

Alberti, Alberto (1986) *Le Zeoliti in Sardegna*. Bollettino della Società sarda di scienze naturali, Vol. 1986 (25), p. 1-18. ISSN 0392-6710.

<http://eprints.uniss.it/3274/>

ISSN: 0392-6710

VOL. XXV

S. S. S. N.

1986

BOLLETTINO

della

SOCIETÀ SARDA
DI SCIENZE NATURALI

GALLIZZI - SASSARI - 1986

La Società Sarda di Scienze Naturali ha lo scopo d'incoraggiare e stimolare l'interesse per gli studi naturalistici, promuovere e sostenere tutte le iniziative atte alla conservazione dell'ambiente e costituire infine un Museo Naturalistico Sardo.

S.S.S.N.
SOCIETÀ SARDA di SCIENZE NATURALI

Via Muroni, 25 - 07100 Sassari.

CONSIGLIO DIRETTIVO (1983-1985)

Presidente: Franca Valsecchi.

Segretario: Bruno Corrias.

Consiglieri: Giovanni Cordella, Franca Dalmasso, Paolo Roberto Federici,
Maria Pala.

Revisori dei Conti: Aurelia Castiglia, Enrico Pugliatti, Giovanni M. Testa.

Collegio Probiviri: Tullio Dolcher, Giovanni Manunta, Vico Mossa.

Consulenti editoriali per il XXV Volume:

Prof. Pier Virgilio ARRIGONI (Firenze)

Prof. Luigi BARBANTI (Pallanza)

Prof. Glauco GOTTARDI (Modena)

Prof. Massimo MAZZINI (Siena)

Prof. Guido MOGGI (Firenze)

Prof. Enio NARDI (Firenze)

Prof. Franco PEDROTTI (Camerino)

Direttore Responsabile e Redattore
Prof. FRANCA VALSECCHI

Autorizzazione Tribunale di Sassari n. 70 del 29.V.1968

Le Zeoliti in Sardegna*

ALBERTO ALBERTI

Istituto Policattedra di Scienze Geologico Mineralogiche dell'Università
Corso Angioj, 10 - 07100 Sassari

Alberti A., 1986 - **Zeolites in Sardinia**. Boll. Soc. Sarda Sci. Nat., 25: 1-18.

Twenty-one zeolites, among the 44 species known today, have been found in the volcanic rocks of Sardinia. One of them, barterite, occurs only in the island. The occurrences and the more representative crystallochemical data have been reported for each Sardinian zeolite. Moreover the most interesting properties of some zeolites known by the study of samples from Sardinia have been described briefly.

KEY WORDS: Zeolites, Sardinia.

INTRODUZIONE

Le zeoliti formano una famiglia di minerali nota già alla metà del settecento quando CRONSTED (1756) coniò il termine «zeolite» (dal greco 'pietra che bolle') per indicare minerali che espellono acqua per riscaldamento dando così l'impressione di bollire.

L'interesse per questi minerali è cresciuto fortemente soprattutto a partire dagli anni '50 quando le zeoliti sono state utilizzate in sempre più numerosi e importanti processi industriali essenzialmente per merito di tre loro proprietà: la capacità di assorbire gas, vapori e liquidi; la efficacia quali catalizzatori eterogenei in numerose reazioni chimiche; la possibilità di agire come scambiatori ionici.

Attualmente le zeoliti naturali note, o meglio le zeoliti che sono considerate come specie distinte dalla maggior parte dei mineralogisti sono 44, l'ultima delle quali, la perliaite, è stata descritta nel 1984 (MEN'SHIKOV, 1984) (vedi Tab. 1).

* Ricerca svolta con contributo Min. P.I., 40%.

Tab. 1 - Tipologia strutturale, formula chimica schematica e simmetria delle zeoliti naturali.

	Tipologia strutturale	Formula chimica	Gruppo spaziale
* Natrolite	NAT	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Fdd2
Tetranatrolite	NAT	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	142d
Paranatrolite	NAT	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$?
* Mesolite	NAT	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}(\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240}) \cdot 64\text{H}_2\text{O}$	Fdd2
* Scolecite	NAT	$\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	F1d1
* Gonnardite	NAT	$\text{Na}_5\text{Ca}_2(\text{Al}_9\text{Si}_{11}\text{O}_{40}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	142d
* Thomsonite	THO	$\text{Na}_4\text{Ca}_8(\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Pcnn
Edingtonite	EDI	$\text{Ba}_2(\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{4}2_1m$ o $P2_12_12$
Gismondina	GIS	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$
Garronite	GIS	$\text{NaCa}_{2.5}(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$14_1/amd$?
Amicite	GIS	$\text{Na}_4\text{K}_4(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	12
Gobbsinite	GIS	$\text{CaNa}_2\text{K}_2(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$Pmn2_1$
* Phillipsite	PHI	$\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/m$
* Harmotomo	PHI	$\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/m$
Merlinoite	MER	$\text{K}_4\text{NaBaCa}(\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Immm
Mazzite	MAZ	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_2(\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	$P6_3/mmc$
Paulingite	PAU	$\text{Na}_{12}\text{K}_{68}\text{Ca}_{41}(\text{Al}_{162}\text{Si}_{500}\text{O}_{1324}) \cdot 705\text{H}_2\text{O}$	Im3m
Gmelinite	GME	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	$P6_3/mmc$
* Chabazite	CHA	$\text{KNaCa}(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	R3m
Willhendersonite	CHA	$\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$
* Levyna	LEV	$\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	R3m
* Erionite	ERI	$\text{NaK}_3\text{MgCa}(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	$P6_3/mmc$
Offretite	OFF	$\text{KCaMg}(\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	$P6m2$
Faujasite	FAU	$\text{Na}_{20}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_8(\text{Al}_{60}\text{Si}_{132}\text{O}_{384}) \cdot 235\text{H}_2\text{O}$	Fd3m
* Mordenite	MOR	$\text{Na}_3\text{KCa}_2(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	$Cmc2_1$
Dachiardite	DAC	$\text{NaKCa}(\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Cm
* Epistilbite	EPI	$\text{Ca}_3(\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	C2
* Ferrierite	FER	$\text{KNaMg}_2(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Immm o $P2_1/n$
Bikitaite	BIK	$\text{Li}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P1
* Heulandite	HEU	$\text{NaSrCa}_3(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$C2/m$
* Clinoptilolite	HEU	$\text{Na}_7\text{K}_2\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	$C2/m$
* Stilbite	STI	$\text{NaCa}_4(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	$C2/m$
* Stellerite	STI	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	Fmmm
* Barrerite	STI	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Amma
Brewsterite	BRE	$\text{Sr}_2(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/m$
* Analcime	ANA	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Ibca o $14_1/acd$
Wairakite	ANA	$\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	12/a
* Laumontite	LAU	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$C2/m$
* Yugawaralite	YUG	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Pc
Roggianite	ROG	$\text{Ca}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{88}(\text{OH})_{16})(\text{OH})_{16} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	14/mcm
Cowlesite	?	$\text{Ca}_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{18}\text{O}_{60}) \cdot 36\text{H}_2\text{O}$?
Goosecreekite	GOO	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$P2_1$
Partheite	PAR	$\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_{16}\text{O}_{60}(\text{OH})_8) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$C2/c$
Perliaite	?	$\text{K}_9\text{NaCa}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$?

