

LA FLUOROFLOGOPITE DI BIANCAVILLA: UNA NUOVA SPECIE MINERALOGICA FLUORO DOMINANTE, ANALOGA ALLA FLOGOPITE

*Antonio Gianfagna**, *Simona Mazziotti-Tagliani** e *Fernando Scordari***

* Dipartimento di Scienze della Terra, Sapienza Università di Roma, P.le A. Moro, 5 - 00185 Roma.

** Dipartimento Geomineralogico - Università degli Studi di Bari, Via E. Orabona, 4 - 70125 Bari.

Riassunto

La fluoroflogopite, una nuova mica naturale simile alla flogopite da cui differisce per il dominio del fluoro su (OH+Cl), è stata trovata per la prima volta in località Monte Calvario, presso Biancavilla, Catania.

Il minerale si presenta in rare laminette gialle, di 200-400 µm di diametro, associate prevalentemente a fluoro-edenite, feldspati alcalini, orto- e clino-pirosseni, ematite, fluorapatite e pseudobrookite. Qui vengono riportati i caratteri mineralogici, chimici e cristallografici più significativi.

L'origine della fluoroflogopite nei prodotti etnei di Biancavilla è attribuibile allo stesso processo metasomatico che ha generato la fluoro-edenite mediante l'azione di fluidi caldi, ricchi in F, sulle rocce vulcaniche primarie.

Introduzione

La flogopite appartiene al gruppo delle miche (fillosilicati) e cristallizza nel si-

stema monoclinico. Come tutte le miche, presenta abito tabulare, lamellare, e sfaldatura basale perfetta {001}. La formula chimica generale delle miche è: $XY_{2-3}[\square]_{1-0}Z_4O_{10}(OH,F)_2$, dove X rappresenta K, Na, Ca (e anche Ba, Rb, Cs, NH₄, H₂O), Y rappresenta Al, Mg, Fe (e anche Mn, Cr, Ti, Li, Zn, Cr, V), Z rappresenta Si e Al (e anche Fe³⁺, Ti, B, Be), $[\square]$ rappresenta una lacuna. Strutturalmente le miche vengono classificate come *di-ottaedriche* (Y = 2) e *tri-ottaedriche* (Y = 3), i cui principali rappresentanti sono: la *muscovite* $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ e la *flogopite* $KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$. La flogopite, tri-ottaedrica, è il termine di Mg, mentre il corrispondente termine estremo di Fe è chiamato *annite* $KFe_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$. Inoltre, il gruppo ossidrilico OH può essere parzialmente o totalmente sostituito da F, (assai limitatamente da Cl e S), originando in questo caso i termini estremi di fluoro *fluoroflogopite* e *fluorannite*.

Per quanto concerne i termini estremi (OH, F)-flogopite $[KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2 - KMg_3(AlSi_3)O_{10}F_2]$, la letteratura di solito fa riferimento a fluoroflogopiti sintetiche utilizzate in campo applicativo nelle scienze dei materiali, come standard analitici e nella petrologia sperimentale. Sintesi di fluoroflogopiti e relativi raffinamenti strutturali sono riportati in vari lavori (Bloss *et al.*, 1963; McCauley *et al.*, 1973; Hammouda *et al.*, 1995).

Petersen *et al.* (1982) riportano invece dati composizionali relativi a fluoroflogopiti naturali presenti nei marmi metamorfosati di Adirondack, Balmat, NY. Nonostante l'alto contenuto di F (1,91 apfu), la fluoroflogopite di questa località non è stata mai proposta all'IMA come nuovo minerale per mancanza di solidi

dati strutturali in grado di assicurarne la specificità mineralogica. Il termine F-dominante di annite naturale è stato approvato recentemente dall'IMA con il nome di fluorannite, con formula ideale $KFe^{2+}_3AlSi_3O_{10}F_2$ (Shen *et al.*, 2000).

