

ASPETTI CRISTALLOCHIMICI DELL'AEIRINA DI MAGLIO - PORNARO (TRETTO, SCHIO)

LUCIANO SECCO*, MATTEO BOSCARDIN**, ENZO DA MEDA***

* Dipartimento di Mineralogia e Petrologia, Università di Padova, Corso Garibaldi, 37 - 35137 Padova - luciano.secco@unipd.it

** Collaboratore Museo Civico "G. Zannato", piazza Marconi, 15 - 36075 Montecchio Maggiore (Vicenza) - m.boscardin@tin.it

*** Associazione Amici Museo Zannato, piazza Marconi, 15 - 36075 Montecchio Maggiore (Vicenza)

Key words: Aegirine, Carbonate-apatite, Schio, Northern Italy.

RIASSUNTO

Sono stati studiati alcuni aspetti cristallografici di un pirosseno del giacimento metamorfico di contatto "Val Munari", presso Maglio-Pornaro nel Tretto (Schio, Vicenza). Il pirosseno presenta un assetto strutturale (parametri di cella e volumi dei poliedri di coordinazione) tipico dell'aegirina, confermato dall'analisi chimica che ha fornito le seguenti percentuali di molecole di termini estremi: aegirina \approx 88% e wollastonite + enstatite + ferrosilite \approx 12%. Inoltre, dello stesso giacimento è stato studiato lo spettro IR di una apatite che è caratterizzata da una sostituzione di gruppi $[\text{PO}_4]^{3-}$ con gruppi $[\text{CO}_3]^{2-}$.

ABSTRACT

Some crystal chemical aspects of a pyroxene from the contact metamorphic complex "Val Munari", near Maglio-Pornaro (Schio, Vicenza, Northern Italy), were studied. The pyroxene has the typical structure (cell parameters and site volumes) of the aegirine, confirmed by the chemical analysis showing the following end member percentages: aegirine \approx 88% and wollastonite + enstatite + ferrosilite \approx 12%. Moreover, the IR spectrum of an apatite from the same metamorphic complex was studied; this analysis has shown sample substitution of $[\text{PO}_4]^{3-}$ for $[\text{CO}_3]^{2-}$ groups.

INTRODUZIONE

Nella regione di Tretto presso Schio (Vicenza), lungo il torrente Acquasaliente e in prossimità degli abitati di Maglio - Pornaro, è nota una zona di contatto termometamorfico generatosi per una energica azione termica esercitata da un filone - camino basaltico su sedimenti del Trias inferiore. Le rocce interessate dal contatto termico appartengono alla formazione di Werfen, alla dolomia del Serla inferiore ed alla formazione "a Gracilis". I sedimenti del Werfen e della formazione "a Gracilis", più impuri, sono stati trasformati in hornfels (cornubianiti e calcefiri) mentre le dolomie del Serla hanno dato luogo a marmi saccaroidi a tessitura granoblastica poligonale (ZORZI, 2001).

La zona del contatto è stata interessata in passato anche da tentativi di coltivazione del marmo "grigio perla" (marmo a brucite).

Dal punto di vista mineralogico, il giacimento è caratterizzato dalla presenza di una ricca paragenesi di specie mineralogiche spesso ben cristallizzate e talora anche rare come riportato nei seguenti lavori cui si rimanda per ulteriori dettagli: BOSCARDIN, DA MEDA & ZORDAN 1988; ZORDAN, 1999; SACCARDO & ZORDAN, 2002; BOSCARDIN & ZORDAN 2004.

Nel maggio del 2000, uno di noi (E.D.M.) individuò tra il materiale raccolto nell'area della cava da tempo dismessa, una roccia costituita da calcite ricristallizzata a grana molto grossolana (diametro dei singoli individui fino a circa 5-6 mm), caratterizzata da piccole cavità (max. 10 mm).

Queste ultime ospitano occasionalmente distinti cristalli

prismatici (fino a 2-5 mm di sviluppo con spessore di 0.2-1.0 mm) di colore verdognolo o bruciccio e terminazione in prevalenza appuntita, talvolta ricoperti da un materiale tenero non identificato di color beige / marroncino o da calcite. Gli stessi cristalli si osservano pure immersi nella matrice calcitica da dove possono essere evidenziati e isolati per trattamento con acido cloridrico molto diluito. Un pirosseno dall'aspetto morfologico molto simile risulta relativamente abbondante anche in altri settori del giacimento.