* Zeoliti presenti in Sardegna.

Dal punto di vista cristallografico le zeoliti naturali possono essere descritte come impalcature tridimensionali di tetraedri che presentano gabbie o canali sufficientemente ampi per ospitare molecole d'acqua e cationi scambiabili; i cationi possono essere scambiati, più o meno facilmente, a temperature relativamente basse (non oltre i 100° C) e le molecole d'acqua possono essere perse a temperature dell'ordine di 200-300 °C e riassorbite reversibilmente a temperature più basse.

Le 44 zeoliti di Tab. 1 cristallizzano con 30 diverse topologie (supponendo che perliaite e cowlesite, zeoliti a struttura ancora non nota, possiedano una topologia diversa da quella delle altre zeoliti) dove con strutture a diversa topologia intendo strutture con diverse connessioni tetraedriche. Zeoliti con nomi diversi ma con la stessa topologia oltre ad avere normalmente una diversa composizione chimica hanno frequentemente una diversa simmetria e/o diversi comportamenti chimico-fisici.

I tetraedri TO_4 (indicando con T il catione tetraedrico) possono essere centrati da Si, da Al oppure, ma solo in piccola parte, da Fe^{3+} . Gli ossigeni sono normalmente condivisi da due tetraedri cosicché la formula chimica dell'impalcatura tetraedrica può essere scritta come $[(Al,Fe)_p Si_{z-p} O_{2z}]^p$. In due sole zeoliti (roggianite e partheite) alcuni ossigeni della impalcatura sono legati ad un solo tetraedro cosicché il rapporto O/T risulta di poco maggiore di 2. Il difetto di cariche positive (p) della impalcatura è compensato dai cationi extraimpalcatura. Essi sono normalmente Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba; in una zeolite, la bikitaite, il catione predominante è il Li, e solo nella dachiardite dell'isola d'Elba è possibile trovare in percentuale rilevante un catione extraimpalcatura (il Cesio) diverso da quelli citati (BONARDI, 1982).

Pertanto la formula generale per una zeolite naturale può essere scritta: $(Li,Na,K)_x (Mg,Ca,Sr,Ba)_y [(Al,Fe)_{x+2y} Si_{z(x+2y)} O_{2z}] nH_2O$ dove

$$0.0 \leq x \leq 0.50z$$

$$0.0 \leq y \leq 0.25z$$

$$0.12z \leq x + 2y \leq 0.50z$$

$$0.30z \leq n \leq 1.20z$$

Nessuna zeolite però copre l'intero intervallo, anzi tendenzialmente ogni zeolite ha un campo di variabilità chimica piuttosto ristretto e non sovrapposto a quello delle altre zeoliti anche se ciò non è sempre vero (ALBERTI, 1979).

Le zeoliti naturali possono essere di genesi idrotermale oppure

di genesi sedimentaria. Nel primo caso esse si presentano frequentemente in bei cristalli in geodi, fratture e vene di rocce effusive, nel secondo caso come masse microcristalline riconoscibili soltanto attraverso diffrattogrammi X di polveri. In condizioni genetiche di idrotermalismo sono state trovate tutte le specie zeolitiche finora note mentre solo una dozzina di esse è stata trovata anche in rocce sedimentarie.

Le zeoliti di origine idrotermale sono normalmente disperse in piccola quantità nella roccia e pertanto non possono essere utilizzate per scopi industriali; viceversa le zeoliti di genesi sedimentaria si trovano in depositi massivi spesso estremamente grandi e quindi possono essere utilizzate in numerosi processi industriali. Ciononostante le zeoliti idrotermali sono molto importanti. Infatti sia le zeoliti sedimentarie sia le zeoliti ottenute per sintesi, che sono le sole usate in numerosi processi chimici, si presentano normalmente in minutissimi cristalli inadatti ad uno studio mediante raggi X su cristallo singolo. Le zeoliti idrotermali viceversa si presentano di solito in cristalli relativamente grandi e quindi adatti ad uno studio su cristallo singolo, spesso il solo che fornisce le informazioni necessarie per la esatta comprensione di un processo che utilizza zeoliti naturali di genesi sedimentaria oppure zeoliti di sintesi.

LE ZEOLITI PRESENTI IN SARDEGNA

Venendo ora alle zeoliti in Sardegna bisogna premettere che ancora non si sa nulla sulla eventuale presenza in Sardegna di giacimenti di zeoliti sedimentarie. Depositi di tufi e cineriti tuttavia non sono infrequenti e pertanto non si può escludere che essi si siano zeolitizzati in misura sufficiente per un economico utilizzo industriale.

Per quanto concerne le zeoliti di genesi idrotermale, la Sardegna può essere considerata una delle regioni al mondo più ricca sia per quanto concerne la varietà di zeoliti presenti sia per quanto concerne la loro bellezza. Infatti è stata segnalata nell'Isola la presenza di ben 21 delle 44 specie zeolitiche note (vedi Tab. 1), ed una di esse, la barrerite, è stata trovata finora solo in Sardegna, a Capo Pula.

