

Appendice B: studi su xonotliti italiane

Xonotlite – Gruppo di Gorro (Berceto, Parma)

Adorni (2002) ha descritto la mineralogia di alcuni filoncelli rodingitici presenti in una cava aperta nelle serpentiniti delle sequenze ofiolitiche dell'Appennino Settentrionale; alcuni campioni, inviati da Adorni all'attenzione del dott. Francesco Guelfi per una identificazione delle specie mineralogiche, mostravano la presenza di un minerale fibroso bianco che fu identificato, sulla base di un diffrattogramma di polveri, come xonotlite. Nel corso di questo lavoro di tesi abbiamo riesaminato i campioni di xonotlite di questa località, caratterizzandoli chimicamente e sottoponendoli ad analisi termogravimetriche.

La xonotlite del Gruppo di Gorro (Berceto, Parma) forma vene fibrose bianche incassate nelle serpentiniti. L'osservazione in microscopia elettronica a

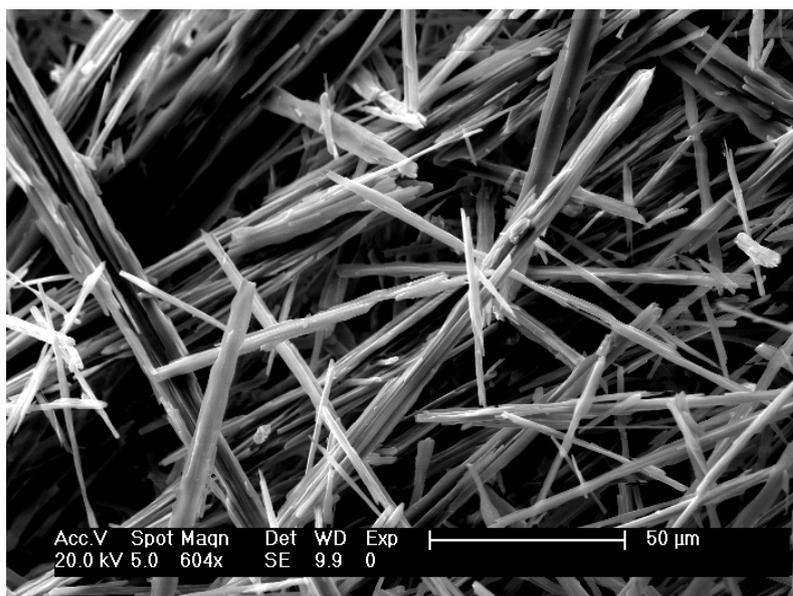


Fig. B.1 – Xonotlite, cristalli aciculari finemente fibrosi. Gruppo di Gorro, Berceto, Parma. Foto F. Guelfi.

scansione mostra la forte fibrosità di questi campioni, con i singoli individui aventi dimensioni di pochi μm (fig. B.1).

La xonotlite del Gruppo di Gorro è stata identificata mediante diffrattometria di raggi X con camera Gandolfi (tab. B.1). Come discusso precedentemente, Bernstein *et al.* (2009) hanno determinato i differenti politipi della xonotlite utilizzando la diffrazione da polveri ed individuando una serie di riflessi caratteristici diagnostici dei vari politipi. Essi hanno così rilevato che i campioni naturali compaiono spesso come intercrescite di due o più politipi.

Tab. B.1 – Diffrattogramma di polvere della xonotlite di Gruppo di Gorro

d_{hkl}	I_{hkl}	hkl	d_{hkl}	I_{hkl}	hkl
8.44	vw	1 0 0	2.347	mw	0 0 6
7.03	w	0 0 2	2.255	w	$\bar{1}$ 0 6
4.252	m	2 0 0	2.13	w b	
3.903	w	0 1 3	2.035	ms	$\bar{2}$ $\bar{2}$ 4, $\bar{3}$ 2 4

3.628	m	$\bar{2}02, 20\bar{2}$	1.945	s	$3\bar{2}2, 4\bar{2}\bar{2}$
3.448	vw	$\bar{1}\bar{1}3$	1.853	w	$\bar{1}40$
3.256	m	$\bar{1}04$	1.821	mw	$\bar{4}04$
3.074	m	$120, \bar{2}20$	1.749	mw	$3\bar{2}4, 4\bar{2}4$
2.825	m	$300, \bar{1}\bar{2}\bar{2}, \bar{2}\bar{2}\bar{2}$	1.707	m	$108, 2\bar{2}4, \bar{3}\bar{2}\bar{6}$
2.692	m	204	1.639	w	502
2.623	vw	$\bar{3}02$	1.574	mw	$\bar{4}06$
2.497	m	$024, 1\bar{2}4$	1.516	m	$144, 3\bar{4}4$

Le intensità sono stimate visivamente: s = forte, ms = medio-forte, m = medio, mw = medio-debole, w = debole, vw = molto debole, b = largo. L'indicizzazione dei riflessi è basata sulla cella del politipo $M2a2b2c$ (Hejny & Armbruster, 2001).

