

ANNA MARIA MANNINO

STRUTTURA E COMPOSIZIONE MINERALOGICA
DEI DEPOSITI CALCAREI
IN *LITHOPHYLLUM LICHENOIDES* PHILIPPI
(*RHODOPHYCEAE*, *CORALLINALES*)*

RIASSUNTO

Vengono riportati i risultati di uno studio condotto su *Lithophyllum lichenoides Philippi* (*Rhodophyceae*, *Corallinales*) relativamente alla struttura ed alla composizione mineralogica delle fasi carbonatiche presenti a livello della parete cellulare. Le analisi hanno evidenziato un processo di mineralizzazione dovuto essenzialmente a depositi cristallini di calcite magnesifera, in cui il Mg viene a sostituire il Ca per circa 10 moli % di $MgCO_3$.

Questi dati, confrontati con quelli riportati in letteratura (JOHNSON, 1961) relativamente alla famiglia delle *Corallinaceae* ed al genere *Lithophyllum*, hanno permesso di confermare l'inquadramento tassonomico della specie in esame.

SUMMARY

The structure and mineralogical composition of calcareous deposits in Lithophyllum lichenoides Philippi (Rhodophyceae, Corallinales). The results of a study of the structure and mineralogical composition of the carbonate phases in the cell walls of Lithophyllum lichenoides Philippi are here reported.

Analysis have shown that the process of mineralization is principally due to crystalline deposits of magnesium calcite. In this process the Mg replaces the Ca for about 10 mole % of the $MgCO_3$.

These data have allowed to confirm the belongings of this species to the family *Corallinaceae* and genus *Lithophyllum* as published in the previous literature (JOHNSON, 1961).

* Lavoro eseguito nell'ambito di un programma finanziato dall'Assessorato Beni Culturali ed Ambientali della Regione Siciliana, e diretto dal Prof. M. Sortino.

INTRODUZIONE

In quasi tutti i gruppi di alghe troviamo generi che presentano depositi di sostanze inorganiche all'interno o attorno alle cellule. I depositi minerali che si ritrovano più frequentemente sono dati da carbonato di Ca, nella forma di calcite e di aragonite (VINOGRADOV, 1953; LEWIN, 1962). Alcune alghe presentano anche piccole quantità di Mg e di Sr in sostituzione del Ca, e di idrossido di Mg (GOLDSMITH *et alii*, 1955; ODUM, 1957; SCHMALZ, 1965). Le alghe rosse calcaree rappresentano l'unico gruppo di macroalghe in cui si ritrovano depositi di calcite, negli altri gruppi sono infatti presenti esclusivamente depositi di aragonite.

L'uso di nuove tecniche di studio (Microscopia elettronica a scansione, Diffrazione a raggi x, Spettrofotometria in assorbimento atomico, ecc.) ha consentito di chiarire diversi aspetti della struttura, dell'organizzazione e della composizione chimica di questi depositi carbonatici. Anche riguardo alle tecniche utilizzate per l'analisi elementare dei costituenti minori ed in tracce sono stati fatti notevoli passi avanti.

Questo studio, che si inserisce nel quadro di una ricerca condotta nel litorale di Palermo sulla vegetazione mesolitorale a *Lithophyllum lichenoides Philippi* (MANNINO, 1992), è finalizzato alla caratterizzazione qualitativa e quantitativa delle fasi inorganiche che entrano nel processo di mineralizzazione che interessa la parete cellulare di *Lithophyllum lichenoides*.

METODOLOGIA

Le analisi sono state effettuate su campioni di *Lithophyllum lichenoides* provenienti da due stazioni ubicate lungo il litorale di Capo Gallo e di Punta Barcarello (Sicilia nord-occidentale), vedi Fig. 1. I campioni sono stati raccolti in due periodi diversi dell'anno: estate (E) ed inverno (I), e denominati rispettivamente 2E, 2I (C. Gallo) e 3E, 3I (Barcarello).