La presenza di zeoliti in Sardegna è legata quasi esclusivamente alle manifestazioni vulcaniche post-mesozoiche. Particolarmente

abbondanti sono le zeoliti presenti nelle vulcaniti legate al ciclo calc-alcalino oligo-miocenico. Anche le vulcaniti più recenti, di età plio-quadernaria, con caratteristiche dei basalti alcalini intraplacca presentano manifestazioni a zeoliti anche se in misura minore. Nelle rocce paleozoiche la presenza di zeoliti è sporadica. Vengono segnalate zeoliti negli scisti siluriani di Nieddoris, nell'Iglesiente; la loro natura tuttavia non è legata in alcun modo ai processi metamorfici di basso grado che hanno interessato queste rocce.

Scopo di quanto segue è di riportare per ciascuna delle zeoliti segnalate le località in cui esse sono state sicuramente trovate, di accennare alle loro più interessanti proprietà cristallografiche, chimiche e fisiche, di mettere brevemente in evidenza quale contributo le zeoliti della Sardegna hanno dato alla conoscenza del comportamento delle zeoliti stesse ed infine quali utili informazioni potremmo ancora avere dalle e sulle zeoliti sarde. Alla base vi è una diligente ricerca bibliografica; ciononostante è possibile, anzi probabile, che articoli interessanti siano stati involontariamente omessi.

1. *Natrolite*

La natrolite (Fig. 1) è stata segnalata in una formazione di scisti siluriani della miniera Nieddoris, nell'Iglesiente (BILLOWS, 1923), nella trachite di Pula (BILLOWS, 1922), nelle andesiti lungo la strada Ittiri-Thiesi (SS) (PONGILUPPI, 1975), nel basalto plio-quadernario di Nora-gugume (SITTA et al., 1985) ed infine nelle trachiandesiti di Crastu Muradu vicino ad Osilo (DE MICHELE, 1976).

Da notare tuttavia che la natrolite a Pula non è stata più ritrovata e che dall'analisi chimica (BILLOWS, 1925b) la natrolite della miniera Nieddoris risulta molto ricca in CaO (3.2%) e ciò è in contrasto con i risultati di ALBERTI et al. (1983) che trovano per la natrolite un contenuto in Ca mai superiore al 1.0%.

2. *Mesolite*

Molto abbondante nell'andesite della zona di Montresta (PONGILUPPI et al., 1974 e autori citati), dove si presenta di solito sotto forma di noduli fibroso raggiati bianchi. È presente anche nel basalto di Nurri (PONGILUPPI et al., 1974) e nella andesite terziaria di Monastir (ORLANDI e SABELLI, 1983).

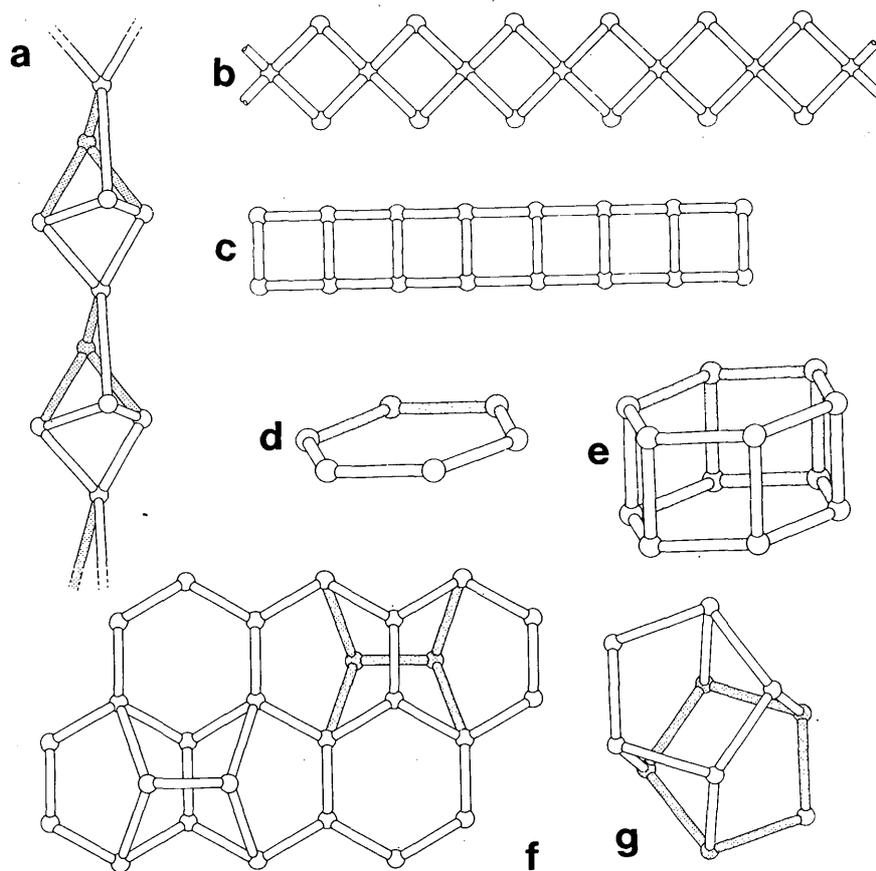


Fig. 1 - Le unità strutturali che possono essere interconnesse per formare le impalcature delle zeoliti. (da GALLI e GOTTARDI, 1985).

a. La catena delle zeoliti fibrose.

b. La catena di anelli di 4 tetraedri con un vertice a comune.

c. La catena di anelli di 4 tetraedri con uno spigolo a comune.

d,e. L'anello di 6 tetraedri singolo e doppio.

f. Lo strato di anelli esagonali con maniglie.

g. La unità strutturale del gruppo della heulandite.

