

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

MEMORIE - SERIE A
VOL. LXXXI - ANNO 1974

I N D I C E

MEMORIE

CONATO V., SEGRE A. G. - Ciottoli di rocce sedimentarie nel golfo di Pozzuoli	Pag. 1
CONATO V., SEGRE A. G. - Depositi marini quaternari e nuovi foraminiferi dell'An'artide (Terra Victoria, Valle Wright)	» 6
RAPETTI F., VITTORINI S. - Osservazioni sulle variazioni dell'ala destra del delta dell'Arno	» 25
FIERRO G., PIACENTINO G. B., TUCCI S. - Caratteri morfologici e litogenetici di una «beach-rock» della Liguria Occidentale	» 89
SICHINOLFI G. P., SHIGUEMI FUJIMORI - Petrology and chemistry of diopsidic rocks in granulite terrains from the brazilian basement	» 103
PLESI G. - L'unità di Canetolo nella struttura di Bobbio (Val Trebbia), Montegroppe (Val Gotra) e lungo la trasversale Cinque Terre-Pracchiola	» 121
MAGALDI D. - Caratteri e modalità dell'orientamento delle argille nell'orizzonte B di alcuni suoli	» 152
ORLANDI P. - Note di mineralogia toscana. 2. - Minerali delle geodi dei marmi di Carrara	» 167
GIANNELLI G., PASSERINI P. - A K/Ar dating of the pillow lavas of Castiglioncello del Trinoro (Southern Tuscany)	» 185
LEONI L. - Le rocce silicee non detritiche dell'Appennino Centro-Settrionale	» 187
FANCELLI GALLETTI M. L. - Analisi pollinica di sedimenti sovrastanti la panchina tirreniana di Torre del Fanale in Livorno	» 222
DE GIULI C., HEINTZ E. - <i>Gazella borbonica</i> (Bovidae, Artiodactyla, Mammalia), nouvel élément de la faune villafranchienne de Montopoli, Valdarno inférieur, Pisa, Italia	» 227
DE GIULI C., HEINTZ E. - <i>Croizetoceros ramosus</i> (Cervidae, Artiodactyla, Mammalia) de Montopoli, nouvel élément de la faune villafranchienne d'Italie	» 241
GIANNETTI B. - Nuove ricerche petrografiche e petrogenetiche sulle lave fonolitiche della caldera vulcanica di Roccamonfina	» 253
CAPORUSSO A. M., GIACOMELLI G., LARDICCI L. - On the reaction of tri-isobutylaluminium with pivalonitrile	» 307
FICCARELLI G., TORRE D. - Nuovi reperti del gatto villafranchiano di Olivola .	» 312

RAGGI G., TREVISAN L. - Il bacino idrogeologico di Valdottavo in Val di Serchio	» 323
DE MUNNO A., BERTINI V., MENCONI A., DENTI G. - Su alcuni nitroderivati del 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo	» 334
RIFFALDI R., LEVI-MINZI R. - Caratteristiche delle sostanze umiche estratte da rendzina	» 343
FRANZINI M., LEONI L., ORLANDI P. - Mineralogical and geochemical study of K-feldspar megacrysts from the Elba (Italy) granodiorite	» 356
LEONI L., RIVALENTI G. - An evaluation of the temperature and the volatile pressure during the crystallization of granitic rocks	» 379
DE MICHELE V., GIUSEPPETTI G., ORLANDI P. - Anapaite di Castelnuovo dei Sabbioni (Craviglia, Arezzo)	» 387
LEONI L., TROYSI M. - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. I - Gli epidoti	» 397
<i>Elenco dei Soci per l'anno 1974</i>	» 405
<i>Norme per la stampa di note e memorie sugli Atti della Società Toscana di Scienze Naturali</i>	» 411

V. DE MICHELE *, G. GIUSEPPETTI **, P. ORLANDI ***

ANAPAITE DI CASTELNUOVO DEI SABBIONI
(CAVRIGLIA, AREZZO)

Riassunto — Viene segnalata la presenza di anapaite nel giacimento di lignite di Castelnuovo dei Sabbioni (Arezzo). Del minerale in esame è stato fatto uno studio morfologico, roentgenografico e chimico. Sono state eseguite anche analisi termiche e all'infrarosso. Viene data quindi una interpretazione della sua genesi.

