

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A
VOL. LXXIX - ANNO 1972

PROCESSI VERBALI 1972

I N D I C E

DALLAN NARDI L., NARDI R. - Particolari strutture sedimentarie da «slumping» nel macigno della Val di Lima (Appennino pistoiese)	Pag. 1
FRANZINI M., LEONI L. - A full matrix correction in X-ray fluorescence analysis of rock samples	» 7
GALLI E. - La pumpellyite di Tiso-Theis (Bolzano)	» 23
GALLI E. - Nuovi dati sulla pumpellyite di Hicks Ranch (California)	» 29
MENESINI E. - Balani (cirripedia) miocenici dell'Ungheria	» 36
GIANNELLI L., SALVATORINI G. - I Foraminiferi planctonici dei sedimenti terziari dell'Arcipelago maltese. I. Biostratigrafia del «Globigerina Limestone»	» 49
MENESINI E. - Resti di vertebrati raccolti in sedimenti miocenici dell'Arcipelago maltese	» 77
BOSSIO A. - Alcune specie di <i>Aturia</i> (Nautiloidea) della Puglia e dell'Arcipelago di Malta	» 87
ORLANDI P. - Note di mineralogia toscana - 1. I minerali dei Monti Livornesi	» 95
ROSSI R. - Ring-opening reactions of strained alicyclic molecules by transition metal compounds of group VIII	» 101
VITTORINI S. - Il bilancio idrico secondo Thornthwaite in alcuni bacini della Toscana	» 138
RAPETTI F., VITTORINI S. - I venti piovosi a Legoli (Toscana) in relazione ai processi di erosione del suolo	» 150
GIANNINI E., LAZZAROTTO A. - Significato paleotettonico e paleoambientale della Formazione di Lanciaia (Toscana meridionale) nel quadro dei corrugamenti verificatisi nelle aree di sedimentazione dei complessi liguri nel Cretaceo superiore e all'inizio del Terziario	» 176
RADI G. - Tracce di un insediamento neolitico nell'isola di Lampedusa	» 197
FANCELLI GALLETTI M. L. - I carboni della grotta delle Arene Candide e l'evoluzione forestale in Liguria dopo l'ultima glaciazione	» 206
CAPEDRI S., RIVALENTI G. - First results of an investigation on plastic deformations in the Ivrea-Verbanò zone in an area between Val Sesera and Val Sesia (Vercelli)	» 213
CORADOSSI N. - Nuovi ritrovamenti di composti di ammonio in zone geotermiche	» 223
GRASSELLINI TROYSI M., ORLANDI P. - Sulla melanoflogite del Fortullino (Livorno)	» 245

LAZZAROTTO A. - Caratteri strutturali dei nuclei mesozoici di Montalceto, Trequanda e Piazza di Siena (Prov. di Siena)	» 251
RICCI C. A. - Geo-petrological features of the metamorphic formations of Tuscany	» 267
FRANZINI M., RICCI C. A., SABATINI G. - Note di mineralogia toscana: ritrovamento di chapmanite alla miniera del Tafone (Manciano, Grosseto)	» 280
CAPEDRI S. - On the presence of graphite and its bearing on the migmatitic environmental conditions of the dioritic gneisses («diorites»), basic formation Ivrea-Verbanò (Italy)	» 286

PROCESSI VERBALI

Adunanza del 10 Febbraio 1972	Pag. 295
Adunanza dell'8 Giugno 1972	» 296
Adunanza straordinaria del 24 luglio 1972	» 296
Assemblea straordinaria del 14 Settembre 1972.	» 297
Assemblea ordinaria del 14 Dicembre 1972	» 298
<i>Elenco dei soci per l'anno 1972</i>	» 301
<i>Norme per la stampa di note e memorie sugli Atti della Società Toscana di Scienze Naturali</i>	» 307

M. GRASSELLINI TROYSI, P. ORLANDI (*)

SULLA MELANOFLOGITE DEL FORTULLINO (LIVORNO)

Riassunto — Viene segnalato il terzo ritrovamento in natura di melanoflogite, dopo quelli della Sicilia e della Boemia.

