati, di colore nero sulla frattura, lucentezza submetallica ed aspetto spugnoso per inclusioni di granuli di quarzo e piccolissimi vacuoli.

Il parametro di cella, ricavato dal raffinamento dei dati diffrattometrici a raggi-X, è risultato $a_0 = 9,872(6)$ Å; il peso specifico misurato è risultato $3,6(1)$ g/cm³.

Un'analisi chimica qualitativa in fluorescenza-X ha rivelato, oltre al ferro ed allo zolfo come costituenti maggiori, la presenza di titanio, calcio, silicio, rame e indio (?) come elementi in tracce.

Le caratteristiche del sedimento contenente la greigite suggeriscono che questo minerale probabilmente si è originato in un micro ambiente riducente in prossimità di sostanza organica in decomposizione.

Parole chiave: greigite, melnikovite, solfuri di ferro, plio-pleistocene, Lazio, Italia.

A qualitative chemical analysis yields Fe and S as major elements, Ti, Ca, Si, Cu and In (?) as trace elements.

The characteristics of the sediment containing greigite suggest this mineral probably crystallized in reducing micro-environments around decaying organic matter.

Key words: greigite, melnikovite, iron-sulphides, plio-pleistocene, Latium, Italy.

Premessa

La greigite, il solfuro di ferro cubico di formula Fe_3S_4 con struttura tipo spinello, fu descritto per la prima volta da SKINNER et al. (1964), che lo rinvennero in carote di sedimenti lacustri terziari provenienti da sondaggi effettuati nella Contea di San Bernardino, California.

Già in precedenza l'esistenza di una fase sintetica con caratteristiche tipo greigite era stata postulata ed anche preparata in laboratorio (LEPP, 1957; PIGGOTT e WILMAN, 1958; YAMAGUCHI e KATSURAI, 1960; BERNER, 1964); inoltre, poco prima della stampa dell'articolo di SKINNER et al. fu pubblicato da POLUSHKINA e SIDORENKO (1963) lo studio di un nuovo minerale con caratteristiche identiche alla greigite, per il quale gli AA. proposero il nome di « melnikovite ».

In realtà le due descrizioni si riferivano allo stesso minerale, ma il nome melnikovite proposto da POLUSHKINA e SIDORENKO non fu accettato dalla Commissione sui Nuovi

GREIGITE FROM MENTANA (LATIUM, ITALY)

ABSTRACT. — Greigite from Mentana, Rome, is firstly described for Italy; it occurs as small, irregular grains or nodules disseminated through a plio-pleistocenian marine, fossiliferous gray clay.

The mineral is strongly magnetic, black with a submetallic luster, although the surfaces of the grains are partially altered to limonite with a yellow-brownish colour.

The X-ray diffraction pattern is characterized by the presence of the strongest greigite peaks only; anyway it has been possible to obtain the lattice constant $a_0 = 9,872(6)$ Å, refining the values by a least square method. The measured specific gravity is $3,6(1)$ g/cm³.

Minerali e Nomi dei Minerali, I.M.A., perché già usato da Doss (1912 a, b) per una forma magnetica di FeS_2 con durezza di 2-3 e peso specifico di 4,2-4,3 g/cm³ (probabilmente una miscela finemente intercresciuta di zolfo elementare ed uno o più dei seguenti solfuri magnetici di ferro: pirrotina, smythite, il cubico Fe_3S_4 (BERNER, 1964)), da LEPP (1957) per il tio-spinello di ferro sintetico e, di volta in volta, da vari altri Autori per descrivere piriti o marcasiti criptocristalline originatesi in condizioni di gel.

Ciò nonostante, vari Autori russi (POLUSHKINA e SIDORENKO, 1968; KRAMM e SUKHITSKAYA, 1965; LEBEDEV et al., 1971; GOLDYREV, 1972) hanno continuato a chiamare impropriamente melnikovite la greigite, anche dopo il lavoro di SKINNER et al. (1964).

Osservazioni macroscopiche e proprietà fisiche

La greigite oggetto di questa nota è stata rinvenuta in una cava di argilla per laterizi ubicata in località Valle Ricca nei pressi di Mentana, Roma; i campioni studiati provengono da una carota prelevata nel corso di un sondaggio effettuato dall'ENEL, precisamente tra 3 e 5 m dal piano campagna a circa 70 m sul livello del mare. A circa 8 m di profondità è stato incontrato un livello costituito da ceneri vulcaniche, datato con il metodo delle tracce di fissione (su vetro) a $2,1 \pm 0,2$ M.A. (ARIAS et al., 1980).

