

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A
VOL. LXXIX - ANNO 1972

PROCESSI VERBALI 1972

I N D I C E

DALLAN NARDI L., NARDI R. - Particolari strutture sedimentarie da «slumping» nel macigno della Val di Lima (Appennino pistoiese)	Pag. 1
FRANZINI M., LEONI L. - A full matrix correction in X-ray fluorescence analysis of rock samples	» 7
GALLI E. - La pumpellyite di Tiso-Theis (Bolzano)	» 23
GALLI E. - Nuovi dati sulla pumpellyite di Hicks Ranch (California)	» 29
MENESINI E. - Balani (cirripedia) miocenici dell'Ungheria	» 36
GIANNELLI L., SALVATORINI G. - I Foraminiferi planctonici dei sedimenti terziari dell'Arcipelago maltese. I. Biostratigrafia del «Globigerina Limestone»	» 49
MENESINI E. - Resti di vertebrati raccolti in sedimenti miocenici dell'Arcipelago maltese	» 77
BOSSIO A. - Alcune specie di <i>Aturia</i> (Nautiloidea) della Puglia e dell'Arcipelago di Malta	» 87
ORLANDI P. - Note di mineralogia toscana - 1. I minerali dei Monti Livornesi	» 95
ROSSI R. - Ring-opening reactions of strained alicyclic molecules by transition metal compounds of group VIII	» 101
VITTORINI S. - Il bilancio idrico secondo Thornthwaite in alcuni bacini della Toscana	» 138
RAPETTI F., VITTORINI S. - I venti piovosi a Legoli (Toscana) in relazione ai processi di erosione del suolo	» 150
GIANNINI E., LAZZAROTTO A. - Significato paleotettonico e paleoambientale della Formazione di Lanciaia (Toscana meridionale) nel quadro dei corrugamenti verificatisi nelle aree di sedimentazione dei complessi liguri nel Cretaceo superiore e all'inizio del Terziario	» 176
RADI G. - Tracce di un insediamento neolitico nell'isola di Lampedusa	» 197
FANCELLI GALLETTI M. L. - I carboni della grotta delle Arene Candide e l'evoluzione forestale in Liguria dopo l'ultima glaciazione	» 206
CAPEDRI S., RIVALENTI G. - First results of an investigation on plastic deformations in the Ivrea-Verbanò zone in an area between Val Sessera and Val Sesia (Vercelli)	» 213
CORADOSSI N. - Nuovi ritrovamenti di composti di ammonio in zone geotermiche	» 223
GRASSSELLINI TROYSI M., ORLANDI P. - Sulla melanoflogite del Fortullino (Livorno)	» 245

LAZZAROTTO A. - Caratteri strutturali dei nuclei mesozoici di Montalceto, Trequanda e Piazza di Siena (Prov. di Siena)	» 251
RICCI C. A. - Geo-petrological features of the metamorphic formations of Tuscany	» 267
FRANZINI M., RICCI C. A., SABATINI G. - Note di mineralogia toscana: ritrovamento di chapmanite alla miniera del Tafone (Manciano, Grosseto)	» 280
CAPEDRI S. - On the presence of graphite and its bearing on the migmatitic environmental conditions of the dioritic gneisses («diorites»), basic formation Ivrea-Verbanò (Italy)	» 286

PROCESSI VERBALI

Adunanza del 10 Febbraio 1972	Pag. 295
Adunanza dell'8 Giugno 1972	» 296
Adunanza straordinaria del 24 luglio 1972	» 296
Assemblea straordinaria del 14 Settembre 1972.	» 297
Assemblea ordinaria del 14 Dicembre 1972	» 298
<i>Elenco dei soci per l'anno 1972</i>	» 301
<i>Norme per la stampa di note e memorie sugli Atti della Società Toscana di Scienze Naturali</i>	» 307

M. FRANZINI *, C. A. RICCI **, G. SABATINI **

NOTE DI MINERALOGIA TOSCANA:
RITROVAMENTO DI CHAPMANITE ALLA MINIERA DEL TAFONE
(MANCIANO, GROSSETO)

Riassunto — Viene segnalato il ritrovamento di chapmanite quale costituente fondamentale di materiali di aspetto ocreo e colore verde oliva raccolti nel giacimento antimonifero del Tafone (Manciano, Grosseto). Si riportano i dati roentgenografici, termogravimetrici e termo differenziali della chapmanite assieme a dati chimici semiquantitativi.