Gli esemplari, dopo essere stati lavati abbondantemente e ripuliti dagli epifiti e dal detrito eventualmente presente, sono stati essiccati. Si è quindi ricorsi essenzialmente a tre approcci metodologici: analisi della tessitura e della struttura, della composizione mineralogica e di quella chimica. I principi su cui si basano le metodiche adottate sono ampiamente descritti in letteratura (ad es. KLUG e ALEXANDER, 1954; JOHARI and CORVIN, 1971). L'esame tessiturale e strutturale è stato eseguito al Microscopio polarizzatore ed al S.E.M. su sezioni sottili ad ingrandimenti non superiori alle 200-300 volte. Le sezioni sottili sono state preparate a partire da frammenti inglobati in una resina epossidica (Araldite), sezionati e levigati con car-

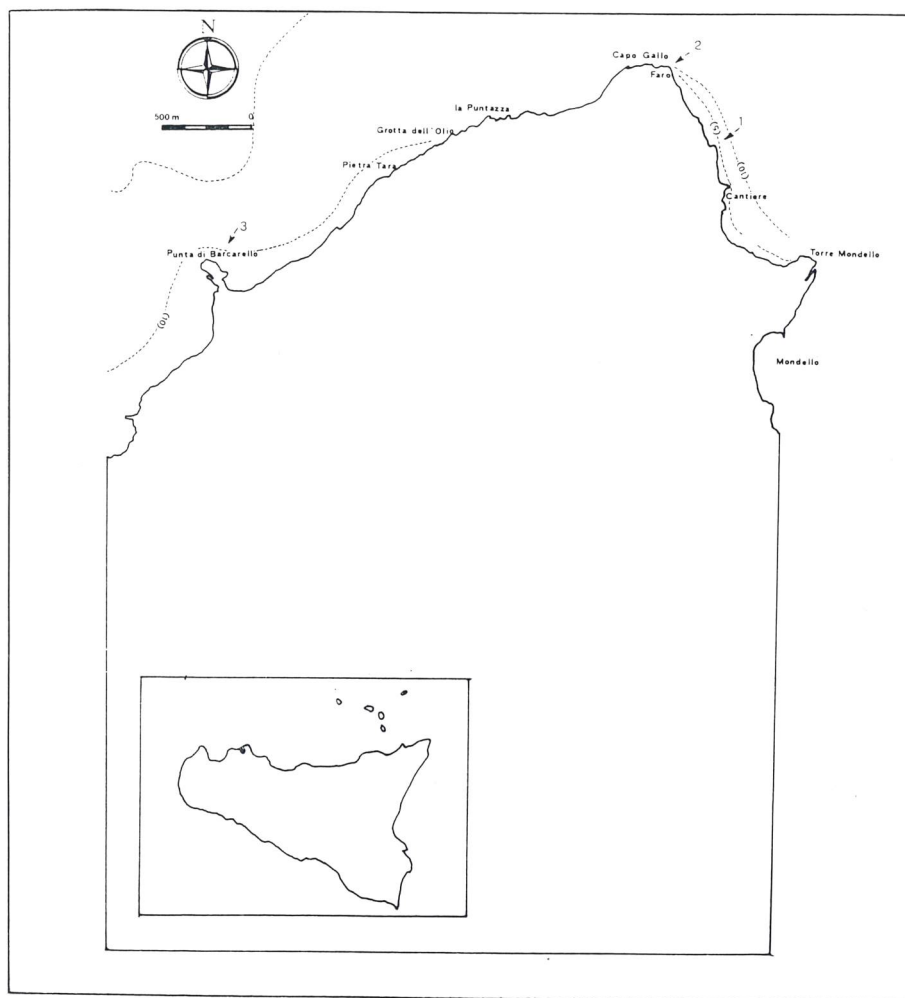


Fig. 1 — Cartina delle stazioni di rilevamento.

buro di Si ($9 \mu\text{m}$) e pasta diamantata a differente gradazione ($6 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$) fino ad ottenere uno spessore di $30 \mu\text{m}$. Le osservazioni effettuate al S.E.M. sono state affiancate da microanalisi realizzate attraverso l'analisi spettrale dei raggi x di fluorescenza prodotti a seguito del bombardamento elettronico, il segnale è stato poi analizzato a dispersione di energia (EDS). Questa metodica rappresenta attualmente una delle tecniche più valide per lo studio di questi depositi, sia per la semplicità del metodo di preparazione sia per l'alta risoluzione che offre nell'osservazione.