Si riportano alcuni dati cristallografici e chimici relativi a questa rara e poco conosciuta specie mineralogica. Il minerale è otticamente isotropo nelle zone centrali mentre le zone periferiche sono leggermente birifrangenti. L'indice di rifrazione medio è: $n_D^{25} = 1,45$. La melanoflogite viene assegnata al gruppo spaziale Pm3n e la cella presenta un parametro $a = 13,393 \pm 0,005$ Å. La densità misurata risulta di $2,106 \pm 0,005$. L'analisi chimica ha dato i seguenti risultati: 88,20% in peso di SiO₂ e 11,30% in peso di gas (in massima parte H₂O, CO₂ e, in minore quantità, idrocarburi a basso peso molecolare). Questi dati vengono confrontati con quelli relativi alla melanoflogite delle altre due località.

Summary — The third occurrence of melanophlogite, after those of Sicily and Bohemia, is described.

Interesting physical and chemical data about this rare and little known mineral are reported. Melanophlogite from Fortullino is optically isotropic in the core of the crystals and weakly birefringent in their rim; the mean refractive index is: $n_D^{25} = 1.45$. The X-ray data are: space group Pm3n, $a = 13.393 \pm 0.005$ Å. The measured density is $d = 2.106 \pm 0.005$. The chemical analysis revealed the following composition: SiO₂ = 88,20%, gases (mainly H₂O, CO₂ and in lesser amounts, short-chain hydrocarbons) = 11,30%. These data are compared with those of the melanophlogite from the two other occurrences and discussed.

In questo lavoro sono riportati alcuni dati cristallografici e chimici del minerale melanoflogite.

La melanoflogite, particolare fase cubica della silice, è stata rinvenuta solo tre volte in natura: la prima volta in Sicilia a Racalmuto (VON LASAULX [1876]), la seconda volta in Boemia a Chvaletice (L. ŽÁK, [1967]) ed infine il terzo ritrovamento ha avuto luogo nel

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa. Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

1971 nella località Fortullino, sita a circa 2 Km a sud di Quercianella (Livorno).

Su una vasta area dei Monti Livornesi affiora la formazione delle «argille scagliose ofiolitifere» che, nella zona compresa tra Castiglioncello e il Gabbro, contiene numerosi ammassi di rocce verdi, in predominanza di tipo serpentinoso. Le serpentine sono talvolta attraversate da una serie di grosse faglie di direzione appenninica; queste faglie sono state interessate da una mineralizzazione costituita soprattutto da magnesite con scarso calcedonio e, talvolta, da minor quantità di solfuri di ferro (G. MARINELLI [1955]).

Al contatto con questi filoni di magnesite la serpentina incassante assume l'aspetto di una breccia caotica cementata da una pasta di magnesite ed attraversata da una fitta rete di vene in prevalenza di dolomite: è in questa roccia che è stata rinvenuta la melanoflogite, talvolta anche in notevole quantità. La concentrazione maggiore di questo minerale è stata riscontrata nella parte più a nord del principale filone di magnesite sul lato sinistro della valle della Fortulla a ~ 4 Km dal mare mentre sporadici ritrovamenti si sono avuti più a sud nei pressi di Castiglioncello.

La melanoflogite si presenta di solito sotto forma di aggregati globulari del diametro da 1 a 3 mm, talvolta anche in cubi aggregati e solo raramente in cubetti isolati di 1 mm di spigolo; i cristalli sono normalmente limpidi mentre l'eventuale opacità di alcuni è da imputarsi ad una superficie rugosa causata dall'aggregazione di minutissimi cubi. Talvolta sia gli aggregati globulari sia i cristallini cubici risultano costituiti di quarzo micro o criptocristallino.

Campioni di melanoflogite sono stati trovati anche lungo la strada che congiunge il paese di Nibbiaia al mare dove, in mezzo ai calcari palombini, affiora un grosso masso di serpentina attraversata da alcune vene prevalentemente di dolomite: è qui che sono state raccolte delle piccole druse contenenti cristalli romboedrici di dolomite, aggregati cristallini di quarzo e cristalli di melanoflogite; raramente sono state trovate masserelle microcristalline di cinabro. In questa giacitura la melanoflogite è sempre ben cristallizzata e si presenta sotto forma di cristalli cubici aggregati tra loro delle dimensioni che raggiungono i 3-4 mm di lato.

