

VANADIOCARFOLITE

Una nuova specie da Molinello,
Val Graveglia, Liguria orientale

Andrea Palenzona, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova,
Via Dodecaneso 31 - 16146 Genova.

Alberto Martinelli, Laboratorio dei Materiali Innovativi Artificiali,
Istituto Nazionale per la Fisica della Materia, Corso Perrone 24 - 16152 Genova.

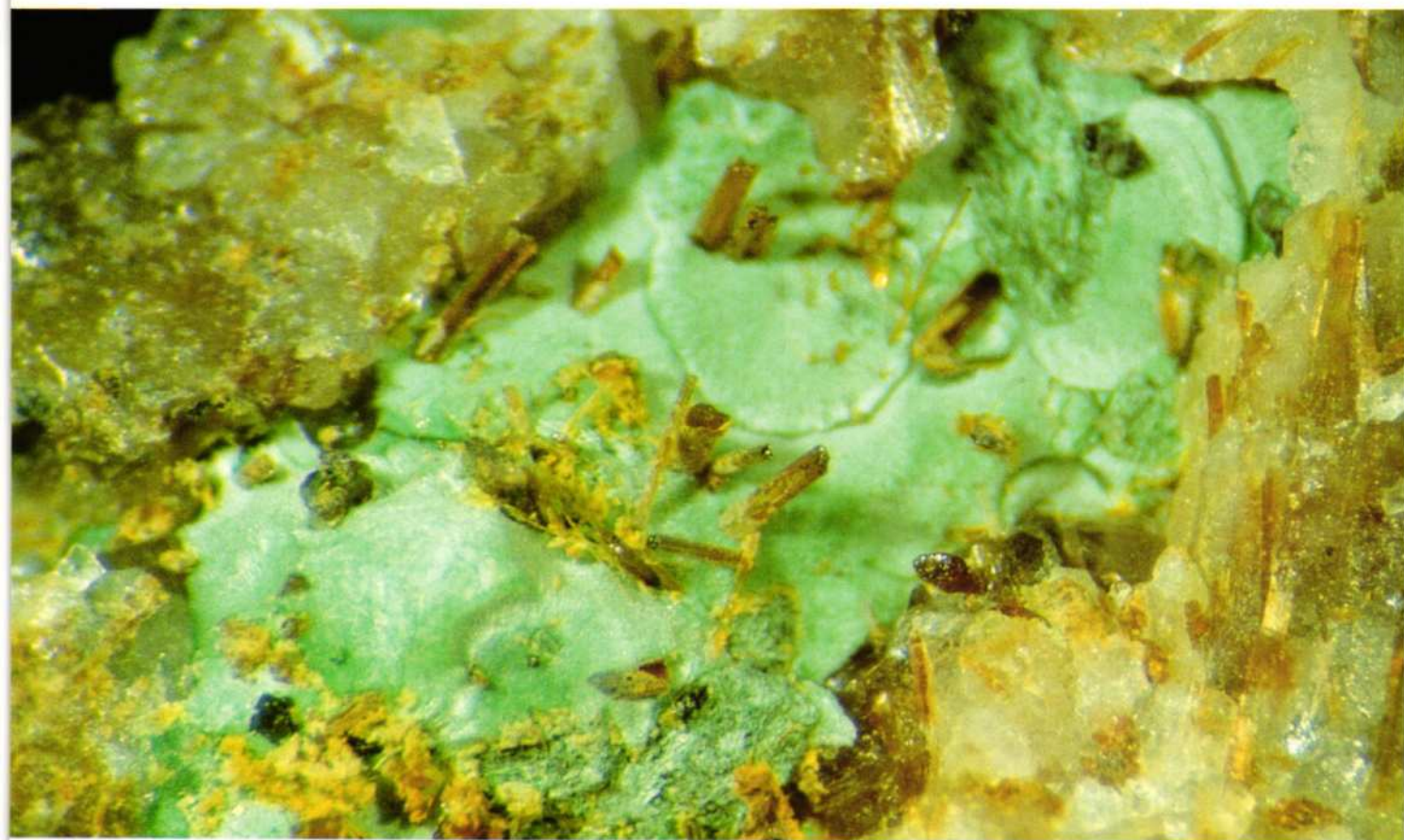
Maurizio Stuppini, Località Botasi, 61 - 16040 Né (Ge).