Abstract — The occurrence of anapaite in a lignite mine near Castelnuovo dei Sabbioni (Arezzo, Tuscany) is reported.

Morphological, chemical and X-ray data, together with the results of thermal and i.r. analyses, are given. The particular genesis of the mineral is also discussed.

PREMESSA

In seguito ai lavori di sbancamento relativi alla coltivazione del bacino lignitifero di Castelnuovo dei Sabbioni presso S. Giovanni Valdarno, dove l'ENEL ha in esercizio la miniera S. Barbara per l'alimentazione dell'omonima centrale termoelettrica, il collezionista sig. Leo Pasquini rinveniva e ci trasmetteva per l'identificazione e lo studio numerosi campioni di *anapaite* in masse concrezionate globulari.

Poiché l'anapaite non è un minerale comune e questo ritrovamento costituisce la prima segnalazione in Italia, abbiamo ritenuto opportuno sottoporre a verifica alcuni dati chimici e fisici relativi al suddetto fosfato.

IL GIACIMENTO

Il bacino di Castelnuovo dei Sabbioni fa parte dell'estesa serie di terreni fluviolacustri del Valdarno Superiore depositatisi nel

* Museo Civico di Storia Naturale di Milano.

** Istituto di Mineralogia, Università di Pavia.

*** Istituto di Mineralogia, Università di Pisa. Centro di Minerogenesi, Petrogenesi e Tettogenesi dell'Appennino Settentrionale.

Pliocene finale e nel Quaternario con la caratteristica presenza di uno o più banchi di lignite nella parte più antica, costituita dalla formazione delle «argille di Meleto» (DE CASTRO, PILOTTI [1933]; SESTINI [1936]; MERLA, ABBATE [1967]).

La conca lacustre era scavata nel macigno e questa arenaria costituiva delle ondulazioni, dei dossi, delle dorsali che separavano di fatto le parti più profonde dell'intero bacino. Una di queste dorsali, diretta NNE-SSW, separa il grande bacino lignitifero di Castelnuovo dei Sabbioni da quello contiguo di Allori, il primo razionalmente sfruttato a cielo aperto a partire dal 1957 (GOLD [1957]), il secondo in fase di preparazione.

Il banco di lignite ha forma concava e non poggia direttamente sull'antico fondo lacustre, ma si adagia su di un materasso di argille potente da 20 a 60 metri per essere poi ricoperto da argille sabbiose per spessori vari. Le argille lignitifere contengono una ricca flora pliocenica costituita da rami e foglie spesso del tutto o in parte trasformati in *vivianite* blu; la *vivianite* si rinviene anche, più raramente, in noduli raggiati di cristalli centimetrici vitrei facilmente sfaldabili.

Lungo la dorsale Allori-Castelnuovo le argille di Meleto poggiano direttamente sul macigno, come è ora perfettamente visibile grazie ai recenti lavori di sbancamento. L'anapaite si rinviene sia come strato continuo concrezionato di circa 5-10 cm di spessore appoggiato direttamente sulla predetta dorsale sommersa, sia in noduli e lenti di rilevante estensione bidimensionale nella parte basale della formazione argillosa (fig. 1).

Il colore è verde-grigio tenero negli individui cristallini, (di dimensioni millimetriche), biancastro nelle parti granulari; la superficie esterna, nodulosa e bitorzoluta, è sempre grigio scura per la presenza dell'argilla.