3. *Scolecite*

Segnalata nei noduli pegmatitici dei graniti di Cala Francese dell'isola della Maddalena (RIMATORI, 1902) e a Montresta (BILLOWS, 1925b). La scolecite di Montresta è però probabilmente mesolite (PONGILUPPI et al., 1974). La scolecite di Cala Francese non è stata più ritrovata, probabilmente per la «difficoltà di rinvenire quei noduli pegmatitici all'interno del granito...nei quali si annidano le zeoliti, poiché le cave di granito sono quasi tutte abbandonate» (PONGILUPPI et al., 1974).

4. *Gonnardite*

È stata trovata nella andesite di Monastir (PONGILUPPI, 1975), nel basalto di Noragugume (SITTA et al., 1985) ed inoltre nelle fonoliti di Scanu di Montiferru (PONGILUPPI et al., 1974; DERIU, 1954). Sia Deriu che Pongiluppi et al. hanno classificato il minerale trovato in queste fonoliti come mesolite, anche se di tipo particolare, ma l'analisi chimica dei cationi scambiabili riportata da Pongiluppi et al. lascia pochi dubbi sulla classificazione di questo minerale come gonnardite.

5. *Thomsonite*

È stata trovata nelle andesiti oligo-mioceniche di «P.ta de Libezzu» lungo la strada Alghero-Bosa (CALANCHI et al., 1985). È stata inoltre segnalata da DEPRAT (1913) a Montresta, ma probabilmente in questo caso, come per la scolecite segnalata da BILLOWS (1925b), si tratta di mesolite (PONGILUPPI et al., 1974).

Queste zeoliti, assieme a tetranatrolite, paranatrolite ed edingtonite, fanno parte del gruppo chiamato comunemente «zeoliti fibrose». Sono tutte caratterizzate dalla presenza della catena di tetraedri mostrata in Fig. 1, e si differenziano o per il chimismo e la simmetria o per il modo con cui queste catene sono fra loro connesse (vedi Tab. 1).

Le zeoliti fibrose sono piuttosto comuni in natura ad eccezione della paranatrolite, un minerale trovato finora solo a Mt. St. Hilaire, nel Quebec, e descritto da CHAO (1980).

Sfortunatamente non esiste una sola analisi chimica completa recente né alcun dato cristallografico sulle zeoliti fibrose trovate in

Sardegna. Ci si è limitati di norma a riconoscerle o attraverso un diffrattogramma di polveri accompagnato a volte da una analisi chimica parziale, o mediante spettri IR.

6. *Phillipsite*

La phillipsite, e l'isostrutturale harmotomo, ha una struttura caratterizzata dalla presenza di una doppia catena di tetraedri formata da anelli di quattro tetraedri con un lato a comune, come è mostrato in Fig. 1.

È, con clinoptilolite, chabazite e mordenite, una zeolite fra le più comuni nei depositi sedimentari.

In Sardegna è stata trovata a Noragugume (SITTA et al., 1985) e nei basalti di Nurri (PONGILUPPI, 1975). Quest'ultima è una phillipsite ricca in Ca e K, una composizione chimica abbastanza comune nelle phillipsiti.

7. *Harmotomo*

Questa non comune zeolite di Ba è stata segnalata da LOVISATO (1897) nelle metabasiti delle miniere argentifere di Montenarba, nel Sarrubus, e la attribuzione è stata confermata da una analisi chimica di D'ACHIARDI (1900). Anche per questi due minerali non esistono studi cristallografici adeguati o recenti.

8. *Chabazite*

Fa parte con gmelinite, levyna, erionite, offretite e faujasite di quel gruppo di minerali la cui struttura può essere descritta interconnettendo anelli di 6 tetraedri semplici e/o doppi (vedi Fig. 1).

È comunissima in natura. In Sardegna è stata trovata nella zona di Montresta, in prossimità di Capo Marargiu, nei basalti di Nurri, a Monastir e all'isola della Maddalena (PONGILUPPI et al., 1974 e bibliografia citata). Chabazite è presente, e molto diffusa, anche a Nuragugume (SITTA et al., 1985), a Punta Santa Vittoria (Pula) (PONGILUPPI, 1975) e alla cava di Crastu Muradu vicino ad Osilo (DE MICHELE, 1976). La chabazite quindi è diffusa in Sardegna ed è presente in svariati tipi di roccia (basalti, andesiti, trachiti). Per molte di esse sono noti i parametri della cella elementare e il contenuto di cationi scambiabili (PONGILUPPI et al., 1974). Sfortunatamente questi

dati sono scarsamente utilizzabili poiché non sono stati determinati Si e Al.

9. *Levyyna*

Questo raro minerale è stato trovato nella zona di Montresta, nei basalti di Nurri e Noragugume. A Nurri è stato trovato sempre strettamente associato a erionite, a Montresta associato a erionite oppure a chabazite (PASSAGLIA et al, 1974), a Noragugume è associato a chabazite (SITTA et al., 1985).

Composizione chimica e parametri di cella sono stati determinati sia per la levyyna di Montresta che per quella di Nurri. In entrambi i casi il catione extraimpalcatura di gran lunga più abbondante è il Ca, come per la maggioranza delle levyne. Di difficile interpretazione è la forte variabilità del parametro cristallografico c , anche per la insufficiente bibliografia. Non sembra comunque possa essere attribuito alla composizione chimica dei campioni analizzati, tutto sommato abbastanza simile.

10. *Erionite*

Presente sia a Montresta sia a Nurri, è sempre associata a levyyna. PASSAGLIA et al. (1974) hanno determinato la composizione chimica di un campione di Montresta. Purtroppo non è stato determinato il contenuto in Mg, un elemento molto importante in questa non comune e interessante zeolite.

11. *Mordenite*

Caratteristica strutturale di questa zeolite, e delle relate epistilbite e ferrierite, è la presenza di strati di anelli esagonali collegati da «maniglie» (Fig. 1).

La mordenite è stata trovata a Monastir, a Nora (Pula) (PONGI-LUPPI et al., 1974), nella zona di Capo Marargiu (CALANCHI et al., 1980) e a Crastu Muradu, nelle vicinanze di Osilo (DE MICHELE, 1976). Di queste solo la mordenite di Monastir è stata caratterizzata in modo adeguato. Si tratta di una mordenite che può essere considerata tipica sia per la composizione chimica che per i parametri della cella elementare (PASSAGLIA, 1975).