L'esame del diffrattogramma di polveri della xonotlite del Gruppo di Gorro consente di ipotizzare che il politipo più abbondante sia rappresentato dal politipo $M2a2b2c$. Bernstein *et al.* (2009) riportano come il riflesso caratteristico più

Tab. B.2 – Analisi chimiche EDS della xonotlite di Gruppo di Gorro

	wt. %	σ
SiO ₂	51.27	1.71
Al ₂ O ₃	0.36	0.05
CaO	48.10	1.70
MgO	0.28	0.15
totale	100.00	

diagnostico per il riconoscimento di tale politipo sia il riflesso 013, che cade a 22.7° in 2 θ (radiazione CuK α), corrispondente a una $d_{013} = 3.91 \text{ \AA}$. Inoltre sono presenti altri riflessi caratteristici di tale politipo, deboli e larghi, a ~25.8° e 34.2° in 2 θ (corrispondenti rispettivamente a 3.448 e 2.623 \AA).

Le analisi chimiche, condotte in modalità EDS, hanno consentito di ottenere i risultati riportati in tab. B.2. A tali risultati deve aggiungersi il contenuto in H₂O, misurato mediante analisi termogravimetrica. Quest'ultimo studio, condotto su ~ 20 mg di polvere ottenuta macinando il campione di Gruppo di Gorro, ha mostrato una perdita in peso di ~ 3 wt. % fra T ambiente e 1000°C; tale perdita avviene in due fasi (fig. B.2).

Entro i 110°C viene persa l'acqua presente sotto forma di umidità adsorbita sui granelli di polvere; fra 110°C e 780°C si ha un'ulteriore modesta perdita di peso pari a 0.6 wt. %. Successivamente, fra 780° e 880°C si ha una perdita di peso attorno a 2.5 wt. %. Pertanto la complessiva perdita di peso del campione è attorno a 3 wt. %. La perdita in peso fra 780° e 880°C è correlabile con la perdita di acqua presente come ossidrili nella struttura della xonotlite a cui si associa, nella curva DSC, un picco endotermico legato alla trasformazione xonotlite \rightarrow wollastonite, in accordo con quanto descritto da Shaw *et al.* (2000). La progressiva perdita di peso fra 110° e 780°C potrebbe essere legata alla perdita di H₂O molecolare. Churakov & Mandaliev (2008) hanno ipotizzato la presenza

di difetti nelle doppie catene silicatiche della xonotlite; in tali difetti potrebbero in alcuni casi essere allocate delle molecole di H₂O.

Se ammettiamo che il contenuto in OH sia legato alla perdita in peso di 2.5 wt. % e che la perdita di peso di 0.6 wt. % sia dovuta alla presenza di molecole di H₂O, la composizione chimica della xonotlite del Gruppo di Gorro potrebbe essere scritta, sulla base di 6 (Ca+Mg), come (Ca_{5.95}Mg_{0.05})(Si_{5.92}Al_{0.05})O_{16.83}(OH)_{2.17}·0.1H₂O. La sostituzione Si⁴⁺/Al³⁺ è bilanciata attraverso la seguente doppia sostituzione: Si⁴⁺ + O²⁻ = Al³⁺ + OH⁻. Il rapporto fra cationi appartenenti agli strati di poliedri Ca ed i cationi tetraedrici è ~1, in accordo con la formula teorica della xonotlite.