L'analisi composizionale ai raggi x è stata effettuata su campioni essiccati e polverizzati in un mortaio di agata, in modo da ottenere una polvere omogenea con granulometria dell'ordine di micron. L'esame è stato eseguito con un diffrattometro a goniometro orizzontale, si è operato a 40 Kv e 20 mÅ (800W) con una velocità di scansione di $2^\circ 2\theta/\text{min}$. mentre per la quantificazione del MgCO_3 in CaCO_3 si è operato con una velocità di scansione di $0.125^\circ 2\theta/\text{min}$. ed è stato utilizzato uno standard esterno (Si metallico) per la misura della distanza reticolare. I dati così ottenuti (cfr. Tav. 1) sono stati letti su opportune curve di lavoro (GOLDSMITH e

Tavola 1
Valori delle distanze reticolari ($d\text{\AA}$), degli angoli (2θ) e delle Moli % di MgCO_3 relativi ai campioni esaminati

	2θ	$d_{(104)}$ (\AA)	Moli % MgCO_3
2I	29.910	2.985	15
2E	29.904	2.986	15
3I	29.830	2.993	13
3E	29.830	2.993	13

GRAF, 1958; GOLDSMITH, GRAF e HEARD, 1961). Con questa tecnica è possibile determinare quantitativamente la composizione mineralogica dei carbonati ed inoltre è possibile calcolare le concentrazioni di Mg e di Ca presenti nelle calciti. L'analisi chimica è stata eseguita su campioni essiccati e polverizzati in un mortaio di agata. Una frazione è stata utilizzata per la perdita a fuoco (1000°C) mentre sull'altra è stato effettuato un attacco acido (HNO_3 65%) con successiva filtrazione e determinazione del residuo insolubile (R.I.).

Il filtrato, opportunamente portato a volume, è stato utilizzato per la determinazione degli elementi maggiori (Ca^{++} , CO_3^{--}), minori (Mg^{++} , Sr^{++}) ed in tracce (Fe, Mn, Ni), mediante spettrofotometria in assorbimento atomico (Perkin Elmer 2380) e ICP/Massa (Perkin Elmer Elan 500).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Tessitura e struttura

Le osservazioni al Microscopio polarizzatore ed al S.E.M. hanno messo in evidenza una caratteristica struttura a ventaglio data da individui cri-

stallini di calcite che, nel loro insieme, risultano iso-orientati (assi ottici paralleli alle direttrici della struttura d'insieme).

I cristalli, che si formano all'interno della matrice della parete cellulare, vengono ad avvolgere completamente le cellule. I singoli individui cristallini, che presentano un'ampiezza di circa $1 \mu\text{m}$, mostrano una certa organizzazione soprattutto in prossimità della parete cellulare e sembrano seguire l'orientamento di accrescimento del tallo (Fig. 2).