Più che i noduli concrezionati e ricchi di geodi, formazioni riscontrate comunemente in molti altri fosfati naturali, sono qui interessanti i piastroni basali che poggiano sull'arenaria. Essi sono costituiti da numerosissimi straterelli spesso intensamente pieghettati, con sacche di argilla grigia imprigionata nelle cavità residue. Non è improbabile che tali deformazioni meccaniche siano da imputare ad un aumento di volume dovuto alla trasformazione, in ambiente sempre più riducente, di un primitivo fosfato di calcio in fosfato idrato di calcio e ferro.

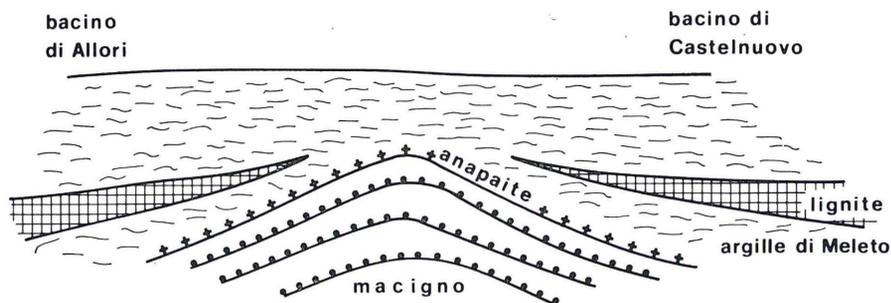


Fig. 1 - Sezione schematica NNW-SSE attraverso i bacini di Allori e Castelnuovo con la giacitura dell'anapaite.

DATI CHIMICO-FISICI

Morfologia

Poiché il minerale si presenta spessissimo in cristalli distinti con spigoli netti e facce speculari, è stato possibile effettuarne lo studio morfologico.

Il confronto con i dati riportati dal DANA [1951] non è stato possibile perché alcuni valori angolari riferiti alla posizione reciproca delle facce sono errati. Si è provveduto dapprima all'affinamento delle costanti morfologiche, utilizzando le misure di PALACHE [1933] con un programma di minimi quadrati; si sono quindi ottenuti, con l'orientazione strutturale, i seguenti valori: $a:b:c = 0.951:1:0.871$; $\alpha = 101^\circ 30'$; $\beta = 103^\circ 50'$; $\gamma = 71^\circ 07'$. Con questi valori è stata costruita una proiezione stereografica, che per confronto con le nostre misure ha permesso di identificare le seguenti forme: $\{100\}$, $\{101\}$, $\{001\}$, $\{101\}$, $\{011\}$, $\{010\}$, $\{110\}$ figg. 2 e 3).

Non si è tenuto utile utilizzare i dati morfologici per il calcolo delle costanti, dato che queste sono state ricavate dai dati roentgenografici.

Analisi roentgenografica

L'esame del minerale ai raggi X è stato eseguito con un diffrattometro per polveri (Cu $K\alpha$, 40 KV-20mA, scansione $1^\circ/\text{min.}$, sensibilità 1000 c/sec a fondo scala, costante di tempo 2 secondi) ed i risultati vengono riportati in tabella 1. Dallo spettro di pol-