Fig. 1 - Cristallo di aegirina di 0.5 mm in geode di calcite. (Campione MCZ 2250)

Sempre immersi nella matrice calcitica sono pure presenti cristalli singoli (fino a 5 mm di sviluppo) o riuniti in aggregati raggiati con diametro fino a 7-8 mm, di colore bianco o crema e lucentezza vitrea. Esami preliminari eseguiti mediante spettri all'infrarosso (IR), hanno permesso di identificare i cristalli verde-

bruno come appartenenti alla famiglia dei pirosseni e i cristalli bianchi come una carbonatoapatite. Le indagini condotte successivamente hanno consentito di meglio caratterizzare le due fasi mineralogiche.

Il pirosseno

Un frammento prismatico del cristallo preso in esame (3 x 1 x 1 mm) è stato incollato su un capillare di vetro che, a sua volta, è stato inserito entro un tubicino di ottone; tale tubicino è stato inserito entro il portacampioni solidale con il sistema di cerchi goniometrici del diffrattometro automatico a rivelatore d'area (CCD) del Dipartimento di Mineralogia e Petrologia dell'Università degli Studi di Padova.

La raccolta dei dati diffrattometrici, che ha richiesto circa 8 ore, ha permesso di esplorare il reticolo cristallino (Fig. 2), sino ad ottenerne i parametri della cella elementare che sono risultati essere compatibili con quelli di un pirosseno monoclinico; fra i parametri di cella, l'angolo β di circa 107° ha immediatamente portato a pensare che potesse trattarsi di un pirosseno alcalino della serie giadeite - aegirina (CAMERON *et al.*, 1973).



Fig. 2 - Immagine di alcuni picchi di diffrazione dell'aegirina ottenuti per esposizione del cristallo alla radiazione X del molibdeno e registrati dal rivelatore d'area.

Visto il particolare interesse della fase cristallina determinata per via diffrattometrica, si è provveduto alla determinazione della struttura cristallina per mezzo del raffinamento dei dati ottenuti (SHELDRICK, 1993; IBERS & HAMILTON, 1974). Il procedimento ha permesso di ricavare l'assetto strutturale del pirosseno che è risultato essere compatibile con quello dell'aegirina (Fig.3), in

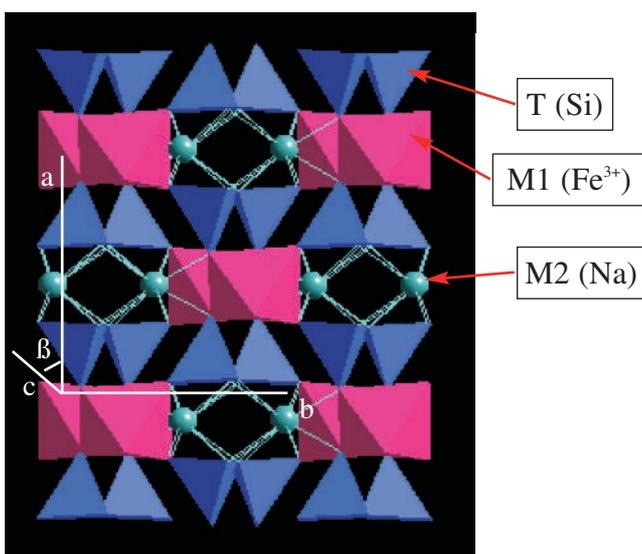


Fig. 3 - Ricostruzione schematica della struttura di un pirosseno monoclinico; nell'aegirina, i siti T, M1 e M2 sono occupati rispettivamente da Si, Fe^{3+} e Na.

particolare per la dimensione delle posizioni strutturali M1 (occupata in prevalenza da Fe^{3+}) e M2 (occupata in prevalenza da Na) e T (occupata esclusivamente da Si).