12. *Epistilbite*

È una zeolite non comune. (Fig. 2) In Sardegna è presente a Punta Santa Vittoria (Pula) (PONGILUPPI et al., 1974) e a Su Marralzu (Osilo) (DE MICHELE, 1976). In quest'ultima località si presenta in cristalli prismatici, fino a 1 cm di lunghezza, associati per lo più in aggregati paralleli. La sua morfologia è mostrata in Fig. 2. Nessun dato cristallografico è stato determinato. La composizione chimica e i parametri della cella elementare di questa zeolite sembrano variare comunque in un campo piuttosto ristretto (GALLI e RINALDI, 1974).

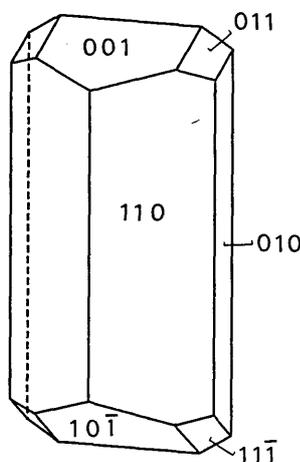
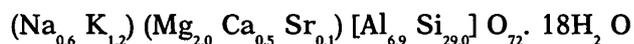


Fig. 2 - Morfologia comune nella epistilbite di Pula.

13. *Ferrierite*

Questa rara zeolite è stata trovata a Monte Oladri vicino a Monastir. Si presenta sotto forma di aggregati sferici, aranciati, di lamine spesse circa 0.002mm, associato normalmente a mordenite (ORLANDI e SABELLI, 1983).

La sua formula chimica è la seguente:



Si tratta di una zeolite in generale ricca in Mg e Si, anche se questa è fra le ferrieriti più povere in Si finora trovate. La presenza di due atomi di Mg nella cella elementare della ferrierite di Monastir è importante perché questo catione è responsabile della simmetria

del minerale (ALBERTI e SABELLI, in stampa). Quando gli atomi di Mg sono circa 2 la simmetria è rombica, quando questo valore è molto più basso, come nella ferrierite di Altoona, Washington, dove il contenuto in Mg è di soli 0.5 atomi nella cella elementare, la impalcatura tetraedrica si distorce e la simmetria si abbassa a monoclina con gruppo spaziale $P2_1/n$ (GRAMLICH MEIER et al., 1985).

Una interessante caratteristica della ferrierite risulta dal raffinemento strutturale del campione di Monastir. Il Mg appare legato a sei molecole d'acqua in coordinazione ottaedrica. In realtà le quattro molecole di H_2O giacenti in uno dei piani principali dell'ottaedro non sono fisse ma sono delocalizzate su una circonferenza cosicché la distribuzione di carica nell'ottaedro può essere immaginata come una trottola di cui asse passa per le due rimanenti molecole d'acqua, con il Mg al centro della trottola (ALBERTI e SABELLI, in stampa).

14-15. *Heulandite e Clinoptilolite*

Queste due zeoliti sono isostrutturali e la loro impalcatura tetraedrica è descrivibile inteconnettendo le unità strutturali di Fig. 1. Esse differiscono nel chimismo, mediamente più ricca in Al e in Ca la heulandite, più ricca in Si e K la clinoptilolite, ma soprattutto differiscono nel comportamento termico; la heulandite collassa a temperature relativamente basse ($\sim 450^\circ C$) e riscaldata a circa $300^\circ C$ dà origine ad una nuova fase (chiamata heulandite B); la clinoptilolite è stabile fino a temperature dell'ordine di $600-700^\circ C$ dopo di che la sua impalcatura si distrugge senza che si formi una fase B.

Questo differente comportamento è spiegato dalla migrazione dei cationi occupanti uno dei siti extraimpalcatura che si ha in seguito alla disidratazione del minerale per riscaldamento. Quando il sito è occupato prevalentemente da Ca, come nella heulandite, questa migrazione causa la rottura di uno dei ponti T-O-T (con T, al solito indicante i cationi tetraedrici) e la conseguente formazione di un nuovo tipo strutturale, la heulandite B; la rottura non si ha quando questo sito è occupato prevalentemente da altri cationi come nella clinoptilolite (ALBERTI e VEZZALINI, 1983).

In Sardegna la heulandite è molto comune; è stata trovata ad Osilo, in ignimbriti nella zona di Villanova Monteleone, a Montresta, nei basalti di Ghilarza (Ca), a Monastir, a Nora, a Punta Santa Vittoria e a Capo Marargiu. È da notare la rilevante quantità di SrO trovata da PONGILUPPI et al. (1974) in tutte le heulanditi della Sardegna,

con una punta superiore al 3% (3.26%) nella heulandite di Osilo. Questo risultato è però in contrasto con le analisi chimiche riportate da ALIETTI et al. (1977) secondo le quali Sr e Ba sono assenti nelle heulanditi di Montresta e Colle Giaguarda. La clinoptilolite è stata trovata solo nella zona di Capo Marargiu (CALANCHI et al., 1980).

16-17-18. *Stilbite, Stellerite, Barrerite*

Queste tre zeoliti hanno la stessa impalcatura. Essa differisce da quella della heulandite per il diverso modo in cui le unità strutturali mostrate in Fig.1 sono interconnesse (ALBERTI, 1979b). Si differenziano sia per la simmetria, monoclina con gruppo spaziale C2/m la stilbite, rombica Fmmm. la stellerite, rombica Amm la barrerite, che per il chimismo, di Na e Ca la stilbite, di solo Ca la stellerite, di solo Na la barrerite.