Abstract — The mineral chapmanite has been found as the fundamental component of an olive green ocreous material collected in the Tafone mine, near Manciano (Grosseto). X-ray powder data and thermogravimetric and thermodifferential data of this mineral are reported together with the results of a X-ray Fluorescence semiquantitative analysis.

INTRODUZIONE

Nel giacimento antimonifero del Tafone abbiamo rinvenuto un materiale di aspetto ocreo e colore verde oliva costituente croste di alcuni cm di spessore. Queste ocre sono particolarmente abbondanti nella parte più alta del giacimento che come è noto è localizzato al contatto tra il calcare cavernoso e la sovrastante unità alloctona rappresentata dalla formazione argilloso-calcareo di Santa Fiora (B. STEA [1971]; G. DESSAU et Al. [1972]).

Lo studio mineralogico ha consentito di riconoscere tali materiali come costituiti prevalentemente da chapmanite e subordinate quantità di quarzo (certamente inferiori al 5%).

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa.

** Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Siena.

La chapmanite è stata segnalata per la prima volta da T. L. WALKER [1924], nell'Ontario. Altri ritrovamenti di associazioni quarzo-chapmanite si sono avuti in Alaska, nel Messico, in Sassonia ed in Ungheria. T. L. WALKER [1924] descrive la chapmanite come un minerale pulverulento di colore verde oliva e ne dà la seguente formula:



Successivamente C. MILTON et Al. [1958], sulla base della estrema similitudine dello spettro di diffrazione di raggi X di questo minerale con quello della bismutoferrite, degli indici di rifrazione calcolati secondo le leggi di Gladstone e Dale e di una revisione critica dell'analisi chimica riportata da T. L. WALKER [1924], hanno ritenuto di poter considerare la chapmanite come omologa ed isostrutturale della bismutoferrite proponendo la seguente formula:



Attualmente comunque di questi due minerali non sono ancora noti né struttura né sistema di cristallizzazione.

STUDIO MINERALOGICO

La diagnosi della natura mineralogica delle suddette ocre è stata effettuata mediante indagini roentgenografiche e chimiche per fluorescenza X. Su questi materiali sono state anche eseguite analisi termodifferenziali e termogravimetriche.

Analisi roentgenografiche

I risultati di questo studio sono riassunti nella tab. n. 1 nella quale sono riportate le distanze reticolari, tarate rispetto al quarzo contenuto nelle ocre, e l'intensità delle riflessioni. Si riportano per confronto i dati della chapmanite e della bismutoferrite delle schede ASTM.

Come si può notare esiste una piena corrispondenza tra lo spettro del campione del Tafone e quello della chapmanite ASTM e solo lievissime differenze rispetto a quello della bismutoferrite. Le righe segnate con * non compaiono nella scheda ASTM. Dato che