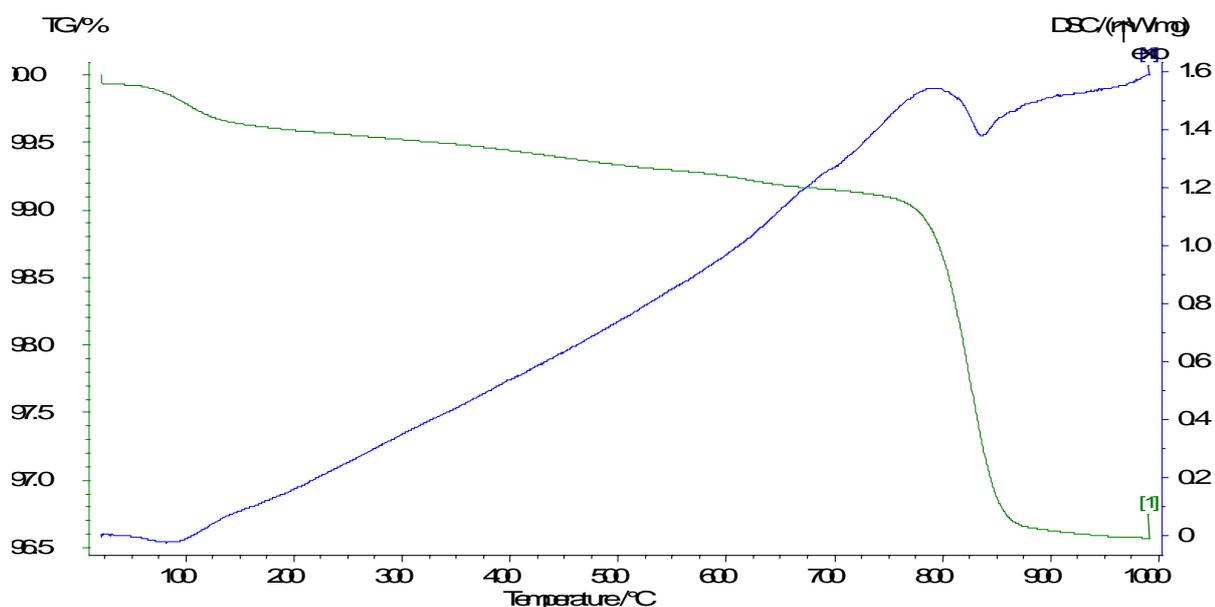


Fig. B.2 – Analisi termo-gravimetrica della xonotlite di Gruppo di Gorro (Berceto, Parma).

Come descritto sopra, attorno a 840°C è presente, nella curva DSC, un picco endotermico correlato alla perdita di H₂O. Il diffrattogramma di polveri raccolto sul prodotto finale dello studio termo-gravimetrico ha mostrato la completa trasformazione della xonotlite in wollastonite. Il rapporto Ca/Si nella xonotlite è il medesimo della wollastonite (1:1) e pertanto il prodotto di disidratazione dovrebbe essere rappresentato da un'unica fase anidra.

Xonotlite – Montecastelli (Pomarance, Pisa)

Nel secondo volume della *Mineralogia della Toscana*, A. D'Achiardi (1873) descriveva la presenza, nel Museo di mineralogia pisano, di alcuni noduli tenacissimi, aventi struttura fibroso-raggiata, formati da esili fibre traslucide di colore bianco o bianco-giallastro, con lucentezza sericeo-madreperlacea. I campioni provenivano dagli affioramenti di serpentiniti dell'area di Montecastelli (Pomarance, Pisa) ed erano etichettati sotto il nome "pectolite". Tuttavia le analisi

chimiche mostravano una formula che difettava in SiO_2 rispetto a questa fase e D'Achiardi avanzava alcuni dubbi circa la reale natura di questi campioni. Manasse (1906) ripeté l'analisi chimica ottenendo risultati molto diversi; in particolare rilevò un contenuto di Na decisamente minore rispetto a quanto era stato misurato dal primo analista, Francesco Stagi. Manasse