La stilbite è presente a Montresta, a Ghilarza, a Capo Pula, alla Maddalena (PONGILUPPI et al., 1974); è comunissima nella zona di Capo Marargiu (CALANCHI et al., 1980), a Osilo (DE MICHELE, 1976). La stellerite è presente a Villanova Monteleone in località «Bena e Luna» (GALLI e PASSAGLIA, 1973) e lungo la strada Alghero-Bosa in località «Seremida» (PONGILUPPI, 1975). La barrerite infine è una zeolite trovata finora solo nelle rocce vulcaniche di Capo Pula, ed esattamente nella parete a picco sul mare sotto la torre di S. Efisio, nell'area archeologica di Nora (PASSAGLIA e PONGILUPPI, 1974, 1975). Si presenta sotto forma di laminette bianche, o leggermente colorate dal rosa pallido al bruno, nelle fratture della roccia. La sua morfologia è schematizzata in Fig. 3.

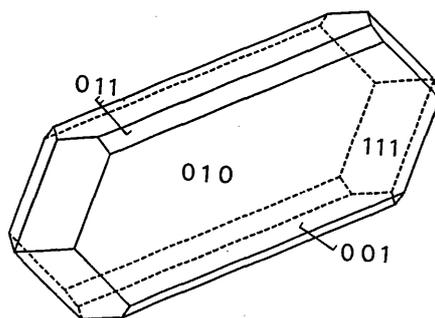


Fig. 3 - Morfologia comune nella barrerite di Capo Pula.

Per questa famiglia di minerali, gli studi sui campioni della Sardegna sono numerosi e hanno permesso di portare un contributo rilevante alla conoscenza della cristallografia dei minerali stessi, del loro comportamento al riscaldamento e delle relazioni cristallografiche che li legano.

GALLI e ALBERTI (1975a) hanno mostrato, partendo dalla struttura della stellerite di Villanova Monteleone, che la simmetria di questo minerale è rombica con gruppo spaziale $Fm\bar{3}m$, che è anche la massima simmetria compatibile con la impalcatura di questa famiglia. La determinazione strutturale della barrerite di Capo Pula (GALLI e ALBERTI, 1975b) e il confronto con la struttura della stellerite e della stilbite (GALLI, 1971) ha messo in evidenza che l'abbassamento di simmetria in barrerite e stilbite è causata dalla repulsione fra i cationi extraimpalcatura. La simmetria reale $Fm\bar{3}m$, coincidente con quella topologica, è legata alla presenza di soli cationi Ca in un solo sito della cella elementare; nella stilbite la presenza anche di ioni Na porta alla occupazione di un secondo sito che causa la deviazione dell'angolo β da 90° e riduce la simmetria reale a monoclina $C2/m$. Nella barrerite la rombicità dell'impalcatura è salvata dalla repulsione elettrostatica fra una coppia di siti, che sono vuoti nella stellerite ma uno dei quali è equivalente al sito Na della stilbite.

PASSAGLIA et al. (1978) studiando la cristallografia delle stilbiti e stelleriti hanno dimostrato che esiste una relazione lineare tra la deviazione da 90° dell'angolo β e il contenuto di cationi monovalenti. Tanto più alto è il contenuto di (Na+K) tanto più grande è β . In assenza di cationi monovalenti il minerale è una stellerite rombica. Su 65 campioni esaminati dagli autori solo 4 sembrano fare eccezione in quanto l'angolo β è molto più piccolo del previsto. Due di questi campioni anomali provengono da Capo Pula e da Montresta. QUARTIERI e VEZZALINI (1987) raffinando la struttura di queste quattro stilbiti hanno potuto dimostrare che il basso valore di β è attribuibile alla minore repulsione fra il sito occupato dal Ca e il sito occupato dal Na dovuta ad una parziale sostituzione $Ca \rightarrow Na$ nel sito Ca.

Uno delle proprietà più importanti e studiate delle zeoliti è il loro comportamento quando vengono riscaldate (il loro nome, come si è visto, deriva proprio da questo comportamento). ALBERTI e VEZZALINI (1984) hanno messo in evidenza che il comportamento delle zeoliti al riscaldamento può essere schematizzato come segue:

- 1) disidratazione con un riarrangiamento dei cationi extraimpalcatura e delle eventuali residue molecole d'acqua senza che la geometria della impalcatura cambi in modo considerevole. Chabazite e mordenite si comportano in questo modo.
- 2) disidratazione con una distorsione rilevante della impalcatura e una forte diminuzione del volume della cella elementare, seguita da una rapida reidratazione e ripristino della struttura iniziale non appena la zeolite è riportata a condizioni ambiente. La natrolite è un esempio di tale comportamento.
- 3) disidratazione con cambiamento della topologia della impalcatura in seguito alla rottura di ponti T-O-T nella impalcatura stessa.

Un contributo determinante alla conoscenza del comportamento del gruppo 3 è stato ottenuto dagli studi sulla barrerite di Capo Pula (ALBERTI e VEZZALINI, 1978; ALBERTI et al., 1983) e sulla stellerite di Villanova Monteleone (ALBERTI et al., 1978). La barrerite riscaldata a 200-380° C e a 380-450° C si trasforma in poche ore in due nuove fasi chiamate barrerite B e D rispettivamente. In pochi giorni la barrerite B si riidrata in una nuova fase chiamata barrerite C (ALBERTI e VEZZALINI, 1978). Il raffinamento della struttura di queste fasi ha mostrato che in seguito alla disidratazione per riscaldamento la impalcatura si contrae e contemporaneamente un ponte ossigeno T-O-T dell'impalcatura si rompe dando luogo ad una nuova fase in cui alcuni tetraedri hanno un vertice non condiviso con un altro tetraedro. In questo caso il vertice non condiviso diventa un ossidrile (ALBERTI et al., 1983). Un comportamento analogo è mostrato dalla stellerite (ALBERTI et al., 1978) e dalla heulandite (ALBERTI e VEZZALINI, 1983). Per tutte queste fasi di alta temperatura l'impalcatura modificata per disidratazione non può ritornare alla topologia della fase naturale (ALBERTI et al., 1985).

19. *Analcime*

La struttura di questa zeolite, come quella di laumontite e yugawaralite può essere descritta connettendo catene formate da anelli di 4 tetraedri legati l'uno all'altro attraverso un solo vertice (vedi Fig. 1).