TABELLA N. 1

Chapmanite	Tafone	Chapmanite	ASTM	Bismutoferrite	ASTM
dÅ	I	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁
7.63	f	7.63	95	7.63	100
—		—		4.52	5
4.45	d	4.44	3	4.47	7
4.17	md	4.17	25	4.18	20
3.99*	d	—		—	
3.88	f	3.88	85	3.87	100
3.80	d	3.80	5	3.79	3
3.75*	d	—		—	
3.57	ff	3.58	100	3.58	35
3.18	f	3.19	90	3.18	50
2.90	m	2.90	70	2.90	70
2.665	md	2.67	25	2.66	12
2.630*	d	—		—	
2.586	f	2.59	70	2.59	35
2.555*	md	—		—	
2.535	md	2.54	35	2.53	25
2.377	md	2.380	18	2.383	11
2.350	d	2.344	9	—	
2.287	d	2.287	3	2.251	9
2.243	d	2.243	18	2.225	3
2.212					
2.222	d	2.217	18	2.201	7
2.156	d	2.156	18	2.162	15
2.083	d	2.085	18	2.086	5
2.041	d	2.044	18	2.040	9
—		—		2.011	1
—		—		1.976	1
1.940	d	1.941	15	1.935	11
1.910	d	1.910	18	1.907	9
—		—		1.891	5
1.877	d	1.873	5	1.863	3
1.838	d	1.838	7	1.835	3
1.785	d	1.785	9	1.785	1
—		—		1.744	3
1.724	d	1.725	20	1.719	13
1.699	d	1.698	9	1.694	3
1.681	d	1.683	12	1.683	5
1.657	d	1.659	3	1.659	1
1.635	d	1.634	12	1.637	9
—		—		1.628	3
1.612	d	1.613	12	1.608	9

non sembrano corrispondere a nessun minerale noto, sono probabilmente da attribuire alla chapmanite.

Analisi chimica semiquantitativa per fluorescenza X

I risultati sono riportati nella tab. n. 2; sono presenti in notevole quantità ferro ed antimonio, subordinate quantità di arsenico e solo tracce di bismuto.

TAB. N. 2

Costituenti maggiori	Costituenti minori	tracce
Fe Sb Si	As	Bi

Analisi termodifferenziale e termogravimetrica

I risultati di queste analisi sono riportati nella Fig. 1. Dall'osservazione combinata dei due diagrammi è possibile notare:

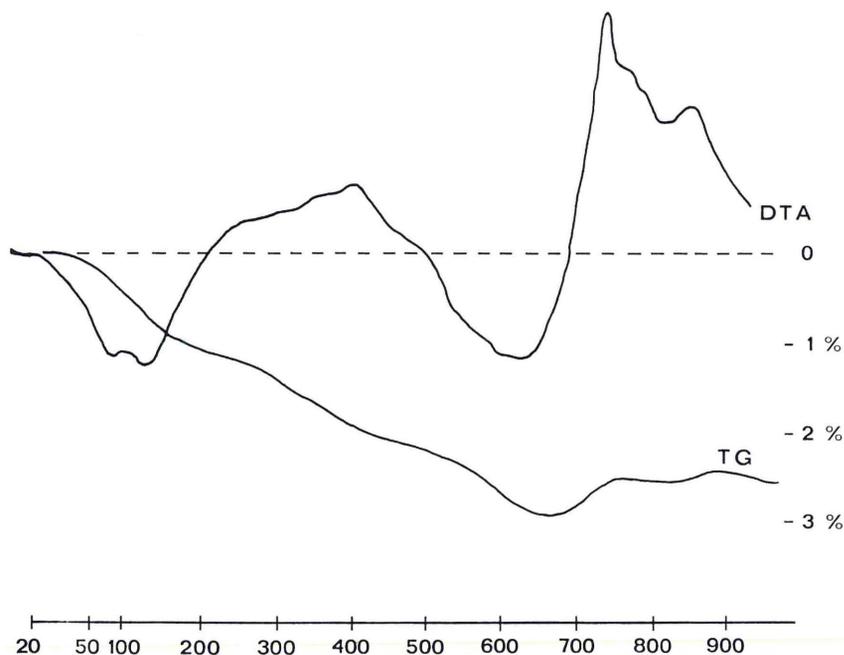


Fig. 1

- a) ai due picchi endotermici corrisponde una perdita in peso e precisamente 0,9% sino a 150° e 2,1% da 150° a 650°;
- b) ai picchi esotermici compresi fra 700 e 800° e fra 800 e 900° corrispondono aumenti di peso netti, se pur lievi;
- c) al picco esotermico compreso tra 250 e 500° corrisponde una perdita di peso continua ma non lineare.