La greigite si trova disseminata nel sedimento (argilla grigia siltoso-sabbiosa di età plio-pleistocenica) sotto forma di masserelle irregolari senza alcun accenno a forme cristalline; la parte esterna dei grani è ricoperta da una sottile patina di alterazione limonitica di colore marrone-giallastro; sulla frattura fresca la greigite mostra colore nerastro, lucentezza metallica ed aspetto spugnoso per la presenza di microscopici vacuoli e granuli di quarzo.

Questo minerale è fortemente magnetico; il peso specifico misurato è risultato 3,6(1) g/cm³, media di quattro determinazioni effettuate su altrettanti granuli usando una bilancia a torsione.

I valori delle distanze interplanari ricavati da un diffrattogramma di polveri a raggi-X (radiazione $\text{FeK}\alpha$ e NaF come standard in-

terno) sono risultati in buon accordo con quelli riportati da SKINNER et al. (1964), anche se sono presenti soltanto i riflessi più intensi ($\{111\}$, $\{220\}$, $\{311\}$, $\{400\}$, $\{333\}$, $\{440\}$), che appaiono piuttosto allargati (l'allargamento a metà altezza del riflesso $\{311\}$ della greigite è risultato di $0,51^\circ 2\theta$, mentre quello del riflesso $\{101\}$ del quarzo è risultato di $0,24^\circ 2\theta$).

Il valore della costante di cella, ottenuto raffinando i valori delle distanze interplanari ricavate dal diffrattogramma di polveri a raggi-X mediante il metodo dei minimi quadrati, è risultato $9,872(6)$ Å.

Dati chimici

Una analisi chimica qualitativa in fluorescenza-X ha messo in evidenza, oltre alla presenza di Fe e S come elementi maggiori, anche quella di Ti, Ca, Si, Cu e In (?) come elementi in tracce.

Poiché è stato impossibile separare completamente la greigite dalle impurezze presenti, risulta difficile attribuire con certezza quale degli elementi riscontrati nell'analisi (Fe e S a parte) sia presente nella greigite stessa o in altre fasi mineralogiche associate nel sedimento.

Conclusioni

La greigite di Mentana rappresenta il primo ritrovamento di questa rara specie mineralogica in Italia; le sue caratteristiche fisico-chimiche sono in accordo con quelle relative a questo minerale desunte dalla letteratura.

Da un punto di vista genetico questo minerale è caratteristico e si forma principalmente in ambiente sedimentario, pur non mancando segnalazioni di greigite di origine idrotermale (RADUSINOVIC, 1966; SIDNEY, 1968; GRUZDEV et al., 1972).

Numerosi sono i meccanismi sia abiologici che biologici proposti da vari AA. per spiegare la precipitazione del ferro e di altri metalli come solfuri negli ambienti sedimentari, meccanismi spesso riprodotti sperimentalmente in laboratorio (si veda a proposito l'abbondante bibliografia riportata da TRUDINGER e SWAINE, 1979). Il solfuro di ferro che precipita inizialmente è amorfo o comunque mackinawite scarsamente cristallina (WARD, 1970), che si trasforma per solforazione in pirite attraverso la seguente se-

quenza: mackinawite $\text{FeS}_{0.9} \rightarrow$ pirrotina $\text{FeS}_{1.1} \rightarrow$ greigite $\text{Fe}_3\text{S}_4 \rightarrow$ pirite FeS_2 (SWEENEY e KAPLAN, 1973).

LEPP (1957) considera che questo tipo di minerali si forma in ambiente riducente e debolmente alcalino come è l'ambiente euxinico; lo stesso DOSS (1912 a) considerò la tipica area di deposizione della « melnikovite » (greigite) il fondo del Mar Nero, l'antico Euxino, dove effettivamente questo minerale si trova in quantità (POLUSHKINA e SIDORENKO, 1963; BERNER, 1970; VOLKOV, 1961).

TRUDINGER e SWAINE (1979) riportano che i solfuri di ferro autigeni si rinvenivano in una varietà di ambienti tra i quali i laghi, le lagune, i bacini marini chiusi tipo Mar Nero e gli oceani, aggiungendo che nei sedimenti caratterizzati da rapida deposizione i solfuri in maggiore abbondanza sono la mackinawite e la greigite, mentre minori tassi di

sedimentazione permettono una più completa trasformazione in pirite.

BERNER (1969) ed in seguito DELL (1972) riportano la formazione di solfuri di ferro e di greigite in particolare, in micro ambienti riducenti nelle immediate vicinanze di resti di materia organica in decomposizione, durante i primi stadi diagenetici. Una analoga situazione genetica può essersi realizzata per la greigite di Mentana: da un'analisi micropaleontologica preliminare la serie argillosa di Mentana dove è contenuta la greigite risulta di ambiente francamente marino (Prof.ssa Jaccarino, Parma, comunicazione personale) ed inoltre le sue caratteristiche macroscopiche fanno pensare che non si sia deposta in un ambiente di tipo euxinico.