L'analime è comune in Sardegna. È stato trovato nella zona di Montresta, lungo la strada Alghero-Bosa, a Monastir (PONGILUPPI et

al., 1974), a Ittiri (PONGILUPPI, 1975), a Noragugume (SATTA et al., 1985), a Osilo (DE MICHELE, 1976), nelle geodi del basalto di Villaputzu (CALVINO, 1965).

L'analcime è il termine sodico della serie isomorfa analcime-wairakite, con wairakite termine di Ca (vedi Tab. 1). L'assenza di qualsiasi informazione cristallografica e chimica sugli analcimi della Sardegna, a dispetto della loro abbondanza, ne impedisce una esatta collocazione nella serie.

20. *Laumontite*

Questa zeolite è stata trovata nelle miniere del Sarrabus (TRAVERSO, 1898), ad Osilo, lungo le strade Alghero-Bosa e Ghilarza-Ardauli (PONGILUPPI et al., 1974), a Capo Santa Vittoria (PONGILUPPI, 1975). Manca qualsiasi recente informazione cristallografica e chimica su questo minerale.

21. *Yugawaralite*

Questa rara zeolite è stata trovata nelle trachiandesiti della cava di Crastu Muradu vicino ad Osilo, assieme a laumontite, heulandite, stilbite, chabazite, mordenite. È stata descritta nelle sue proprietà morfologiche, cristallografiche, chimiche e ottiche da PONGILUPPI (1977). La sua morfologia è illustrata in Fig. 4. Il rapporto Si/Al circa uguale a tre e la presenza di Ca quale catione extraimpalcatura di gran lunga preponderante confermano che questa zeolite ha un campo di variabilità chimica molto ristretto.

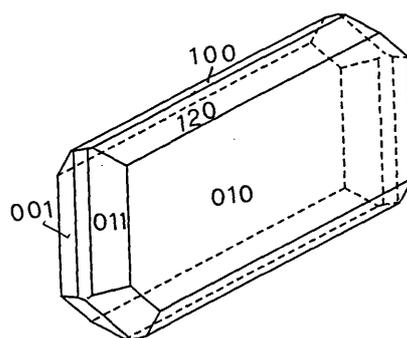


Fig. 4 - Morfologia comune nella Yugawaralite di Osilo.

CONCLUSIONI

La Sardegna è nota fin da secolo scorso per la abbondanza e la varietà delle zeoliti presenti. Manca tuttavia un lavoro sistematico sul terreno e in laboratorio. Unico tentativo in questo senso possono essere considerati gli studi di Pongiluppi (PONGILUPPI et al., 1974; PONGILUPPI, 1975) privi purtroppo di analisi chimiche complete e informazioni cristallografiche adeguate. Esistono per la verità studi accurati su alcuni ritrovamenti di zeoliti interessanti quali la stellerite di Villanova Monteleone, la barrerite di Capo Pula, le levyne e erioniti di Montresta e Nurri, la yugawaralite di Osilo, la ferrierite di Monastir, le stilbiti di Capo Pula e Montresta. Da queste informazioni, e a conferma della loro utilità, hanno preso avvio i raffinamenti strutturali della ferrierite di Monastir e di alcuni minerali del gruppo della stilbite che hanno dato interessanti e utili risultati.

È comunque mia opinione che molto lavoro proficuo possa essere svolto sulle zeoliti della Sardegna e che una ricerca sistematica degli affioramenti di zeoliti seguita da una accurata determinazione cristallochimica delle zeoliti trovate porterà risultati di sicuro interesse.

RIASSUNTO

In Sardegna sono state trovate ben 21 delle 44 specie zeolitiche note finora. Una di esse, la barrerite, è presente solo nell'isola. Per ciascuna di esse vengono riportate le località in cui sono state trovate e le caratteristiche cristallochimiche di maggior rilievo. Vengono inoltre descritte in breve le proprietà più interessanti di alcune zeoliti alla cui conoscenza si è giunti studiando campioni della Sardegna.

PAROLE CHIAVE: *Zeoliti, Sardegna.*

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- ALBERTI A., 1979a - Chemistry of zeolites - Q-mode multivariate factor analysis. *Chemie der Erde*, **38**: 64-82.
- ALBERTI A., 1979b - Possible 4-connected frameworks with 4-4-1 unit found in heulandite, stilbite, brewsterite and scapolite. *Amer. Miner.*, **64**, 1188-1198.
- ALBERTI A., SABELLI C., 1987 - Statistical and true symmetry of ferrierite: possible absence of straight T-O-T bonds. *Zeit. Krist.* (in stampa).
- ALBERTI A., VEZZALINI G., 1978 - Crystal structures of heat collapsed phases of barrerite. In: *Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Use*. Pergamon Press, Oxford, pp. 85-98.
- ALBERTI A., VEZZALINI G., 1983 - The thermal behaviour of heulandites: a structural study of the dehydration of Nadap heulandite. *TMPM. Tscher. Min. Petr. Mitt.*, **31**, 259-270.
- ALBERTI A., VEZZALINI G., 1984 - Topological changes in dehydrated zeolites: breaking of T-O-T bridges. In: Bisio A., Olson DH. (eds). *Proc. 6th Int. Zeolite Conf. Reno*. Butterworth, Guildford, UK, pp. 834-841.