I due picchi endotermici possono essere interpretati come l'effetto di perdite di acqua (H_2O^- e H_2O^+).

I due picchi esotermici (tra 700 e 800° e tra 800 e 900°), correlati con aumento di peso, dovrebbero corrispondere a reazioni di ossidazione.

Per quanto riguarda il picco esotermico tra 250 e 500° appare attualmente assai problematica una sua precisa interpretazione. Lo studio di un DTA eseguito in andata ed in ritorno tra 20 e 500° ci permette di considerare la reazione che si svolge in questo intervallo come irreversibile o quantomeno con una cinetica assai bassa. Considerando la non perfetta linearità della perdita di peso in questo tratto riteniamo di poter ipotizzare che anche in questo intervallo abbiano luogo reazioni di ossidazione.

L'esame roentgenografico ha messo in evidenza, nel preparato scaldato a 500°, i picchi della chapmanite se pure taluni con modeste variazioni angolari.

Va rilevato peraltro che nel corso del riscaldamento sino a circa 1000° si deve avere la formazione di altre fasi: infatti mediante un diffrattogramma eseguito sul campione riscaldato a 1000° si è potuto evidenziare che il prodotto finale è costituito prevalentemente da sostanze amorfe e da piccole quantità di tripuite? ($Fe_2Sb_2O_7?$) ed ematite. Peraltro dalle prove effettuate non è possibile individuare le temperature esatte alle quali queste trasformazioni si sono realizzate.

CONCLUSIONI

Sulla base dello studio diffrattometrico e chimico è possibile affermare che il principale costituente delle ocre raccolte alla miniera del Tafone è la chapmanite. Questo minerale, del quale esistono solo poche segnalazioni nel mondo, viene segnalato per la prima volta in Italia.

In mancanza di più accurati dati chimici sembra che la formula più probabile della chapmanite sia quella proposta da C. MILTON et Al. [1958] sulla base delle analogie dello spettro di polveri di questo minerale con quello della bismutoferrite. La complessità ed il numero degli effetti esotermici osservati nella curva DTA, cui fanno riscontro aumenti di peso nella curva TG, suggeriscono tuttavia la possibilità che nella chapmanite il Fe e l'Sb si trovino almeno in parte in stati di valenza diversi da quelli dati dalla formula proposta da C. MILTON et Al. [1958].

La somiglianza fra gli spettri di polvere della chapmanite e della bismutoferrite assicurano infatti che nei due minerali si abbia una sostanziale identità fra i rapporti numerici delle diverse specie atomiche presenti, ma non necessariamente nella chapmanite che tutto il Fe e l'Sb siano trivalenti.

Non ci sembra d'altronde che questa ambiguità possa essere risolta in modo certo da misure di indice di rifrazione la cui dipendenza dalla composizione chimica, come è noto, è conosciuta solo in prima larga approssimazione.

Ringraziamo vivamente la Società AMMI ed in particolare il Direttore della miniera Ing. Enzo Donati ed il geologo della Società Dott. Bruno Stea per la gentile ospitalità, per l'assistenza e l'accurata illustrazione del giacimento antimonifero.

OPERE CITATE

- DESSAU G., DUCHI G., STEA B. (1972) - Geologia e depositi minerari della zona Monti Romani - Monteti (Comuni di Manciano e Capalbio (Grosseto) ed Ischia di Castro (Viterbo)). *Mem. Soc. Geol. It.*, **11**, 161-260.
- MILTON C., AXELROD J. M., INGRAM B. (1958) - Bismutoferrite, chapmanite, and hypochlorite. *Amer. Mineral.*, **43**, 656-670.
- STEA B. (1971) - Mineralizzazioni ad antimonio. Da «La Toscana Meridionale». *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **27**, 422-442.
- WALKER T. L. (1924) - Chapmanite, a new mineral from South Lorraine. Ontario. *Univ. of Toronto Studies, Geol. Ser.*, **17**, pag. 5.

(ms. pres. il 4 gennaio 1973; ult. bozze il 17 febbraio 1973)