La prima segnalazione di carfolite nei giacimenti a manganese della Liguria orientale risale probabilmente al ritrovamento effettuato da P.O. Tiragallo, avvenuto nel 1975 alla miniera di Gambatesa e riportato da Cortesogno e Lucchetti (1976), entro una vena di quarzo nel diaspro incassante la mineralizzazione utile. La carfolite si presentava in aggregati paralleli di cristalli allungati, prismatici, di colore da arancio carico a marroncino, con lucentezza vitrea, associata a rara rodonite. Fino al 1990 non si sono avute altre segnalazioni docu-

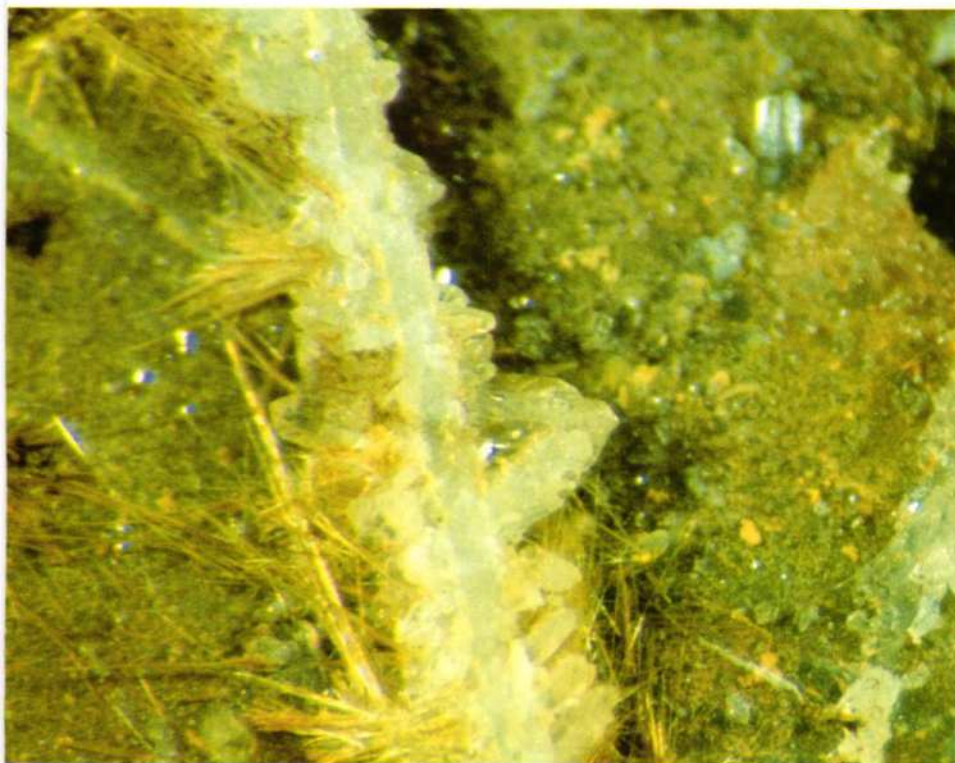
mentate. Forse qualche altro ricercatore si sarà imbattuto in questa specie, ma o non l'avrà riconosciuta o non avrà segnalato ad altri il suo ritrovamento.

Nel 1991 l'amico Marco Sturla, del Gruppo Orobico Minerali (GOM) di Bergamo, durante una sua ricerca a Molinello mi segnalava il ritrovamento di un campione molto bello di un minerale che poteva essere attribuito a carfolite; immediate analisi ai raggi X infatti confermavano questa identificazione, ma allora un po' superficialmente non ritenemmo di approfondirne lo studio.