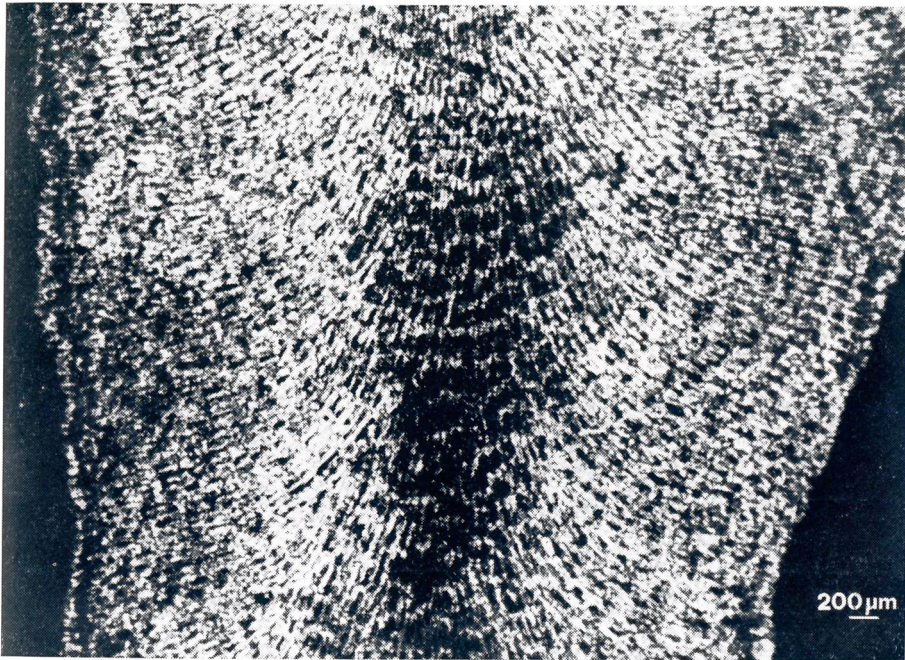


Fig. 2 — I cristalli di calcite (iso-orientati) seguono nella loro organizzazione l'orientamento di accrescimento del tallo (nicols incrociati).

Composizione mineralogica

Dall'esame diffrattometrico (cfr. Fig. 3), i cui risultati sono schematizzati nella Tav. 2, si sono ottenuti valori di $d_{(1014)}$ (distanze reticolari) nella calcite inferiori rispetto a quelli pertinenti ad una calcite pura ($d = 3.04 \text{ \AA}$), suggerendo così la presenza di Mg in sostituzione del Ca. Questo dato è stato confermato dalla microanalisi ai raggi x, che ha messo in evidenza aree a differente colorazione grigia (cfr. Figg. 4 e 5), identificate come placche di calcite e di calcite magnesifera (Fig. 6).

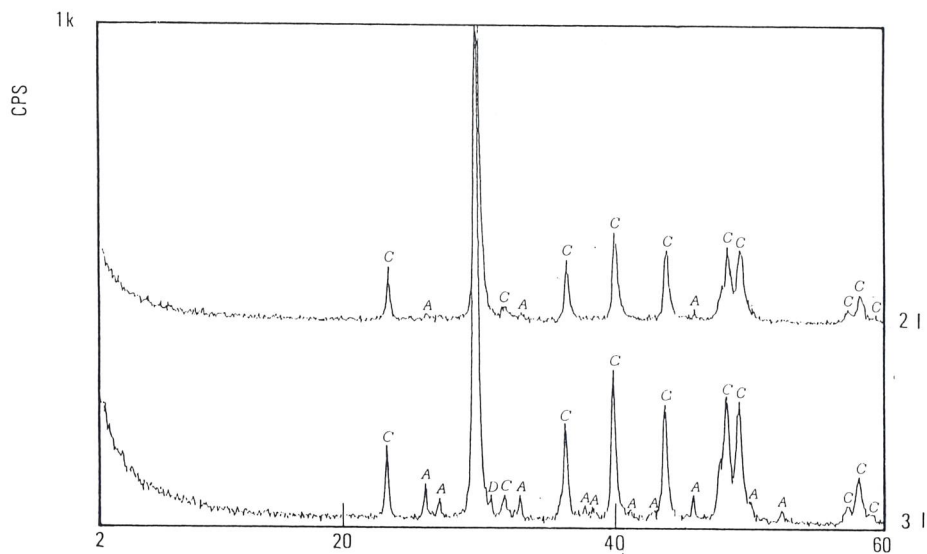


Fig. 3 — Es. di diffrattogrammi: campioni 2I e 3I. (C = Calcite; A = Aragonite; D = Dolomite).