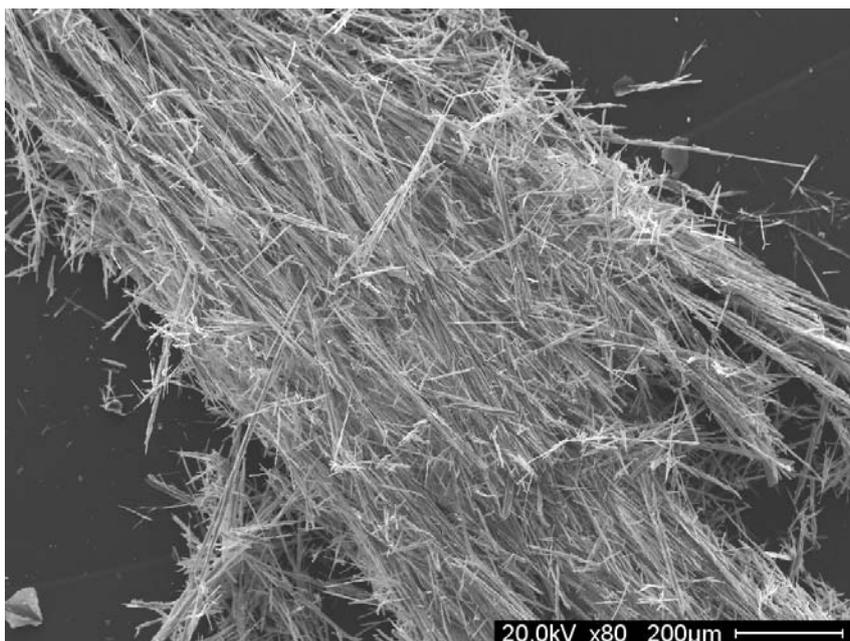


Fig. B.3 – Xonotlite, cristalli aciculari fibrosi. Montecastelli, Pomarance, Pisa. Collezione MSN Università di Pisa.

concluse così di trovarsi di fronte non a pectolite ma bensì a wollastonite. Tuttavia la presenza di circa 3 wt.% H_2O mal si accordava con la chimica di quest'ultimo inosilicato. Bonaccorsi *et al.* (1996) hanno riesaminato i campioni di Montecastelli e, mediante l'utilizzo di tecniche

diffrazzometriche (sia di polveri che di cristallo singolo), hanno mostrato trattarsi di xonotlite. Gli studi di cristallo singolo hanno evidenziato un forte disordine palesato dalla presenza, nella classe di riflessi con $k = 2n+1$, di *streaks* diffusi lungo \mathbf{a}^* . I parametri della sottocella

	D'Achiardi (1873)	D'Achiardi (1873)	Manasse (1906)	Questo lavoro
	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %
SiO_2	42.0	42.0	49.95	50.04
Al_2O_3	2.3	2.5	0.36	
Fe_2O_3			0.18	
MgO			0.42	
CaO	38.7	38.2	46.55	49.96
Na_2O	14.2	14.2	0.72	
H_2O	2.8	2.8	2.98	
totale	100.0	99.7	101.16	

monoclinica ottenuti da Bonaccorsi *et al.* (1996) sono a 17.10(2), b 3.667(2), c 7.012(3) Å, β 90.34(4)°.

Nel corso di questa tesi di dottorato abbiamo riesaminato questi campioni di xonotlite al fine di tentare la risoluzione strutturale mediante raffinamento Rietveld. Infatti le osservazioni in microscopia elettronica a scansione mostravano come gli aggregati di cristalli aciculari bianchi di

xonotlite fossero minutamente fibrosi, con la dimensione dei singoli individui aciculari dell'ordine di pochi μm (fig. B.3) e pertanto difficilmente studiabili con tecniche di cristallo singolo.

I risultati di un'analisi chimica areale condotta sul campione di fig. B.3 sono riportati in tab. B.3, assieme ai risultati analitici riportati in D'Achiardi (1873) e Manasse (1906). Il contenuto di H_2O è stato determinato mediante analisi termo-gravimetrica (fig. B.4). Essa ha evidenziato una perdita in peso di circa 3.8 wt.%. Dopo una prima modesta perdita in peso, legata probabilmente alla perdita di umidità adsorbita sulla superficie dei grani di polvere, la xonotlite mostra una debole perdita di peso (circa 1.3 wt.%) da 110° fino a circa 770°C; al di sopra di questa temperatura si ha un ulteriore perdita di peso pari a circa 2.5 wt.%.