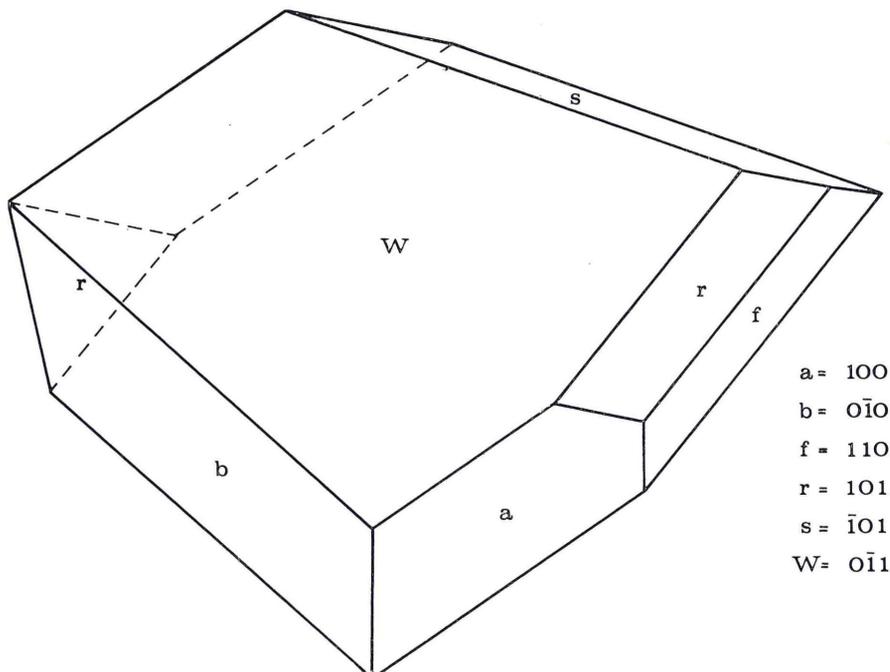


Fig. 2

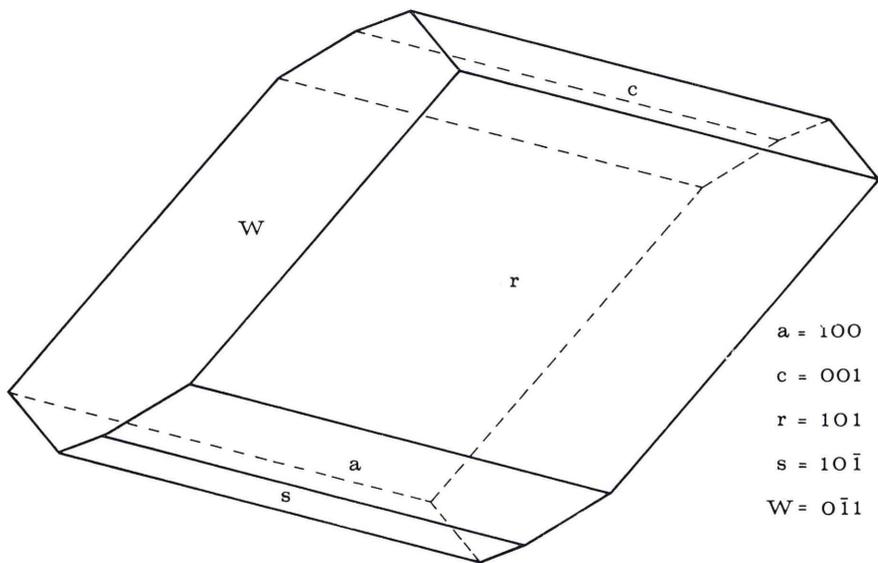


Fig. 3

vere, con un programma di minimi quadrati sono state affinate le costanti cristallografiche che sono così risultate: $a = 6.433\text{\AA}$; $b = 6.928\text{\AA}$; $c = 5.897\text{\AA}$; $\alpha = 101^\circ 09'$; $\beta = 104^\circ 39'$; $\gamma = 70^\circ 39'$.

Le analisi in spettro di polvere mettono inoltre in evidenza che per riscaldamento a 500°C l'anapaite dà un composto amorfo, mentre per riscaldamento a 900°C si ottiene la ricristallizzazione di whitlockite, (vedi tab. 1).

TABELLA 1. - Spettri di polvere.