Rimaneva a questo punto la determinazione del chimismo per poter definire la reale occupanza dei siti strutturali dell'aegirina. Lo stesso frammento utilizzato per l'analisi diffrattometrica è stato inglobato in una resina su un vetrino e, dopo un'adeguata lucidatura della parte esposta del frammento, è stato sottoposto ad una indagine spettrometrica a raggi X utilizzando la microsonda elettronica AUTOSCAN AUTOSPEC del CNR, installata presso il Dipartimento di Mineralogia e Petrologia dell'Università degli Studi di Padova. Come già previsto, l'analisi chimica ha portato ad una composizione prossima al termine aegirina, con formula $(Na_{0,888}Ca_{0,112})(Fe^{3+}_{0,877}Mg_{0,086}Fe^{2+}_{0,028}Al_{0,005}Cr^{3+}_{0,001})Si_2O_6$.

I dati chimici e strutturali dell'aegirina sono riportati in Tabella 1

percentuali in ossidi		cationi sulla base di 6 ossigeni	
SiO ₂	52,24	Si	2,000
TiO ₂	0,10	Ti	0,003
Al ₂ O ₃	0,11	Al	0,006
Cr ₂ O ₃	0,03	Cr	0,001
Fe ₂ O ₃	30,44	Fe ³⁺	0,877
FeO	0,87	Fe ²⁺	0,028
MnO	0,00	Mn	0,000
MgO	1,51	Mg	0,086
CaO	2,73	Ca	0,112
Na ₂ O	11,96	Na	0,888
Totale	99,99	Totale	4,000

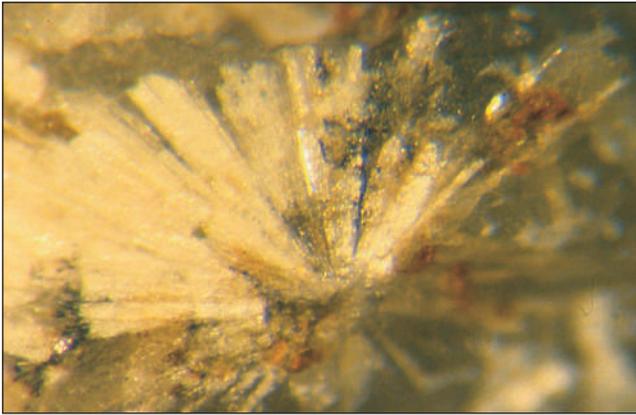
percentuali molecole		dati cristallografici	
Wo+En+Fs	11,40	a (Å)	9,678 (2)
Giadeite	0,80	b (Å)	8,817 (2)
Egirina	87,80	c (Å)	5,300 (1)
Totale	100,00	β (°)	107,28 (2)
		V _{cella} (Å ³)	431,84
		V _{M1} (Å ³)	11,02 (1)
		V _{M2} (Å ³)	12,26 (1)
		V _T (Å ³)	2,214 (2)

Tabella 1 - Dati chimici, parametri di cella e volumi dei siti strutturali dell'aegirina studiata

Lo spettro IR (eseguito in pastiglia di KBr) presenta un tracciato conforme a quello riportato da OHASHI & YAGHI, 1968 per il termine puro $NaFe^{3+}Si_2O_6$ che esibisce, in particolare, la significativa presenza di due bande a 730 e a 641 cm^{-1} . Nel campione di Pornaro tali bande compaiono rispettivamente a 732 e a 638 cm^{-1} mentre si osservano a 734 e a 645 cm^{-1} in un campione di aegirina proveniente da Malosa Plateau - Malawi, sul quale abbiamo eseguito uno spettro IR di confronto.

La carbonatoapatite

Lo spettro IR è riportato in Fig.4, mentre nella Tabella 2 sono esposti i valori degli assorbimenti delle principali bande. Sia il tracciato che la posizione degli assorbimenti risultano in buon accordo con quanto riportato dalla letteratura. Il flesso a 3240 cm^{-1} , così come il debole assorbimento a 1621 , suggeriscono la presenza di H_2O adsorbita. Nell'apatite, secondo REGNIER *et al.*, 1994, gli ioni CO_3^{2-} possono dar luogo a sostituzioni in due differenti siti cristallografici: nella colonna degli anioni OH- e F- (sostituzione di



compare anche, in associazione con la banda a 873 cm^{-1} , una seconda debole banda a 866 cm^{-1} che sembra essere esclusiva della carbonato-fluorapatite naturale.