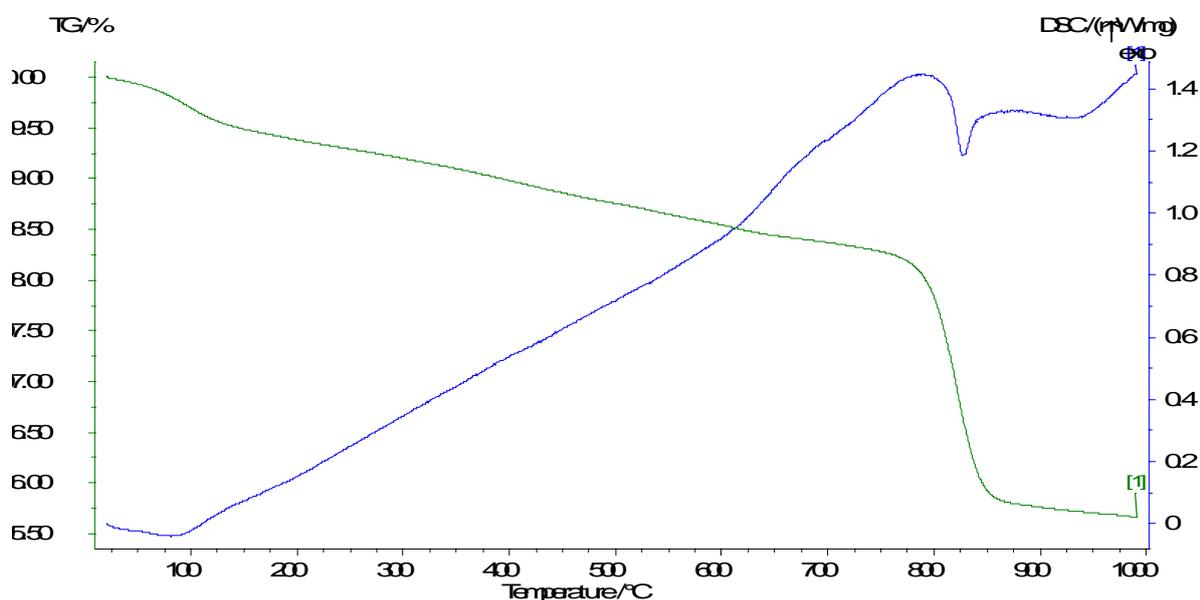


Fig. B.4 – Analisi termo-gravimetrica della xonotlite di Montecastelli (Pomaranze, Pisa).

Come per la xonotlite del Gruppo di Gorro, anche in questo caso possiamo ipotizzare che la perdita fra 770° e 860°C sia legata alla perdita di ossidrili mentre la precedente perdita di peso sia da correlare con la possibile perdita di H_2O molecolare. Va notato come l'analisi areale porti a calcolare un rapporto Ca/Si pari a 1.06. Pertanto la maggiore perdita in peso nel tratto fra 110° e 770°C potrebbe essere legata ad un maggior contenuto di molecole di H_2O , a loro volta legata ad una maggior presenza di difetti nelle catene silicatiche, difetti che favorirebbero l'ingresso di H_2O nella struttura della xonotlite (Churakov & Mandaliev, 2008). Ricalcolando l'analisi chimica sulla base di 6 Ca *pfu*, si ottiene $\text{Ca}_{6.00}\text{Si}_{5.67}\text{O}_{16.38}(\text{OH})_{1.89}\cdot 0.49\text{H}_2\text{O}$. Essa indicherebbe un deficit di Si, con la possibile introduzione di molecole di H_2O . Il ricalcolo degli anioni è stato basato sulla neutralità del bilancio elettrostatico e sull'assunzione che il contenuto in OH corrispondesse a ~2.5 wt.%.

Contemporaneamente allo studio chimico della xonotlite di Montecastelli, è stato pianificato uno studio strutturale da condurre mediante il raffinamento Rietveld. Abbiamo quindi effettuato una raccolta con diffrattometro per polveri Bruker AXS D8 con rivelatore PSD lineare e radiazione $\text{CuK}\alpha$, preparando una polvere che è stata posta in un capillare di diametro 0.7 mm; ogni scansione è stata di 0.015° in 2θ , con velocità variabili. Fra 5° e 60° la velocità è stata di 16 s/step; fra 60° e 110° è stata di 32 s/step. L'errore di zero è stato calibrato utilizzando polvere di corindone (SRM 676), valutando in 0.01° in 2θ l'entità di tale errore. La figura B.5 mostra il diffrattogramma di polveri osservato.