Nel presente lavoro viene riportata la descrizione mineralogica, composizionale e cristallografica della fluoroflogopite, nuovo termine fluoro-dominante analogo alla flogopite, di formula ideale $KMg_3(AlSi_3)O_{10}F_2$, rinvenuta di recente in località Monte Calvario, a Biancavilla (CT). La fluoroflogopite di Biancavilla è stata approvata dalla CNMMC dall'IMA (cod. 2006/011); l'olotipo è depositato presso il Museo di Mineralogia della Sapienza Università di Roma. Il lavoro originale, in cui si approfondisce la cristallografia di questa nuova specie mineralogica, è riportato in Gianfagna *et al.* (2007).

La località Monte Calvario, ubicata alle pendici Sud-Ovest dell'Etna, è caratterizzata da prodotti vulcanici costituiti essenzialmente da lave benmoreitiche, localmente autobrecciate, alterate e metasomatizzate (Romano, 1982) (Fig. 1).

In questi stessi prodotti è stata recentemente rinvenuta la *fluoro-edenite*, nuovo termine estremo di anfibolo appartenente alla serie calco-sodica edenite ↔ fluoro-edenite (Gianfagna & Oberti, 2001).

Mineralogia

La fluoroflogopite è stata rinvenuta per la prima volta in località Monte Calvario, Biancavilla, nelle fratture del sistema radicato, localmente metasomatizzato, di dicchi e domi lavici con associate lave autobrecciate. Si rinviene prevalentemen-

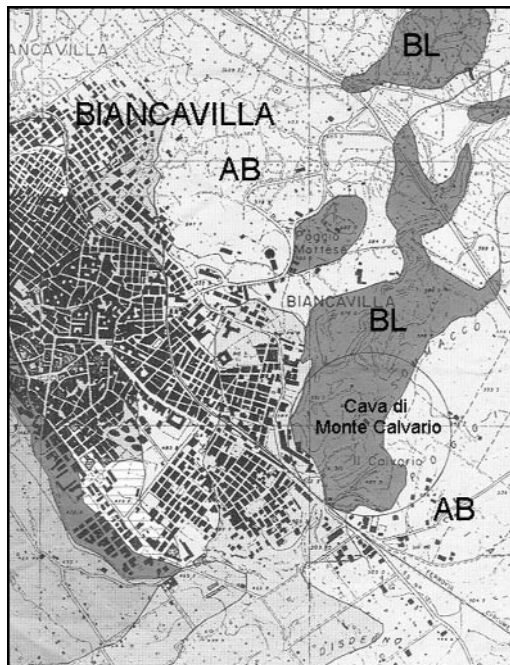


Fig. 1. Ubicazione della Cava di Monte Calvario, alle porte di Biancavilla (CT), in cui è stata ritrovata per la prima volta la fluoroflogopite. (AB= Basalti Alcalini; BL = Lave Benmoreitiche).

te in associazione con feldspati alcalini e, subordinatamente, con orto- e clino-piroseni, fluorapatite ed ossidi di Fe e Ti (ematite, pseudobrookite).

La fluoroflogopite di Biancavilla si presenta in piccole e sottili lamine di colore giallo pallido, di dimensioni variabili tra 200 e 400 μm di diametro (Fig. 2).

Il minerale ha una perfetta sfaldatura basale {001}, durezza tra 2 e 3 (scala di Mohs), densità (calcolata) 2,830 g/cm^3 .

Dal punto di vista ottico, la fluoroflogopite è biassica (Fig. 3), negativa, con $X(\alpha) \perp (001)$; $2V = 17(2)^\circ$.