Ringraziamenti. — Gli Autori intendono esprimere il loro riconoscimento al Prof. F. BONADONNA per aver fornito i campioni di greigite ed al Prof. M. Franzini per la revisione critica del manoscritto.

BIBLIOGRAFIA

- ARIAS C., AZZAROLI A., BIGAZZI G., BONADONNA F. (1980) - *Magnetostratigraphy and Pliocene-Pleistocene boundary in Italy*. Quaternary Research, 13, 65-74.
- BERNER R.A. (1964) - *Iron sulfides formed from aqueous solution at low temperatures and atmospheric pressure*. Journ. Geol., 72, 293.
- BERNER R.A. (1969) - *Migration of iron and sulfur within anaerobic sediments during early diagenesis*. Amer. Jour. Sci., 267, 19-42.
- BERNER R.A. (1970) - *Pleistocene Sea Levels possibly indicated by buried black sediments in the Black Sea*. Nature, 227, 700.
- DELL C.I. (1972) - *An occurrence of greigite in Lake Superior sediments*. Amer. Miner., 57, 1303-1304.
- DOSS B. (1912 a) - *Ueber die Natur und Zusammensetzung des miocänen Tonen des Gouvernements Samara auftretenden Schwefeleisens*. Neues Jahrb. Mineral., Beil. Bd., Abt. A, 33, 662-713.
- DOSS B. (1912 b) - *Melnikowit, ein neues Eisenbilsulfid, und seine Bedeutung für Genesis der Kieslagerstätten*. Zeit. Prakt. Geol., 20, 453-483.
- GOLDYREV G.S. (1972) - *Iron sulfide concretions in the bottom sediments of Lake Baikal*. Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. Sect., 202, 148-150.
- GRUZDEV V.S., BRYZGALOV I.A., CHERNITSOVA N.M., SHUMKOVA N.G. (1972) - *Greigite from Yakutiya and its optical properties*. Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. Sect., 202, 132-135.
- KRAMM T.P., SUKHITSKAYA N.Y. (1965) - *Melnikowite from the Kimmerian sediments of the Kerch Peninsula*. Min. Sborn. Lvov. Univ., 19, 520-523.
- LEBEDEV L.M., POLUSHKINA A.P., SIDORENKO G.A. (1971) - *The current generation of iron sulfides in Cheleken*. Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. Sect., 197, 231-234.
- LEPP H. (1957) - *The synthesis and probable geological significance of melnikovite*. Econ. Geol., 52, 528-535.
- PIGGOTT M.R., WILMAN H. (1958) - *The sulphiding of mild steel surfaces*. Acta Cryst., 11, 93-97.
- POLUSHKINA A.P., SIDORENKO G.A. (1963) - *Melnikowite as a mineral species*. Zap. Vses. Mineralog. Obshch., 92, 547-554.
- POLUSHKINA A.P., SIDORENKO G.A. (1968) - *Melnikowite ought to be considered a definite mineral species*. Zap. Vses. Mineralog. Obshch., 97, 321-324.
- RADUSINOVIĆ D.R. (1966) - *Greigite from the Lojane chromium deposit, Macedonia*. Amer. Miner., 51, 209-215.
- SIDNEY A.W. (1968) - *More data on greigite*. Amer. Miner., 53, 2087-2088.
- SKINNER B.J., ERD R.C., GRIMALDI F.S. (1964) - *Greigite, the thio-spinel of iron; a new mineral*. Amer. Miner., 49, 543-555.
- SWEENEY R.E., KAPLAN I.R. (1973) - *Pyrite framboid formation: laboratory synthesis and marine sediments*. Econ. Geol., 68, 618-634.
- TRUDINGER P.A., SWAINE D.J. (1979) - *Biogeochemical cycling of mineral-forming elements*. Elsevier Sci. Publ. Co.
- VOLKOV I.I. (1961) - *Iron sulfides, their interdependence and transformation in the Black Sea bottom sediments*. Trudy. Inst. Okeanol. Acad. Nauk. USSR, 50, 68-92.
- WARD J.C. (1970) - *The structure and properties of some iron sulphides*. Rev. Pure and Appl. Chem. (Roy. Australian Chem. Inst.), 20, 175-206.
- YAMAGUCHI S., KATSURAI T. (1960) - *Zur Bildung des ferromagnetischen FeS_4* . Kolloid Zeit., 170, 147-148.