La ricerca della melanoflogite è stata estesa ai filoni di magnesite di altre zone della Toscana tra i quali quelli del Gabbro, di Monterufoli e dell'Isola d'Elba; l'indagine ha avuto però, in tutte queste località, esito negativo.

PROPRIETÀ FISICHE

Al microscopio, in sezione sottile, i cristalli si presentano incolori, trasparenti, zonati con nucleo isotropo e zone periferiche debolmente birifrangenti.

Numerose misure di indice di rifrazione, fatte con il metodo dell'immersione usando come liquido una soluzione acquosa di glicerina, hanno portato ad un valore di $n_D^{25} = 1,450$.

La densità è stata misurata per immersione in una soluzione di bromoformio ed acetone; essa è risultata di $2,106 \pm 0.005$.

I dati da noi ottenuti rispettano perfettamente la relazione di linearità tra densità ed indice di rifrazione medio valida per quei polimorfi della silice che presentano il silicio in coordinazione tetraedrica e che già SKINNER ed APPLEMAN [1963] dimostrarono essere in accordo con il campione di melanoflogite da essi studiato.

COMPORTAMENTO AL RISCALDAMENTO

Per riscaldamento del minerale a 1.300° fino a peso costante si è avuta una perdita in peso del 11,30%. Non si è osservata alcuna variazione di colore della polvere del minerale (come, invece, accade per quella dei campioni reperiti in Sicilia e in Boemia).

Misure termoponderali, eseguite nell'Istituto di Chimica Applicata della Facoltà di Ingegneria di Pisa, hanno messo in evidenza che la perdita in peso da 110° a 1.100° è continua e graduale.

COMPOSIZIONE CHIMICA

L'analisi qualitativa in fluorescenza X ha rilevato la presenza di Mg, Ca, Fe, S. Lo zolfo è stato analizzato in modo semiquantitativo risultando inferiore allo 0,1%. La silice, determinata per via ponderale, è risultata ammontare a 88,20%. Il residuo, nella quantità dello 0,5%, sulla base dell'analisi in fluorescenza, è probabilmente costituito di Mg, Ca, Fe.

Per quanto concerne la perdita in peso sono stati analizzati, allo spettrometro di massa dell'Istituto di Geologia Nucleare di Pisa, volumi di gas ottenuti riscaldando cristalli di melanoflogite sotto vuoto fino a $\sim 900^\circ$; tale analisi ha indicato la presenza nella

melanoflogite di H_2O e CO_2 e, in minore quantità, di idrocarburi a basso peso molecolare.

CRISTALLOGRAFIA AI RAGGI X

Gli spettri eseguiti su polvere ottenuta macinando sia alcuni aggregati globulari limpidi sia aggregati globulari opachi sia singoli cristalli si presentano identici.

Cristalli riscaldati a 900° per 12^h hanno dato uno spettro di polvere uguale a quello del minerale fresco, mentre lo spettro di cristalli riscaldati a 1.200° per 3^h ha messo in evidenza una parziale trasformazione della melanoflogite in α cristobalite, trasformazione che è risultata totale per cristalli riscaldati oltre i 1.500° .

La cella ha un parametro $a = 13,393 \pm 0.005$ Å; tale valore è stato ottenuto mediante un raffinamento a minimi quadrati basato su 19 picchi del diffrattogramma di polvere, indicizzati con sicurezza.

Le estinzioni sistematiche riscontrate mediante spettri di precessione Buerger ($hk0$ assenti con $h+k=2n+1$, hhl assenti con $l=2n+1$) indicano inequivocabilmente il gruppo spaziale $Pm\bar{3}n$.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI OTTENUTI

Se confrontiamo la melanoflogite di Racalmuto, di Chvaletice e del Fortullino si osserva che la maggiore differenza consiste nella composizione chimica. Infatti, dall'insieme dei dati raccolti, risulta che:

- a) In base all'analogia strutturale tra la melanoflogite e gli idrati cristallini clatrati $6X \cdot 46H_2O$ (B. KAMB [1965]), si dovrebbe avere nella cella unitaria della melanoflogite un contenuto di 46 SiO_2 . Utilizzando i dati da noi ottenuti si calcola, invece, un contenuto nella cella di 44,73 SiO_2 . Questo porta a ritenere che si abbiano delle posizioni del silicio vacanti e delle sostituzioni di ossidrili al posto di ossigeni per cui, assumendo pari a 92 la somma ($O + OH$), si avrebbe: $Si_{44,73} O_{86,92} (OH)_{5,08}$.