Gli indici di rifrazione, misurati con il metodo dell'immersione ($\lambda = 589 \text{ nm}$) e

della variazione di lunghezza d'onda (filtro monocromatore), sono:

$$n_{\alpha} = 1,5430(8), n_{\beta} = 1,5682(5), n_{\gamma} = 1,5688(5).$$

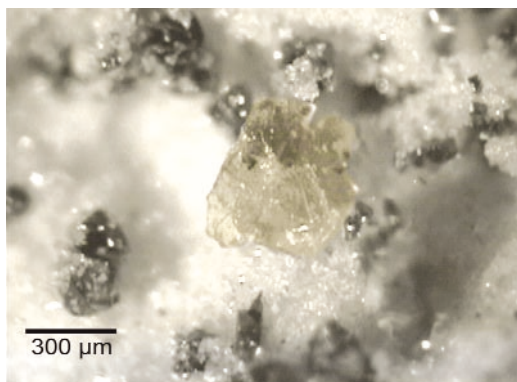


Fig. 2. Lamine gialline di fluoroflogopite sulla roccia benmoretica metasomatizzata di Monte Calvario, Biancavilla (CT).

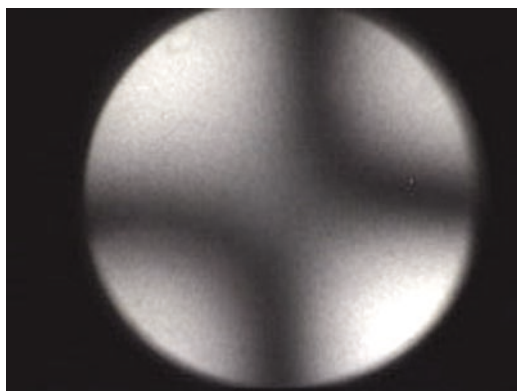


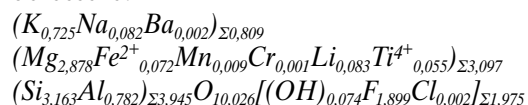
Fig. 3. Figura di interferenza (biassica) della fluoroflogopite di Biancavilla, mostrante un piccolo valore dell'angolo 2V.

Chimismo

La composizione chimica della fluoroflogopite di Biancavilla, ottenuta tramite microsonda elettronica (EMPA), è riportata in Tabella 1. A completamento del-

l'analisi chimica, sono stati determinati anche H e Li e rideterminato il F tramite SIMS (Spettrometria di Massa di Ioni Secondari). Purtroppo non è stato possibile determinare il rapporto Fe^{2+}/Fe^{3+} per l'esiguità del materiale a disposizione.

Una possibile formula cristallografica, calcolata su 12 (O, OH, F, Cl) e considerando il Fe come tutto bivalente, potrebbe essere:



Tab. 1. Analisi chimica rappresentativa della fluoroflogopite di Biancavilla. Con * sono indicati gli elementi (H, Li, F) determinati via SIMS.

	Media 6 analisi
SiO ₂	45,75
TiO ₂	1,05
Al ₂ O ₃	9,60
FeO _{tot}	1,25
MnO	0,16
MgO	27,92
CaO	0,00
BaO	0,09
K ₂ O	8,22
Na ₂ O	0,61
Li ₂ O*	0,30
F*	8,69
Cl	0,02
H ₂ O*	0,16
	103,81
-O≡F,Cl	3,67
Totale	100,14

Tab. 2. Intensità (stimate visivamente), d_{hkl} (misurati e calcolati) e indici hkl della fluoroflogopite di Biancavilla, ottenuti con camera Gandolfi (114.6 mm, 40 kV, 20 mA, CuK_{α} , filtro Ni).