Sulla base di queste considerazioni, è probabile quindi che il campione da noi esaminato sia sostanzialmente riferibile ad una carbonato-fluoroapatite (*Carbonate-fluorapatite*).

Fig. 4 - Gruppo raggiato di cristalli di carbonato-apatite in calcite; sviluppo massimo 4.0 mm. (Campione MCZ 2251)

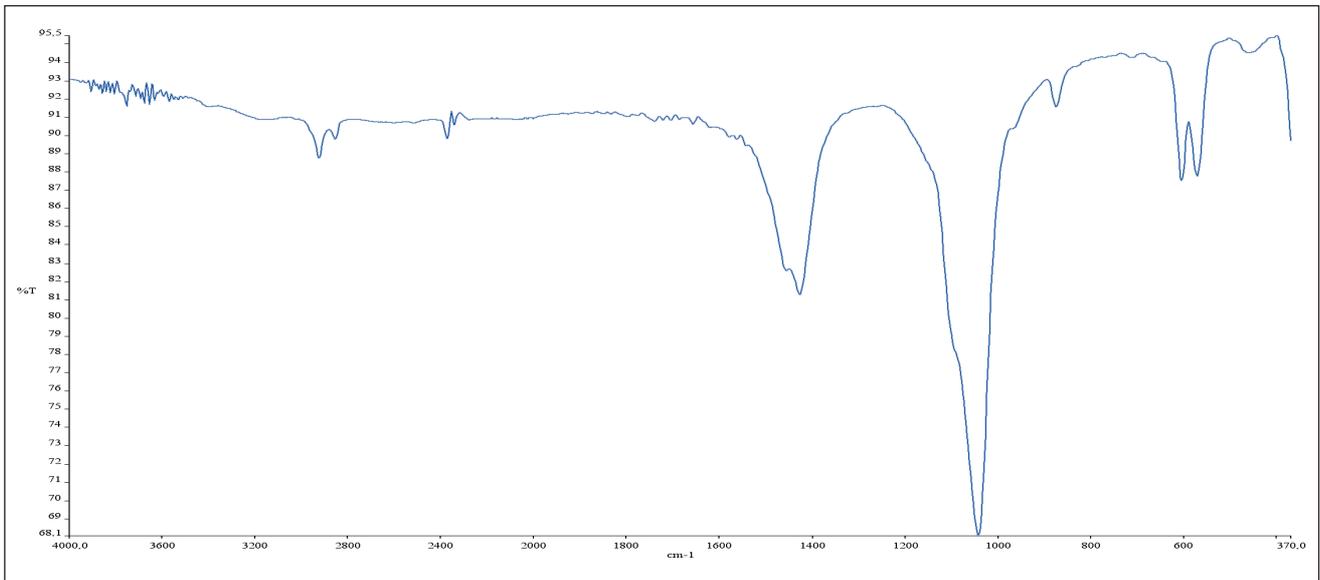


Fig. 5 - Spettro IR in pastiglia di KBr della carbonatoapatite di Pomaro eseguito con interferometro FTIR System 2000 Perkin-Elmer.

tipo A, con assorbimenti a $1540 - 1460 - 878\text{ cm}^{-1}$) oppure nel gruppo strutturale PO_4^{3-} (sostituzione di tipo B, con assorbimenti a $1455 - 1420 - 871\text{ cm}^{-1}$).

Nel campione da noi esaminato, la presenza di CO_3^{2-} costituzionale è evidenziata dal doppietto a $1457 - 1426\text{ cm}^{-1}$ e dalla banda a 873 cm^{-1} .

Mancando quindi una evidente banda a circa 1540 cm^{-1} , si tratterebbe di una sostituzione di CO_3^{2-} di tipo B, coinvolgente quindi il gruppo PO_4^{3-} .

Dai dati esposti non è però possibile risalire alla esatta composizione del minerale esaminato, ossia definire se si tratta di carbonato-fluorapatite (*Carbonate-fluorapatite*) o di carbonato-idrossiapatite (*Carbonate-hydroxylapatite*). L'esame dettagliato dello spettro IR fornisce tuttavia alcune utili indicazioni.