Finalmente nel corso del 2002 Maurizio Stuppini, allora Responsabile del Museo Mineralogico di Gambatesa, venne portato a conoscenza da assidui ricercatori delle miniere della Val Graveglia del ritrovamento, entro alcune venette di un legno mineralizzato rinvenuto a Molinello, di un minerale in ciuffi di cristallini prismatici allungati da alcuni decimi fino ad alcuni millimetri di lunghezza, di colore da marrone chiaro a marrone scuro, non facilmente identificabili. Anche in questo caso i raggi X permisero di riconoscere i campioni in esame



Cristalli prismatici di vanadiocarfolite; miniera Molinello (1991); campo 2 x 3 cm. Coll. e foto A. Palenzona.



Cristalli aciculari di vanadiocarfolite; miniera Molinello (2002); campo 1.5 x 2 cm. Coll. e foto A. Palenzona.

come carfolite, ma in più, accurate analisi alla microsonda elettronica misero in evidenza la presenza di vanadio in quantità variabile da cristallo a cristallo, fino a raggiungere percentuali assai elevate nei cristalli di colore più scuro. Secondo le recenti disposizioni dell'IMA è possibile richiedere l'attribuzione di "nuova specie", oltre che nei casi consueti, anche quando in un minerale il catione presente in un sito cristallografico viene sostituito da più del 50% con un altro catione o ancora, quando uno di due o più siti cristallografici occupati da uno stesso catione viene sostituito da più del 50% di un altro catione, come nei casi della stronziopiemontite (Sr per Ca), della vanadomalayaite (V per Sn) o della brewsterite-Ba (Ba per Sr). Per questa ragione iniziammo con i colleghi di Mineralogia del DIPTERIS (Dipartimento per lo Studio del Territorio e delle Risorse) dell'Università di Genova uno studio sistematico e completo di questi campioni per ottenere tutte le informazioni cristallografiche, chimiche e fisiche necessarie a rivendicare l'eventuale nuovo minerale e il nome proposto. L'esito di questi studi ha permesso di determinare una nuova specie minerale, approvata dall'IMA (IMA 2003-055), a cui è stato attribuito il nome di vanadiocarfolite (Basso *et al.*, 2005). L'analisi chimica qualitativa e quantitativa è stata effettuata con l'impiego di un microscopio elettronico con annessa

microanalisi ARL-SEM-Q in dispersione di lunghezza d'onda WDS. Sono stati esaminati più cristalli prelevati da differenti campioni e per ciascuno di essi sono stati eseguiti diversi punti analisi. I risultati ottenuti mostrano in ogni caso la presenza del vanadio, ma mentre per ciascun singolo cristallo la composizione si mantiene costante, questa varia da cristallo a cristallo arrivando in molti casi a superare il 50% della sostituzione vanadio per alluminio. Poiché esistono specie appartenenti al gruppo della carfolite contenenti anche tracce di elementi alcalini leggeri quali il litio, è stata condotta anche un'analisi di spettroscopia di assorbimento atomico che tuttavia ha escluso la presenza di questo elemento nei nostri campioni. In tabella sono riportati i dati analitici per i due cristalli esaminati e raffinati struttural-

Dati analitici dei due cristalli xx1 e xx2.

Costituente	Percentuale in peso	
	xx1	xx2
K ₂ O	0,18	0,98
CaO	0,00	0,00
MnO	17,98	18,10
MgO	1,27	1,02
FeO	0,32	0,30
TiO ₂	0,00	0,00
V ₂ O ₃	11,29	20,94
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	23,04	14,53
SiO ₂	35,43	33,61
Totale	89,32	89,48

mente: xx1 e xx2; ai gruppi OH va ascrivita la percentuale in peso necessaria a portare il valore totale a 100.

Potremo pertanto rappresentare questi campioni con la formula semplificata, tralasciando gli altri cationi presenti in tracce, $Mn(V_xAl_{1-x})Si_2O_6(OH)_4$. Sono riportati in un grafico alcuni dei dati ottenuti mediante la microsonda elettronica WDS su diversi cristalli presenti sull'olotipo; il grafico evidenzia l'ampio intervallo di composizione all'interno del quale si verifica la sostituzione di Al^{3+} con V^{3+} , indicando quindi un altrettanto ampio campo di solubilità allo stato solido tra la carfolite e la vanadiocarfolite. In particolare, alcuni cristalli presentano una concentrazione atomica di Al superiore al 50% e per questo sono classificabili come carfolite arricchita in vanadio.