I (stim.)	d _{hkl}		h k l
	mis.	calc.	
8	9,990	9,980	0 0 1
3	4,970	4,990	0 0 2
7	4,572	4,591	0 2 0
2	4,407	4,388	$\bar{1}$ 1 1
3	3,905	3,913	1 1 1
7	3,633	3,642	1 1 $\bar{2}$
10	3,369	3,379	0 2 2
10	3,324	3,327	0 0 3
8	3,121	3,129	1 1 2
5	2,901	2,900	1 1 $\bar{3}$
2	2,692	2,694	0 2 3
8	2,610	2,609	2 0 0
2	2,499	2,495	0 0 4
8	2,426	2,424	1 3 $\bar{2}$
2	2,293	2,288	$\bar{2}$ 2 1
7	2,162	2,163	$\bar{1}$ 3 3
2	2,085	2,086	0 4 2
7	1,995	1,996	0 0 5
2	1,902	1,899	1 3 $\bar{4}$
1	1,820	1,821	$\bar{2}$ 2 4
2	1,734	1,733	1 1 5
8	1,663	1,663	0 0 6
2	1,637	1,638	$\bar{3}$ 1 3
2	1,607	1,608	$\bar{2}$ 4 3
2	1,574	1,574	$\bar{1}$ 5 3
8	1,532	1,530	0 6 0
3	1,513	1,513	0 6 1
2	1,467	1,467	$\bar{1}$ 3 6
2	1,427	1,426	0 0 7
2	1,397	1,397	2 2 5
7	1,354	1,355	1 3 6
3	1,320	1,319	4 0 2
4	1,304	1,305	$\bar{2}$ 6 2
1	1,269	1,269	$\bar{1}$ 7 1

Spettroscopia IR

In Fig. 4 è riportato lo spettro IR della fluoroflogopite di Biancavilla ottenuto sulla stessa laminetta utilizzata per le determinazioni diffrattometriche. Lo spettro IR, registrato con uno spettrometro Equinox 55 Bruker, non mostra bande significative nella regione dello "stiramento dell'OH" (3800-3600 cm⁻¹).

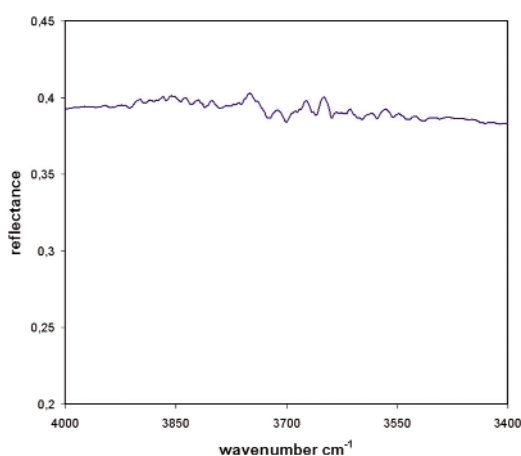


Fig. 4. Spettro IR (parziale) della fluoroflogopite di Biancavilla che non mostra bande significative nella regione dello stiramento dell'OH.

Analisi rX

I dati diffrattometrici con i raggi X sono stati ottenuti da una lamina di circa 150 µm, con una camera Gandolfi (114,6 mm di diametro) a 40 kV e 20 mA, con radiazione CuK_α e filtro Ni. In Tabella 2 sono riportate le distanze interplanari d_{hkl} , misurate e calcolate, e le relative intensità (stimate).

In Tabella 3 sono riportati i parametri di cella della fluoroflogopite di Biancavilla, raffinati dai dati della Tabella 2. Essi

sono stati ottenuti con il programma di raffinamento LSUCRIPC (Garvey, 1986).

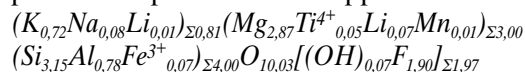
Tab. 3. Parametri di cella della fluoroflogopite di Biancavilla raffinati con il programma LSUCRIPC (Garvey, 1986)

a	$= 5,305 (2) \text{ \AA}$
b	$= 9,189 (3) \text{ \AA}$
c	$= 10,137 (4) \text{ \AA}$
β	$= 100,02 (3)^\circ$
V	$= 486,62 (5) \text{ \AA}^3$

Discussione e conclusioni

La formula cristallografica della fluoroflogopite di Biancavilla, riportata nella sezione Chimismo, è stata calcolata ipotizzando che il ferro presente fosse tutto Fe²⁺. In effetti, guardando attentamente la formula riportata ci si accorge che la somma del sito ottaedrico mostra un eccesso (3,097 apfu), mentre il sito tetraedrico non chiude esattamente a 4. Ciò porterebbe quindi a pensare che il Ti⁴⁺ oppure il Fe³⁺ possano occupare parte del sito tetraedrico.