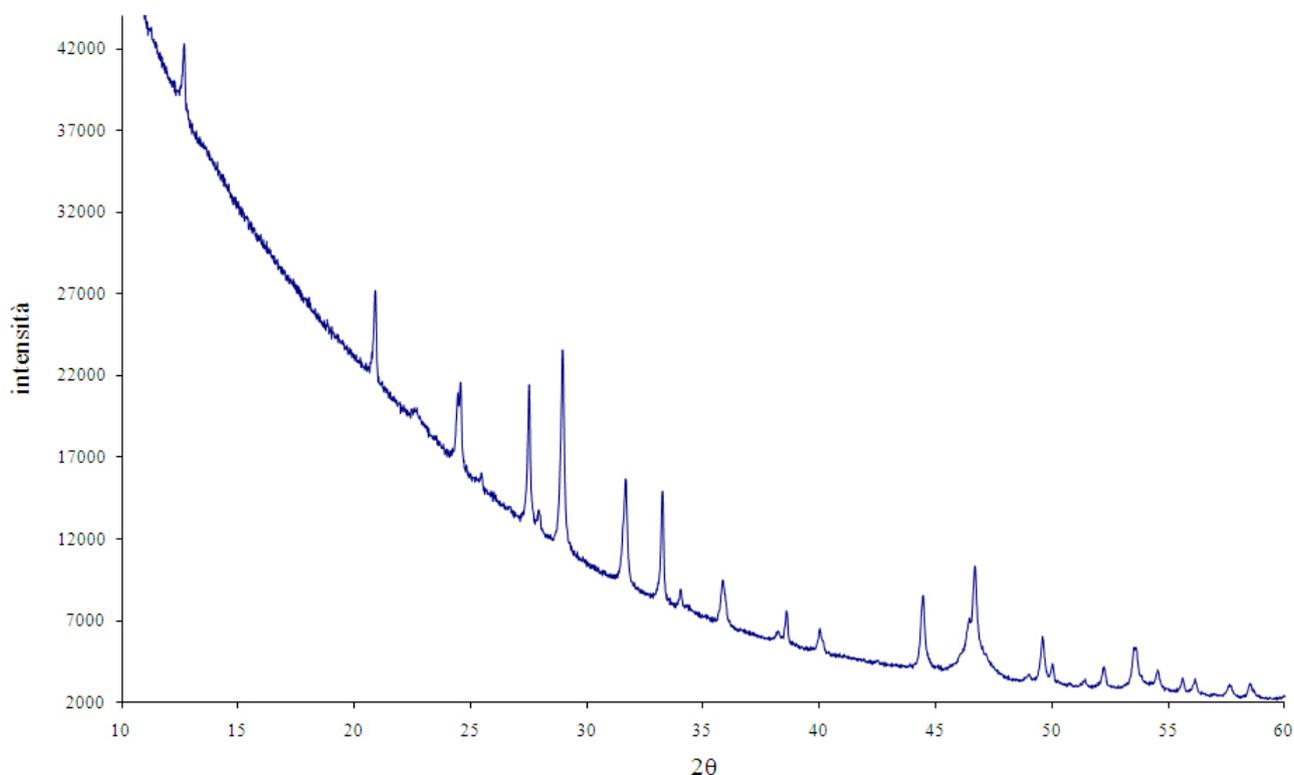


Fig. B.5 – Diffrattogramma di polveri della xonotlite di Montecastelli.

I riflessi osservati corrispondono a quelli di famiglia con $k = 2n$, ad eccezione di alcuni riflessi deboli e diffusi; in particolare si osserva un riflesso a 22.6° (2θ) (fig. B.6). Seguendo Bernstein *et al.* (2009), tale riflesso è diagnostico del politipo $M2a2b2c$.