Come riportato da REGNIER *et al.*, 1994, nella carbonato-fluorapatite naturale la posizione del doppietto caratteristico imputabile al CO_3^{2-} costituzionale compare a 1428 e a 1458 cm^{-1} , mentre nella carbonato-idrossiapatite lo stesso doppietto si presenta a $1410 - 1460\text{ cm}^{-1}$; inoltre la sostituzione di F con ioni OH^- porterebbe alla presenza di una pur debole banda a 740 cm^{-1} che invece è assente nel nostro campione. In quest'ultimo,

Valori (in cm^{-1})	Intensità (arbitraria)	Assegnazione (* secondo REGNIER <i>et al.</i> , 1994)
3240	flesso	H_2O adsorbita?
2924	debole	?
1621	debole	H_2O adsorbita
1457	medio-forte	* CO_3^{2-}
1426	medio-forte	* CO_3^{2-}
1151	flesso	* $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$
1093	flesso	* $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$
1043	forte (massimo)	* $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$
964	debole	* $\nu_1\text{PO}_4^{3-}$
873	debole	* CO_3^{2-}
866	debolissima	* CO_3^{2-}
722	debolissima	?
606	media	* $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$
575	flesso	* $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$
571	media	* $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$
470	debole	* $\nu_2\text{PO}_4^{3-}$
454	debole	?

Tabella 2 - Assorbimenti IR della carbonatoapatite di Pomaro

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Sig. R. Carampin per il prezioso ausilio fornito durante le indagini spettrometriche tramite microsonda elettronica. Gli spettri IR preliminari sono stati eseguiti presso il Laboratorio del Museo Civico "G. Zannato", con la collaborazione tecnica di Alessandro Daleffe e Antonio Zordan, utilizzando lo spettrofotometro Perkin Elmer

mod.1420 di proprietà dell'Associazione Amici del Museo Zannato.

I campioni studiati sono depositati nella collezione mineralogica del Museo Civico "G. Zannato".

BIBLIOGRAFIA

- BOSCARDIN M., DA MEDA E. & ZORDAN A. (1988) - I minerali di un nuovo giacimento di contatto presso Schio (VI). *Riv. Mineral. Ital.*, 12, 2, 73 - 78., Milano.
- BOSCARDIN M. & ZORDAN A. (2004) - Chantalite di Val Munari: valori spettrofotometrici nell'infrarosso. *Riv. Mineral. Ital.*, 28, 3, 161 - 164, Milano.
- CAMERON M., SUENO S., PREWITT C.T. & PAPIKE J.J. (1973) - High temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene and ureyite. *American Mineralogist*, 58, 594-618.
- IBERS J.A. & HAMILTON W.C., Eds. (1974) - *International tables for X-ray crystallography*, Vol IV. Kynoch, Birmingham, Regno Unito.
- OHASHI H. & YAGHI K., (1968) - Infrared absorption spectra of Na-pyroxenes and Ca-pyroxenes. *Kobutssugaku Zasshi*, 9, 99 - 103 (estratto).
- REGNIER P., LASAGA A.C., BERNER R.A., HAN O.H., & ZILM K.W. (1994) - Mechanism of CO₃²⁻ substitution in carbonate-fluorapatite: Evidence from FTIR spectroscopy, ¹³C NMR, and quantum mechanical calculations. *American Mineralogist*, 79, 809 – 818.
- SACCARDO D. & ZORDAN A., (2002)- Il giacimento metamorfico di contatto di Maglio – Pornaro al Tretto di Schio. *Riv. Mineral. Ital.*, 26, 4, 234 - 236, Milano.
- SHELDRIK G.M. (1993) *Shelxl-93. Program for crystal structure refinement*. Università di Gottingen, Germania.
- ZORDAN A., (1999) - Brevi segnalazioni mineralogiche del Vicentino. *Riv. Mineral. Ital.*, 28, 4, 218 – 220, Milano
- ZORZI F., (2001) - *Rilevamento geologico dell'area del Tretto*. Sottotese di Laurea inedita, Università di Padova.