Tavola 2

Fasi mineralogiche presenti nei quattro campioni analizzati

Campione	Calcite	Aragonite	Dolomite
2I	+++	TR	—
2E	+++	TR	—
3I	+++	+	TR
3E	+++	TR	—

Analisi chimica

I risultati dell'analisi chimica sono stati sintetizzati nella Tav. 3, oltre agli elementi presenti in concentrazioni significative nell'acqua di mare, sono stati presi in considerazione anche quelli che durante la formazione dei carbonati sia di tipo calcitico che organico, si stabilizzano più facilmente nel reticolo cristallino in relazione alla loro carica e raggio ionico. Nella Tav. 4 sono stati messi a confronto i valori medi degli elementi ana-

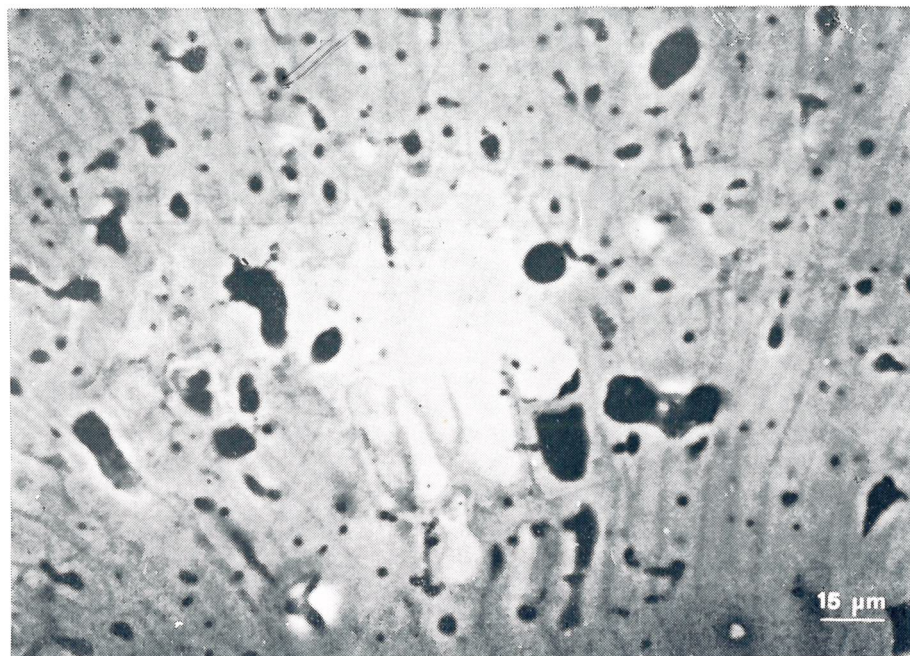


Fig. 4 — Immagine di elettroni retrodiffusi. Nella zona centrale si nota un'area più chiara a composizione differente.



Fig. 5 — Mappa di distribuzione del Mg. Si nota una lacuna in corrispondenza dell'area più chiara.