Lo studio e il conseguente affinamento della struttura cristallina sono stati eseguiti con i raggi X su cristallo singolo, utilizzando un diffrattometro a quattro cerchi Mach 3, Enraf-Nonius e i consueti programmi di calcolo ORFLS (Busing *et al.*, 1962). Sono stati utilizzati due diversi cristalli cor-

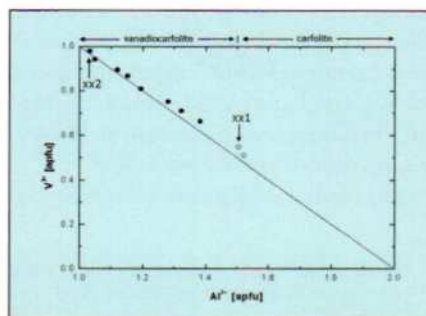
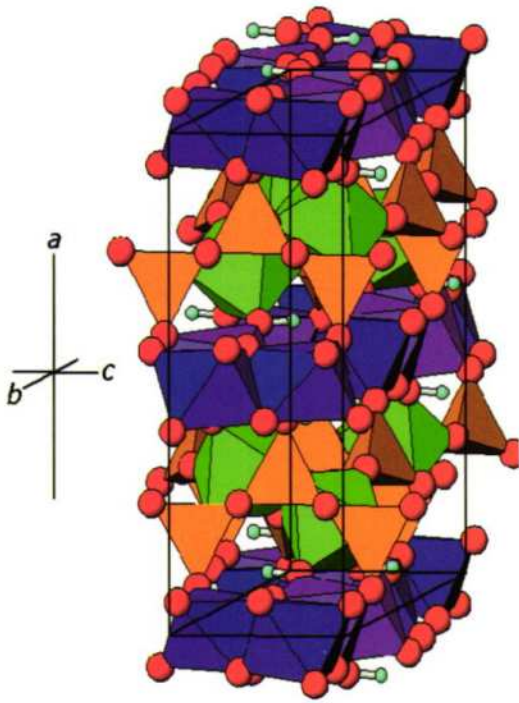


Diagramma ottenuto dai dati della microsonda elettronica che illustra la sostituzione di Al^{3+} con V^{3+} espressa in atomi per formula unitaria (afpu); ●: vanadiocarfolite; ○: carfolite; xx1 e xx2 cristalli esaminati mediante diffrazione di raggi X.

rispondenti agli estremi della soluzione cationica vanadio per alluminio e corrispondenti alle due formule semplificate: $Mn(V_{0,5}Al_{1,5})Si_2O_6(OH)_4$ e $MnVAlSi_2O_6(OH)_4$. Il secondo di questi rappresenta la nuova specie oggetto del presente articolo. La vanadiocarfolite è isotipica con la carfolite. Cristallizza nel sistema ortorombico, con gruppo spaziale *Ccca*. Le costanti della cella elementare sono:

$$a = 11.380(2), b = 20.681(9), \\ c = 5.188(1) \text{ \AA}.$$

La cella elementare contiene 8 unità formula; la densità misurata è 3,10 g/cm³; quelle calcolate per i due cristalli sono rispettivamente 3,08 e 3,16 g/cm³.



Struttura della vanadiocarfolite.

La struttura della vanadiocarfolite è caratterizzata dalla presenza di strati di ottaedri coordinati da Mn (ottaedri viola) e Al (ottaedri blu), i cui vertici sono occupati da atomi di O (sfere rosse); i gruppi OH sono legati agli atomi di Mn, con l'atomo di O in uno dei vertici dell'ottaedro; gli atomi di H sono rappresentati da sferette celesti.

Nelle cavità strutturali all'interno di

questi strati si possono trovare gli atomi di K, non riportati in figura in quanto non compaiono nella formula ideale del minerale. Gli atomi di Si sono al centro di tetraedri (tetraedri arancione) che formano catene a zig-zag sviluppate parallelamente all'asse c; coppie di queste catene sono separate tra loro dagli ottaedri coordinati da V (ottaedri verde).