Sulla base di varie considerazioni riportate in un recente lavoro di Gianfagna *et al.* (2007), si evince che il Fe è presente nella struttura della fluoroflogopite di Biancavilla come Fe³⁺ e che quindi esso possa ben contribuire a saturare il sito tetraedrico. La formula cristallografica definitiva, arrotondando i coefficienti stechiometrici alla seconda cifra decimale, può essere pertanto così rappresentata:



Inoltre, la presenza di Fe³⁺ nel minerale è supportata anche dalla particolare associazione mineralogica che accompagna la fluoroflogopite, caratterizzata da prevalente Fe ferrico, come per l'ematite, la fluoro-edenite e la pseudobrookite.

Da un punto di vista geo-vulcanologico, il ritrovamento della fluoroflogopite nelle rocce vulcaniche di Monte Calvario, a Biancavilla, è una ulteriore evidenza di un processo metasomatico che ha interessato le preesistenti rocce benmoreitiche in seguito all'azione di fluidi caldi, ricchi in F, Cl ed altri elementi incompatibili: la fluoro-edenite e la fluoroapatite, oltre che

la fluoroflogopite, ne sono una eloquente testimonianza.

Ringraziamenti

Si ringraziano il Sig. M. Serracino per l'assistenza alle analisi eseguite alla microsonda elettronica dell'IGAG del CNR, Roma, la dott.ssa L. Ottolini, dell'IGG del CNR di Pavia, per le analisi SIMS e il dott. C. Aurisicchio, dell'IGG del CNR di Roma, per aver permesso l'analisi IR. Gli autori sono inoltre grati alla prof.ssa Adriana Maras per gli utili consigli e per la revisione del manoscritto.



BIBLIOGRAFIA ESSENZIALE

- BLOSS F.D., GIBBS G.V., CUMMINGS D., (1963) - Polymorphism and twinning in synthetic fluorophlogopite - *Journal of Geology*, 71, 537-547.
- GARVEY R.G., (1986) - LSUCRIPC, Least squares unit-cell refinement with indexing on the personal computer - *Powder Diffraction* 1, 89.
- GIANFAGNA A., OBERTI R., (2001) - Fluoro-edenite from Biancavilla (Catania, Sicily, Italy): crystal chemistry of a new amphibole end-member - *Amer. Mineral.*, 86, 1489-1493.
- GIANFAGNA A., SCORDARI F., MAZZIOTTI-TAGLIANI S., VENTRUTI G., OTTOLINI L., (2007) - Fluorophlogopite from Biancavilla (Mt Etna, Sicily, Italy): crystal structure and crystal chemistry of a new F-dominant analogue of phlogopite - *Amer. Mineral.*, 92, 1601-1609.
- HAMMOUDA T., PICHAVANT M., BARBEY P., BREARLEY A.J., (1995) - Synthesis of fluorophlogopite single crystals - *Eur. J. Mineral.*, 7, 1381-1387.
- MCCAULEY J.W., NEWNHAM R.E., GIBBS G.V., (1973) - Crystal structure analysis of synthetic fluorophlogopite - *Amer. Mineral.*, 58, 249-254.
- PETERSEN E.U., ESSENE E.J., PEACOR D.R., VALLEY, J.W., (1982) - Fluorine end-member micas and amphiboles - *Amer. Mineral.*, 67, 538-544.
- ROMANO R., (1982) - Succession of the volcanic activity in the Etnean area - *Mem. Soc. Geol. It.*, 23, 27-48.
- SHEN GANFU, LU QI, XU JINSHA, (2000) - Fluorannite: a new mineral of mica group from western suburb of Suzhou City - *Acta Petrologica et Mineralogica*, 19(4), 355-362.