$\frac{C}{N_C}$ 21
 $\frac{C}{N_C}$ 31
 60

e; D =

}, oltre
 mare,
 razione
 i facil-
 ionico.
 ti ana-

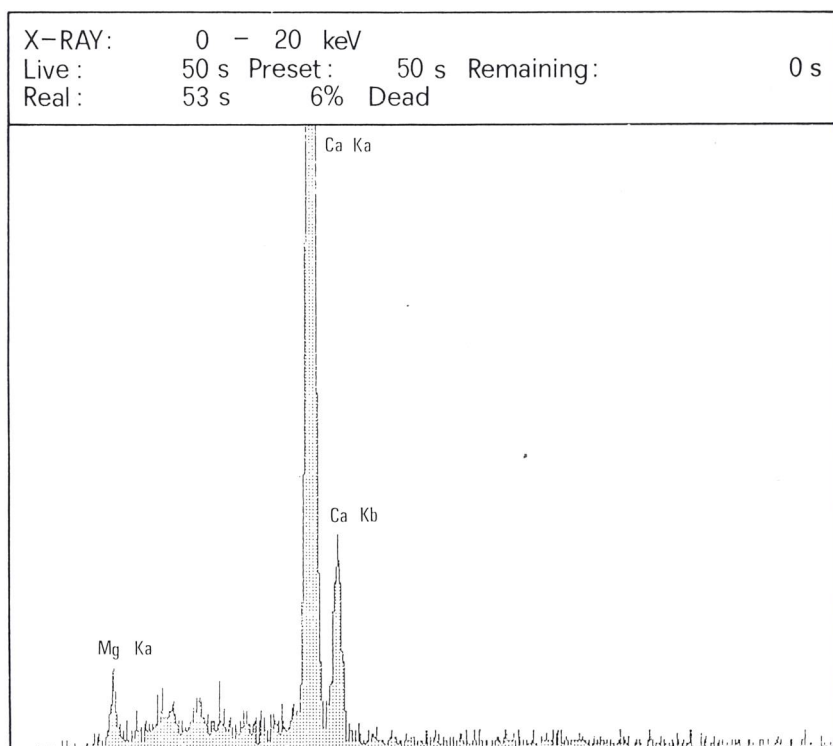
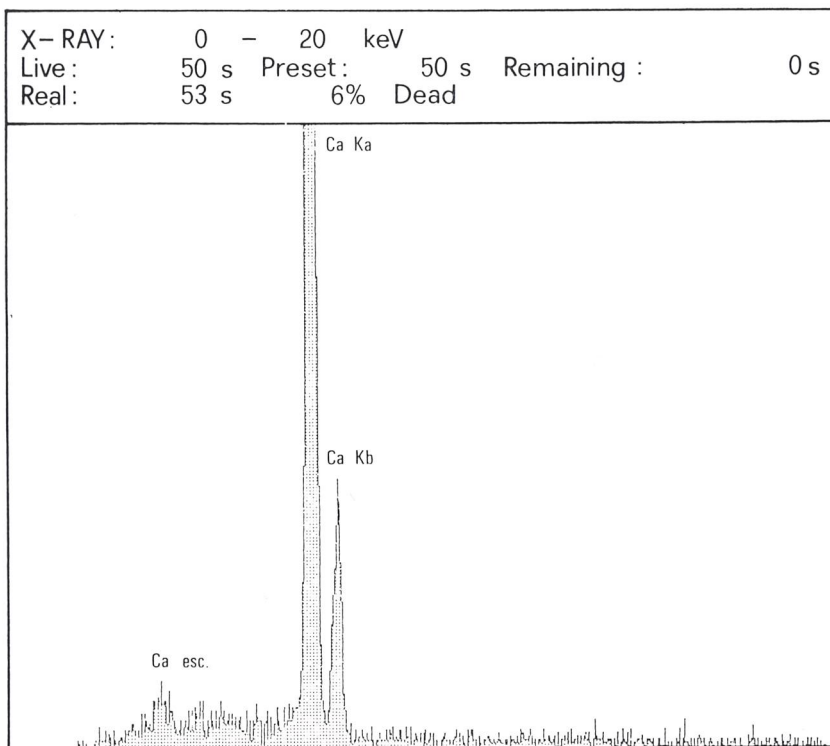


Fig. 6 — Campione 2E: analisi EDS dell'area chiara (A) e dell'area più scura (B). (Rif. Figg. 4 e 5).

Tavola 3

Valori di CaO, MgO, P. F. (Perdita a fuoco), R. I. (Residuo insolubile)
e degli elementi determinati (in ppm)

	2E	2I	3E	3I
CaO	44.79	44.66	44.14	44.94
MgO	6.33	6.04	5.44	5.92
P.F. (1000°C)	45.23	45.53	47.15	46.79
R.I.	2.50	3.20	1.77	1.98
	98.85%	99.43%	98.50%	99.63%
(ppm)		*****		
Mn	10.20	23.10	20.40	28.50
Fe	709.90	745.10	649.90	797.40
Ni	8.90	8.88	7.27	9.30
Co	0.43	0.55	0.20	0.36
Zn	9.26	11.00	10.10	10.39
Sr	2414.2	2176.0	1623.3	2210.8
Ba	10.77	15.00	9.16	12.60
Pb	1.42	2.22	1.80	2.55
Al	18.31	30.10	41.70	87.50
Li	4.33	4.43	4.18	3.55
Ti	213.60	145.50	135.70	161.40
Rb	0.14	0.26	0.12	0.13
B	6.30	7.85	11.46	18.50
Cu	0.48	0.57	0.50	0.69
Cr	1.20	2.10	2.80	2.00