Il diffrattogramma delle polveri per la vanadiocarfolite è stato ottenuto con la camera di Guinier e standard interno (Si) e si riferisce a un campione di composizione pressoché identica a quella sopra riportata; in tabella sono riportate le distanze interplanari che originano i primi 40 picchi di diffrazione con le intensità relative e gli indici dei piani.

Alcuni cristalli sono stati anche analizzati al microscopio elettronico in trasmissione TEM utilizzando un apparecchio Jeol JEM-2010, operante a 200 kV e dotato di microsonda a dispersione di energia (EDS: Oxford Pentafet). I diffrattogrammi elettronici risultano compatibili con la struttura ottenuta al cristallo singolo, mentre le analisi EDS sono qualitativamente in buon accordo con quelle ottenute con la microsonda WDS.

Gruppo della carfolite

La composizione chimica delle specie minerali appartenenti al gruppo della

carfolite può essere indicata con la formula generica $M_2Al_4Si_4O_{12}(OH)_8$, in cui M rappresenta un catione bivalente.

- carfolite ($M = Mn^{2+}$) (Lindemann *et al.*, 1979),
- ferrocarfolite ($M = Fe^{2+}$) (MacGillavry *et al.*, 1956)
- magnesiocarfolite ($M = Mg^{2+}$) (Viswanathan, 1981).

Nella struttura possono anche essere ospitati elementi alcalini e alcalino-terrosi e si ha così la formazione di: balifolite

$BaMg_2LiAlSi_4O_{12}(OH,F)_8$ (Peng Zhizhong *et al.*, 1987)

potassic-carfolite $(K, \square)(Li, Mn^{2+})_2Al_4Si_4O_{12}(OH)_4(F, OH)_4$ (Tait *et al.*, 2004).

Tutte queste fasi, così come la vanadiocarfolite, cristallizzano nel sistema ortorombico, gruppo spaziale *Ccca*.

BIBLIOGRAFIA

- BASSO R., CABELLA R., LUCCHETTI G., MARTINELLI A. & PALENZONA A. (2005) - Vanadiocarfolite $Mn^{2+}V^{3+}Al(Si_2O_6)(OH)_4$, a new mineral from the Molinello Mine, Northern Apennines, Italy - *Eur. Journ. Mineral.* **17**, 3, 501-507(7).
- BUSING W. R., MARTIN K. O. & LEVY H. S. (1962) - ORFLS, a Fortran crystallographic least-squares program - *U.S. National Technical Information Service*, ORNL-TM-305.
- CORTESOGNO L. & LUCCHETTI G. (1976) - Carfolite nei diaspri della Val Graveglia: caratteristiche mineralogiche e considerazioni genetiche - *Ofoliti*, **1**, 373-382.
- LINDEMANN W., WÖGERBAUER R. & BERGER P. (1979) - Die Kristallstruktur von Karpholite $(Mn_{0.97}Mg_{0.08}Fe^{II}_{0.07})(Al_{1.90}Fe^{III}_{0.01})Si_2O_6(OH)_4$ - *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 282-287.
- MACGILLAVRY C. H., KORST W. L., WEICHEL MOORE E. J. & VAN DER PLAS H. J. (1956) - The crystal structure of ferrocarpholite - *Acta Crystallogr.* **9** 773-776.
- PENG ZHIZHONG, MA ZHESHENG & HAN SHAOXU (1987) - The refinement of crystal structure of balifolite - *Scientia Sinica*, **30**, 779-784.
- TAIT K. T., HAWTHORNE F. C., GRICE J. D., JAMBOR, J. L. & PINCH, W.W. (2004) - Potassic-carpholite, a new mineral species from the Sawtooth batholith, Boise County, Idaho, U.S.A. - *Canad. Mineralogist*, **42** 121-124.