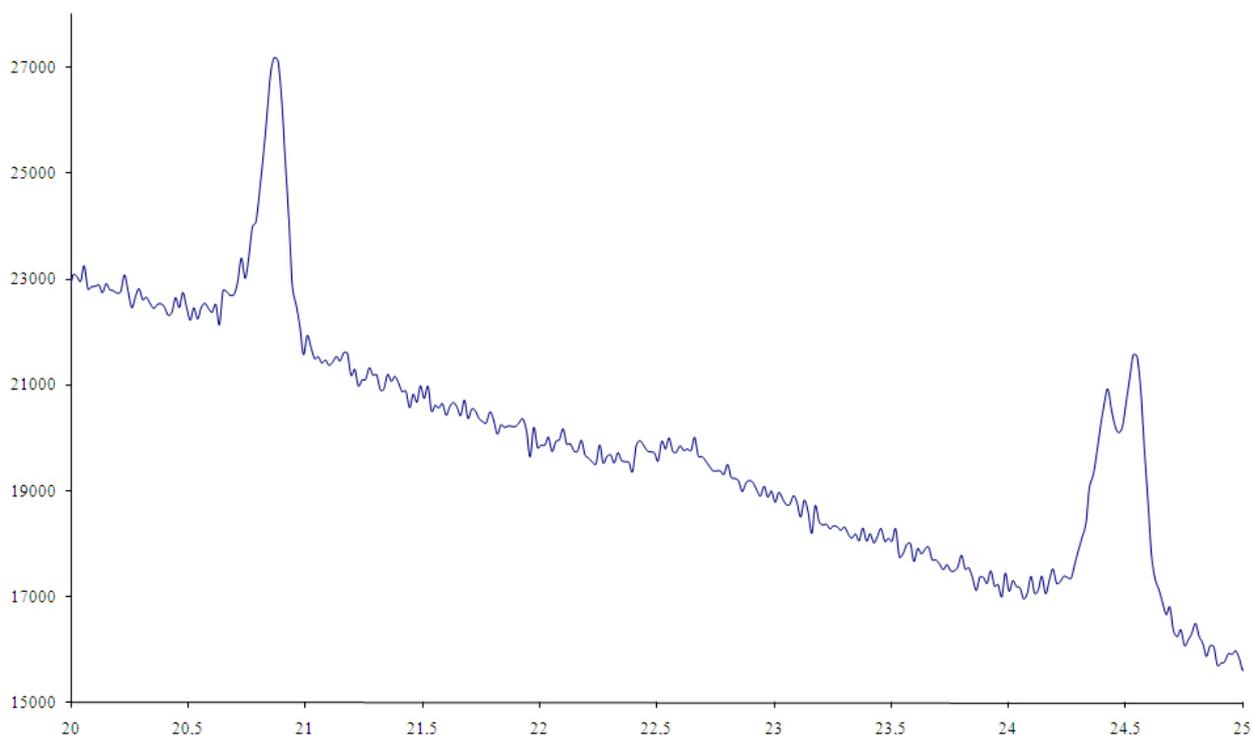


Fig. B.6 – Intervallo angolare fra 20 e 25° (in 2θ) del diffrattogramma di polveri della xonotlite di Montecastelli. Il picco debole e largo a 22.6° in 2θ corrisponde al riflesso 013 del politipo $M2a2b2c$ della xonotlite.

Il raffinamento è stato eseguito andando ad effettuare un preliminare raffinamento Le Bail, modellando quindi i parametri di profilo dei picchi di diffrazione ed i parametri di cella. I parametri di cella raffinati sono: a 8.7076(3), b 7.3504(2), c 14.0012(4) Å, α 89.903(4)°, β 90.360(3)°, γ 102.173(5)°, gruppo spaziale $A\bar{1}$.

Fissati i parametri di profilo è stato quindi effettuato il raffinamento Rietveld. La figura B.7 mostra il diffrattogramma di polveri con il profilo calcolato (in rosso) e la linea delle differenze sulla base del raffinamento del politipo $M2a2b2c$. Le maggiori differenze si hanno per i riflessi

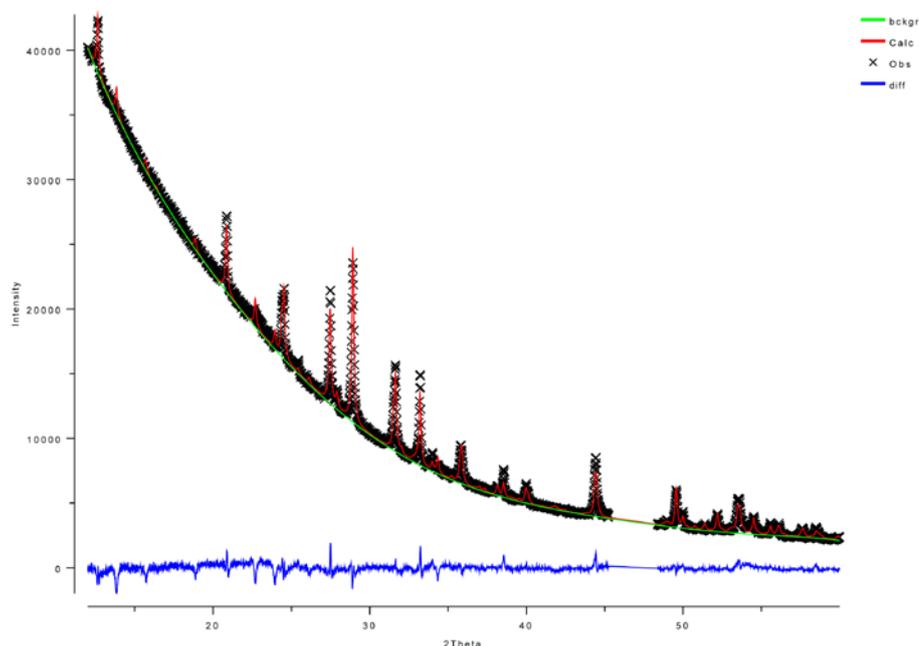


Fig. B.7 – Risultato del raffinamento Rietveld (fra 5° e 60° in 2θ) della xonotlite di Montecastelli.

caratteristici che, benché calcolati, sono assenti o estremamente deboli nel diffrattogramma osservato. I valori dei parametri del raffinamento ottenuti sono i seguenti: R_{wp} 0.052, R_p 0.030, χ^2 5.31, R_B 0.229. Il valore dell'indice di accordo R_B è probabilmente legato al disordine presente nelle catene silicatiche ed alla quasi totale mancanza di riflessi caratteristici (ad eccezione del debole riflesso a 22.6° in 2θ) del politipo raffinato. Nonostante siano stati inizialmente posti dei vincoli sulle distanze di legame (in particolare sulle distanze Si-O), al procedere del raffinamento essi sono stati progressivamente tolti per portare ad un miglior accordo fra dati osservati e dati calcolati. Tuttavia il risultato ottenuto non può certo dirsi soddisfacente.