lizzati nei campioni con quelli medi delle rocce sedimentarie carbonatiche e con le concentrazioni medie riscontrate nell'acqua marina. I bassi valori di Fe, Ti ed Al riscontrati nei campioni esaminati sono giustificati dal fatto che nelle rocce sedimentarie carbonatiche sono presenti delle frazioni detritiche (Allumosilicati) che sono particolarmente ricche in questi elementi. Rb, Li e B, pur essendo tra gli elementi in tracce ben rappresentati nell'acqua di mare, sono presenti in basse concentrazioni, ciò si può spiegare tenendo conto della difficoltà che hanno questi elementi ad occupare posizioni vicarianti nel reticolo cristallino dei carbonati.

Tavola 4

(1) Concentrazioni medie dell'acqua del mare. I valori possono variare in funzione della località in cui sono stati raccolti i campioni. Da: Demajo (1984-85)
 (2) Concentrazioni medie in sedimenti (primo valore) e in carbonati di mare profondo (secondo valore). Da: Turekian e Wedepohl (1961)

(ppm)	Mare (1)	Carbonati Sedimentari (2)	Media Campioni
Mn	2×10^{-3}	1000-1000	20.5
Fe	1×10^{-2}	3800-9000	725.6
Ni	5×10^{-3}	20-30	8.6
Co	2.7×10^{-4}	0.1-0.7	0.4
Zn	1×10^{-2}	20-35	10.2
Sr	8.1×10^0	610-2000	2105.3
Ba	3×10^{-2}	10-190	11.9
Pb	3×10^{-5}	9-9	2.0
Al	1×10^{-2}	4200-20.000	44.4
Li	1.8×10^{-1}	5-5	4.1
Ti	1×10^{-3}	400-770	164.1
Rb	1.1×10^{-1}	3-10	0.1
B	4.6×10^0	20-55	11.03
Cu	3×10^{-3}	4-30	0.5
Cr	5×10^{-5}	11-11	2.0

CONCLUSIONI

Dall'esame dei campioni, che hanno dato complessivamente risposte del tutto sovrapponibili, sono risultati valori che rientrano perfettamente nei ranges conosciuti e non sono state osservate particolari anomalie.

Le analisi effettuate sui campioni di *Lithophyllum lichenoides* hanno evidenziato che il calcare, presente a livello della parete cellulare, rappresenta circa il 90% dell'alga (la frazione rimanente è data da sostanza organica) ed è dato da depositi cristallini di calcite magnesifera, in cui il Mg sostituisce mediamente il Ca per circa 10 moli % di $MgCO_3$.

È stato, inoltre, osservato che questa mineralizzazione che si realizza all'interno della parete cellulare, viene controllata nel suo sviluppo e mantenimento da una matrice fibrillare e polisaccaridica secreta dalle cellule dell'epitallo (GIRAUD e CABIOCH, 1976).

I risultati delle analisi mineralogiche condotte su *Lithophyllum lichenoides* relativamente alla struttura ed alla composizione mineralogica del-

le fasi carbonatiche in esso presenti, hanno trovato pieno riscontro nei valori riportati in letteratura (ad es. JOHNSON, 1961) ed hanno così permesso di confermare l'inquadramento tassonomico di questa specie.

Ringraziamenti. — Desidero ringraziare il Prof. R. Alaimo per i dati relativi alle analisi chimiche e mineralogiche ed il Prof. G. Giaccone per i preziosi consigli e per la rilettura critica del manoscritto.