Distanze interplanari, intensità relative e indici dei piani per i primi 40 picchi di diffrazione della vanadiocarfolite.

d [Å]	I [%]	hkl	d [Å]	I [%]	hkl
6.915	10	200	2.524	8	171
5.748	86	220	2.516	3	022
5.170	43	040	2.441	3	460
4.729	76	111	2.429	3	202
3.971	12	131	2.424	8	511
3.851	13	221	2.421	4	280
3.457	15	400	2.391	8	132
3.447	25	060	2.364	9	222
3.279	20	420	2.319	1	042
3.236	7	241	2.305	1	600
3.149	9	151	2.301	3	531
3.085	26	260	2.250	2	620
3.082	78	331	2.247	19	312
2.874	19	440	2.243	11	371
2.772	19	421	2.198	25	242
2.651	59	261	2.194	9	281
2.648	100	351	2.077	2	191
2.594	11	002	2.075	19	402
2.585	19	080	2.073	5	062
2.530	11	112	2.070	7	480

VISWANATHAN K. (1981) - The crystal structure of Fe-Mg-carpholites - *Contrib. Mineral. Petrol.*, **70**, 41-47.

ABSTRACT

VANADIOCARPHOLITE: A NEW MINERAL FROM MOLINELLO, VAL GRAVEGLIA, EAST LIGURIA

Since 1975 carpholite was recognised among the minerals found in the manganese mines of Val Graveglia, but only recently a few specimens of this mineral were discovered again and probably this explains why the mineral has never been completely characterized before.

The last find occurred in 2002 in small veins of a mineralised wood from Molinello, where carpholite occurs as millimetric aggregates of acicular prismatic crystals, characterized by a colour ranging from honey yellow - brown to brown.

In each case the analyses carried out revealed the presence of vanadium replacing aluminium; in particular the com-

position of each vanadiocarpholite crystal was homogeneous, but different from crystal to crystal; the amount of vanadium substitution exceeded 50% in the darker crystals.

By means of crystallographic investigations using X-ray single crystal diffraction, electronic microprobe analyses and other physical and chemical properties a new mineral has been defined and approved by IMA, with the name vanadiocarpholite - $MnVAlSi_2O_6(OH)_4$. Vanadiocarpholite is associated with volborthite, lenoblite, roscoelite and chalcocite.

ZUSAMMENFASSUNG

VANADIUMKARPHOLITH: EINE NEUE MINERALART AUS MOLINELLO, VAL GRAVEGLIA, OST-LIGURIEN

Karpholith ist seit 1975 unter den Mineralarten der Manganminen von Val Graveglia bekannt, aber er wurde nur selten und in spärlichen Mengen in nachfolgenden Jahren gefunden. Das ist der Grund vielleicht warum dieses

Mineral noch nicht gründlich charakterisiert wurde. Der letzte Fund fand im 2002 statt und zwar in kleinen Adern eines mineralisierten Holzstückes aus Molinello, wobei tritt der Karpholith in mm-großen Aggregaten aus nadeligen, prismatischen Kristallen, mit honiggelber oder kastanienbrauner Farbe, auf.

Auf alle Fälle kommt Vanadium als Ersatz von Aluminium vor, mit einer Besonderheit: jeder untersuchte Kristall weist eine konstante Konzentration auf, aber diese schwankt in den verschiedenen Kristallen, indem sie Ersatzwerte bis über 50% in dunkleren Kristallen aufweist.

X-Strahlen kristallographische Forschungen auf Einzelkristallen, sorgfältige Analysen durch Elektronen-Strahl Mikrosonde und die Bestimmung der physischen und chemischen Eigenschaften gestatteten der IMA-Kommission dieses Mineral als neue Mineralart mit dem Name Vanadiumkarpholith $MnVAlSi_2O_6(OH)_4$ zu bestimmen. In Vergesellschaftung wurden beobachtet: Volborthit, Lenoblit, Roscoelith und Chalkosin.

DIAMOCI UN TAGLIO!

I corsi di taglio
dell'Istituto
Gemmologico
Italiano

SESTO SAN GIOVANNI (MI)
Viale Gramsci, 228
Tel. 02 2409354 - Fax 02 2406257
info@igi.it

ROMA
Via Appia Nuova, 52
Tel. 06 77208353 - Fax 06 70475685
roma@igi.it