L'esame delle distanze di legame mostra valori delle distanze medie Ca-O ragionevoli, con un sito Ca1, a coordinazione VI, avente distanza media di legame pari a 2.36 Å; i due siti a coordinazione VII Ca2 e Ca3 hanno invece valori di distanza media Ca-O uguali, rispettivamente, a 2.42 e 2.47 Å. Questi valori sono da mettere a confronto con quelli del modello strutturale di Hejny & Armbruster (2001) che portano a valori delle distanze medie di legame per i siti Ca1, Ca2 e Ca3 rispettivamente di 2.38, 2.47 e 2.48 Å. Tuttavia è l'esame delle singole distanze Ca-O a mostrare la scarsa qualità del raffinamento strutturale con valori troppo corti (es. Ca1-O9 = 2.13(2) Å o Ca3-OH10 = 2.07(3) Å) o viceversa troppo lunghi (Ca3-O6 = 2.89(3) Å). Ulteriori e più importanti problemi si riscontrano per quanto riguarda i tre siti Si indipendenti; mentre il sito Si2 ha distanze di legame compatibili con un tetraedro SiO₄ (distanze comprese fra 1.57(3) e 1.70(2) Å), i due rimanenti siti Si1 e Si3 hanno distanze corte (es. Si1-O5 = 1.50(2) Å) o troppo lunghe (es. Si3-O5 = 1.86(3) Å).

Xonotlite – Cava Grolla (Spagnago, Vicenza)

L'area veneta è stata interessata da un vulcanismo paleogenico-neogenico che ha visto la messa in posto di rocce effusive; molte località sono oggi note in ambito mineralogico per la presenza di zeoliti ed altre fasi associate legate all'alterazione idrotermale delle vulcaniti. Nel corso di questa tesi abbiamo esaminato alcuni campioni di xonotlite



Fig. B.8 – Aggregati di cristalli prismatici incolori di xonotlite. Cava Grolla, Spagnago, Vicenza.

	<i>wt.%</i>
SiO ₂	51.69
CaO	48.31
totale	100.00

provenienti dalla cava Grolla (Spagnago, Vicenza); il materiale a disposizione è rappresentato da alcuni piccoli campioni con cristallizzazioni geodiche di xonotlite in perfetti cristalli idiomorfi di abito prismatico

(fig. B.8). Benché le dimensioni di questi individui fossero relativamente piccole, abbiamo tentato uno studio con tecniche di cristallo singolo. Nonostante il lungo tempo di esposizione (circa 24 h per slitta), si osservano soltanto i riflessi aventi $k = 2n$, indicando una periodicità da 3.67 Å lungo l'asse di allungamento del cristallo, scelto come asse di oscillazione. Tale periodicità è tipica, come abbiamo visto, delle fasi caratterizzate da catene tipo wollastonite. Un diffrattogramma Weissenberg relativo allo strato di reticolo reciproco $h0l$ ha portato a raccogliere riflessi netti; la qualità dei cristalli risulta essere, per quanto riguarda i riflessi di famiglia, piuttosto buona e lascia intravedere la possibilità di uno studio diffrattometrico utilizzando, per la raccolta di dati di intensità, sorgenti di radiazione X brillanti (luce di sincrotrone), in grado di poter evidenziare anche i debolissimi riflessi caratteristici che non è stato possibile raccogliere nel corso di questo studio, a causa delle ridotte dimensioni dei cristalli singoli.

Un'analisi chimica EDS dei cristalli di xonotlite di Spagnago ha consentito di ottenere i risultati riportati in tabella B.4. Si e Ca sono gli unici elementi con $Z > 9$ ad essere stati rilevati nel campione. Ricalcolando la formula chimica sulla base di 6 Ca *pfu* ed assumendo la presenza di 2 OH *pfu*, la xonotlite di Spagnago presenta una composizione Ca_{6,00}Si_{5,99}O₁₇(OH)₂, in ottimo accordo con la formula ideale.