E' bene osservare che, ricalcolando alla stessa maniera i dati della melanoflogite siciliana e della melanoflogite boema, si ottengono rispettivamente contenuti nella cella di 45,53 e di

45,57 SiO_2 . Sembra perciò provato che il massimo contenuto di SiO_2 nella cella sia di 46 anche per la melanoflogite siciliana per la quale venivano dati 48 SiO_2 . Già KAMB [1965] aveva fatto notare che questo valore di 48 SiO_2 assegnato da SKINNER ed APPLEMAN [1963] era dovuto al fatto che essi non avevano preso in considerazione il contenuto in zolfo e in composti organici presenti nei cristalli di melanoflogite, ma avevano supposto che tali molecole fossero incluse meccanicamente nei cristalli.

Se la formula assunta è corretta, l' H_2O trovata tra i prodotti che si perdono per riscaldamento è probabilmente presente, almeno in parte, sotto forma di ossidrili legati al silicio.

- b) Il contenuto in zolfo è piuttosto alto (2,30%) nella melanoflogite siciliana, è minore (1%) in quella boema ed è assai piccolo (< 0,1%) nel campione da noi studiato: ciò significa che questo elemento non è importante per la stabilizzazione della struttura, come viene invece affermato da SKINNER ed APPLEMAN [1963].
- c) La notevole perdita in peso al riscaldamento e l'alta densità indicano la presenza nelle cavità aperte tetracisdecaedriche di un numero relativamente elevato di molecole ospiti. Anche se è difficile ricostruire in modo esatto l'identità di tali molecole, è comunque certa la presenza di anidride carbonica accanto a quantità minori di idrocarburi.

Tutte queste osservazioni di laboratorio trovano corrispondenza nella giacitura dei diversi campioni. Infatti, mentre la melanoflogite siciliana si ritrova in cristalli isolati o come crosta su cristalli di zolfo, di calcite, di celestina in giacimenti solfiferi cui si associano prodotti bituminosi e la melanoflogite boema si ritrova in un deposito sedimentario metamorfosato di pirite-rodocroisite, la melanoflogite del Fortullino proviene, invece, da un ambiente ricco di CO_2 , quale doveva essere la soluzione idrotermale che ha portato alla deposizione dei filoni di magnesite.

Gli autori ringraziano:

- i proff. M. Franzini e S. Merlino per i preziosi consigli dati durante lo svolgimento del presente lavoro.
- il prof. F. Morelli dell'Istituto di Chimica Applicata della Fa-

- coltà di Ingegneria di Pisa per aver eseguito misure termoponderali.
- il dott. G. Cortecchi dell'Istituto di Geologia Nucleare dell'Università di Pisa per aver analizzato allo spettrometro di massa i prodotti del degassamento.
 - il sig. F. Sammartino per averci gentilmente indicato la località di provenienza dei campioni studiati.

BIBLIOGRAFIA

- KAMB B. (1965) - A clathrate crystalline form of silica. *Science*, **148**, 232-234.
- MARINELLI G. (1955) - Il giacimento di «marcasite» e magnesite nelle serpentine di Macchia Escafrullina (Rosignano Marittimo). *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Ser. A*, **62** (2), 419-443.
- SKINNER B. J., APPLEMAN D. E. (1963) - Melanophlogite, a cubic polymorph of silica. *Amer. Mineral.*, **48**, 854-867.
- VON LASAULX A. (1876) - Melanophlogit, ein neues Mineral. *Miner. - Kryst. Not.* VII. *Neues Jahrb Mineral., Geol., Paleont.*, 1876, 250-257.
- ŽÁK L. (1972) - A contribution to the crystal chemistry of melanophlogite. *Am. Mineral.*, **57**, 779-796.

(ms. pres. il 25 novembre 1972; ult. bozze il 23 febbraio 1973)