BIBLIOGRAFIA

- ATHANASIADIS A., 1987 — A survey of the seaweeds of the Aegean sea with taxonomic studies on species of the tribe *Antithamnieae* (Rhodophyta). — Univ. of Gothenburg, Depart. of Mar. Bot.
- BAILEY A. e BISALPUTRA T., 1970 — A preliminary account of the application of thin-sectioning, freezeetching and scanning microscopy to the study of coralline algae. — *Phycologia* 9: 83-101.
- BALLESTEROS E., 1990 — Check list of benthic marine algae from Catalonia (North-Western Mediterranean). — *Treballs de l'Institut Botànic de Barcelona*, vol. XIII.
- BOROWITZKA M. A., LARKUM A. W. D. e NOCKOLDS C. E., 1974 — A scanning electron microscope study of the structure and organization of the calcium carbonate deposits of algae. — *Phycologia* 13: 195-203.
- CABIOCH J., 1971 — Etude sur les *Corallinacées*. I. Caractères généraux de la cytologie. — *Cab. Biol. Mar.*, 12: 121-186.
- CABIOCH J., 1972 — Etude sur les *Corallinacées* II. La morphogenèse: conséquences systématiques et phylogénétiques. — *Cab. Biol. Mar.*, 13: 137-288.
- DEMAJO A., 1984/85 — Elements in sea water. In: Handbook of chemistry and physics. — 65° Edizione, CRC Press Inc. Boca Raton, Florida.
- GARBARY D. J., 1978 — An introduction to the scanning electron microscopy of red algae. In: Modern Approaches to the taxonomy of Red and Brown Algae (Ed. by D.E.G. Irvine and J. H. Price): 205-222. — Academic Press, London.
- GIRAUD G. e CABIOCH J., 1976 — Aspects ultrastructuraux de la calcification chez les *Corallinacées* (Rhodophycées). — *J. Microscopie* 26, 14 a.
- GIRAUD G. e CABIOCH J., 1979 — Ultrastructure and elaboration of calcified cell-walls in the coralline algae (Rhodophyta, Cryptonemiales). — *Biol. cell.* 36: 81-86.
- GOLDSMITH J. R., GRAF D. L., HEANT H. C., 1961 — Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates. — *Amer. Mineralogist*, 46: 453-457.
- GOLDSMITH J. R., GRAF D. L. e JOENSUU O. I., 1955 — The occurrence of magnesian calcites in nature. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 7: 212-230.
- JOHNSON J. H., 1961 — Limestone — building Algae and algal limestones. — Colorado School of Mines, 297 pp.
- JOHARI O., and CORVIN T., 1971 — Scanning Electron Microscopy, Pt. I: 273-280.
- KLUG H. P., ALEXANDER L. E., 1954 — Diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 716 pp. New York: John Wiley e Sons, Inc.
- LEWIN J. C., 1962 — Calcification. In: Physiology and Biochemistry of Algae (Ed. by R. A. Lewin): 457-465. — London: Academic Press.
- MANNINO A. M., 1992 — Studio fitosociologico della vegetazione mesolitorale a *Lithophyllum lichenoides Philippi* (Rhodophyceae, Corallinales). *Naturalista sicil.*, S. IV, XVI (1-2), pp. 3-25.

- MILLIMAN J. D., 1974 — Marine Carbonates — Springer verlag, Berlin — Heidelberg — New York.
- ODUM H. T., 1957 — Biogeochemical deposition of strontium. — *Inst. Mar. Sci. Texas*, 4: 38-113.
- SCHMALZ R. F., 1965 — Brucite in carbonate secreted by the red alga *Goniolithon sp.* — *Science*, N. Y., 149: 993-996.
- SILVA P. C. e JOHANSEN H. W., 1986 — A reappraisal of the order *Corallinales* (*Rhodophyceae*). — *Br. phycol. J.* 21: 245-254.
- TUREKIAN K. K. e WEDEPOHL K. H., 1961 — Distribution of the elements in some major units of the earth's crusts. — In: *Bull. Geol. Soc. America*. Vol. 72: 175.
- VINOGRADOV A. P., 1953 — The elementary chemical composition of marine organisms. — *Mem. Sears. Fdn. mar. Res.*, 2.

Nota presentata nella riunione scientifica del 6.XII.1991.

Indirizzo dell'Autore. — ANNA MARIA MANNINO, Dipartimento di Scienze Botaniche - Via Archirafi, 38 - 90123 Palermo (I).