- ALBERTI A., PONGILUPPI D., VEZZALINI G., 1982 - The crystal chemistry of natrolite, mesolite and scolecite. *N. Jb. Miner. Abh.*, **143**, 231-248.
- ALBERTI A., RINALDI R., VEZZALINI G., 1978 - Dynamics of de-hydration in stilbite-type structures; stellerite phase B. *Phys. Chem. Minerals*, **2**, 365-375.
- ALBERTI A., CARIATI F., ERRE L., PIU P., VEZZALINI G., 1983 - Spectroscopic investigation on the presence of OH in natural barrerite and in its collapsed phases. *Phys. Chem. Minerals*, **9**, 189-191.
- ALBERTI A., VEZZALINI G., CARIATI F., ERRE L., PIU P., 1985 - Dehydration and re-hydration of the zeolites with 4-4-1 SBU's: near i.r. evidence for topological changes in heulandite I. *Zeolites*, **5**, 289-291.
- ALIETTI A., BRIGATTI F., POPPI L., 1977 - Natural Ca-rich clinoptilolites (heulandites of group 3): new data and review. *N. Jb. Miner. Mh.*, **1977**, 493-501.
- BILLOWS E., 1922 - *Lessico Mineralogico per l'Isola di Sardegna*. 2a Ed. G. Ledda. Cagliari, pp. 115.
- BILLOWS E., 1923 - Studi cristallografici di minerali sardi. Ser. 1. *Atti Accad. Veneto-Trentina-Istriana*, **14**, pp20.
- BILLOWS E., 1925 - *Analisi della natrolite della miniera di Nieddoris e delle altre zeoliti sarde*. (Nota preliminare). V. Musanti, Cagliari, 1-7.
- BONARDI M., 1979 - Composition of type dachiardite from Elba: a re-examination. *Miner. Mag.*, **43**, 548-549.
- CALANCHI N., FONTANA C., VENTACOLI C., 1980 - I minerali di Capo Marargiu (Sassari). *Riv. Miner. It.*, **1980**, 119-124.
- CALVINO F., 1965 - I basalti di Riu Girone (Villaputzu). *La Ricerca Scientifica*, anno 35 ser. 2, **8**, 1218-1243.
- CHAO G.Y., 1980 - Paranatrolite, a new zeolite from Mont St. Hilàire, Quebec. *Canad. Miner.*, **18**, 85-88.
- CRONSTED A.F., 1756 - Osservazione e descrizione di uno sconosciuto tipo di roccia da chiamare Zeolite. (in svedese). *Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. Stockh.*, **17**, 120-123.
- D'ACHIARDI A., 1900 - Minerali del Sarrabus (Sardegna). *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.*, **17**, 243-251.
- DE MICHELE V., 1976 - Minerali dei dintorni di Osilo (Sassari). *Riv. Miner. It.*, **1976**, 77-78.
- DEPRAT M., 1913 - Les zeolites du basalt de Montresta (Sardaigne). *Boll. Soc. Miner. Fr.*, **36**, 181-192.
- DERIU M., 1954 - Mesolite di Rio Cambone (Montiferro - Sardegna centro occidentale). *Per. Miner.*, **23**, 37-47.
- GALLI E., 1971 - Refinement of the crystal structure of stilbite. *Acta Cryst.*, **B27**, 833-841.
- GALLI E., ALBERTI A., 1975a - The crystal structure of stellerite. *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, **98**, 11-18.
- GALLI E., ALBERTI A., 1975b - The crystal structure of barrerite. *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, **98**, 331-340.
- GALLI E., PASSAGLIA E., 1973 - Stellerite from Villanova Monteleone, Sardinia. *Lithos*, **6**, 83-90.
- GALLI E., RINALDI R., 1974 - The crystal chemistry of epistilbites. *Amer. Miner.*, **59**, 1055-1061.
- GOTTARDI G., GALLI E., 1985 - *Natural Zeolites*. Springer Verlag. Berlin.
- GRAMLICH-MEIER R., GRAMLICH V., MEIER W.M., 1985 - The crystal structure of the monoclinic variety of ferrierite. *Amer. Miner.*, **70**, 619-623.
- LOVISATO D., 1897 - Notizia sopra una Heulandite baritica di Pula con accenno alle zeoliti finora trovate in Sardegna. *Rend. Acc. Naz. Lincei, Cl. Sc. Fis. Mat e Nat.*, **6**, 260-264.
- MEN'SHIKOV YU.P., 1984 - Perliaite, $K_3Na(Ca,Sr)Al_{12}Si_{24}O_{72} \cdot 15H_2O$, a new potassium zeolite from the Khibiny massif. (in russo). *Zap. Vses. Miner. Obshch.*, **113**, 607-612.
- ORLANDI P., SABELLI C., 1983 - Ferrierite from Monastir, Sardinia, Italy. *N. Jb. Miner. Mh.*, **1983**, 498-504.
- PASSAGLIA E., 1975 - The crystal chemistry of mordenites. *Contr. Miner. Petr.*, **50**, 65-77.
- PASSAGLIA E., GALLI E., RINALDI R., 1974 - Levynes and erionites from Sardinia, Italy. *Contr. Miner. Petr.*, **43**, 253-259.

- PASSAGLIA E., PONGILUPPI D., 1974 - Sodian stellerite from Capo Pula, Sardegna. *Lithos*, **7**, 69-73.
- PASSAGLIA E., PONGILUPPI D., 1975 - Barrerite, a new natural zeolite. *Miner. Mag.*, **40**, 208.
- PASSAGLIA E., GALLI E., LEONI L., ROSSI G., 1978 - The crystal chemistry of stilbites and stellerites. *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, **101**, 368-375.
- PONGILUPPI D., 1975 - Ulteriori notizie sulle zeoliti della Sardegna. *Rend. Soc. It. Miner. Petr.*, **30**, 1201-1205.
- PONGILUPPI D., 1977 - A new occurrence of yugawaralite at Osilo, Sardinia. *Canad. Miner.*, **15**, 113-114.
- PONGILUPPI D., PASSAGLIA E., GALLI E., 1974 - Su alcune zeoliti della Sardegna. *Rend. Soc. It. Miner. Petr.*, **30**, 103-126.
- QUARTIERI S., VEZZALINI G., 1987 - Crystal chemistry of stilbites: structure refinements of one normal and four chemically anomalous samples. *Zeolites*, **7**, 163-170.
- RIMATORI C., 1902 - La prehnite ed altre zeoliti nelle granuliti di Cala Francese (Isola della Maddalena, Sardegna). *Rend. Acc. Naz. Lincei, Cl. Sc. Fis. Mat. Nat.*, **11**, 542-547.
- SITTA S., TURCONI B., VENTACOLI C., 1985 - Rassegna delle vulcaniti recenti della Sardegna. *Riv. Miner. It.*, **1985**, 113-122.
- TRAVERSO G.B., 1898 - *Serrabus e i suoi minerali. Note descrittive sui minerali di Serrabus facenti parte della collezione di minerali italiani, presso il Museo Civico di Genova.* Alba, Sansaldi ed., 58-61.