Anapaite di Castelnuovo dei Sabbioni		Anapaite*: Amer. Mus. Nat. Hist. 15425		Anapaite di Castelnuovo dei Sabbioni Riscaldata 2^h a 500°C		Anapaite di Castelnuovo dei Sabbioni Riscaldata 2^h a 900°C		Whitlockite** $-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
6.352	33	6.26	50			8.147	19	8.15	12
5.948	25	5.93	20			6.505	27	6.49	16
5.650	42	5.643	10			-----	---	6.22	6
5.181	5	-----	---			5.196	31	5.21	20
4.534	25	4.51	30			4.403	6	4.39	8
3.822	13	3.79	10			4.148	3	4.15	4
3.754	100	3.72	60b			4.046	14	4.06	16
-----	---	3.536	10b			3.996	3	4.00	4
3.379	33	3.371	30			3.457	18	3.45	25
3.231	23	3.221	20b			-----	---	3.40	4
3.182	44	3.169	50			3.364	9	3.36	10
3.148	35	3.135	100b			3.229	12	3.25	8
3.058	10	3.053	40			3.192	55	3.21	55
2.981	4	3.006	40b			2.990	9	3.01	16
2.878	43	2.866	70			2.873	100	2.880	100
2.829	35	2.819	10			2.740	19	2.757	20
2.772	21	2.766	20			2.720	9	2.710	10
2.724	21	2.703	30b			2.692	6	2.674	8
2.648	8	2.667	40			2.590	60	2.607	65
2.631	23	2.620	20b			-----	---	2.562	6
-----	---	2.553	10b			-----	---	2.553	8
2.516	4	-----	---			2.523	9	2.520	12
2.466	6	-----	---			-----	---	2.499	6
2.446	30	2.439	55			2.390	12	2.407	10
2.279	5	2.275	10			2.369	12	2.375	6
2.268	18	2.262	10			2.262	10	2.263	10
2.237	18	2.234	30			2.251	4	2.249	4
2.217	10	2.210	10b			2.186	10	2.195	14
2.143	8	2.130	10b			2.159	9	2.165	12
2.097	4	2.091	10			2.101	4	2.103	4
2.080	19	2.074	20b			2.072	5	2.076	8
1.989	30	1.982	60			-----	---	2.068	4
1.957	6	1.952	10			-----	---	2.061	6
1.912	5	1.908	10			2.035	6	2.033	10
1.885	17	1.875	20			2.019	4	2.023	6
1.879	17	-----	---			-----	---	2.017	4
1.813	5	1.828	10			-----	---	2.000	8
1.789	12	-----	---			-----	---	1.946	4
1.776	16	1.774	55			1.920	17	1.933	20
1.744	4	-----	---			1.882	6	1.895	16
-----	---	1.695	20			1.868	9	1.879	14
1.726	4	-----	---			1.828	6	1.830	6
1.721	4	-----	---			-----	---	1.812	6
-----	---	1.680	20			1.799	3	1.798	6
1.664	10	1.660	30			1.782	4	1.781	6
1.620	7	1.617	20			1.768	4	1.774	8
						1.723	17	1.728	25

AMORFO

* : Scheda n. 15.583 del J.C.P.D.S.; **: Scheda n. 9.169 del J.C.P.D.S.

b : riga larga e diffusa.

Alcune righe debolissime sono state omesse da tutti gli spettri.

COMPOSIZIONE CHIMICA

Su 300 mg di anapaite purissima è stata eseguita l'analisi chimica quantitativa determinando Ca, Mg e Mn mediante spettrofotometria di assorbimento atomico, Fe e P colorimetricamente e l' H_2O^- e H_2O^+ per perdita in peso al riscaldamento rispettivamente a 105° e 800°C : i valori sono riportati nella seguente tabella (tab. 2).

		rapporti atomici
CaO 27.97	2.008
MgO 0.21	0.020
FeO 17.03	0.979
MnO 0.40	0.024
P_2O_5 35.26	2.000
H_2O^- 0.21	
H_2O^+ 18.30	4.177
	<hr style="width: 10%; margin: 0 auto;"/>	
	99.50	

Analisi R. Cioni - Istituto di Mineralogia - Pisa.

I rapporti atomici sono stati calcolati sulla base di 8 atomi di ossigeno e risultano praticamente coincidenti con quelli di una anapaite stechiometrica.

ANALISI TERMICHE

Nella fig. 4 sono riportate le curve delle analisi termiche DTA, DTG e TG eseguite simultaneamente mediante Derivatografo Metrimpex (velocità di riscaldamento 10°C al minuto). La curva DTA mostra che il picco endotermico dovuto alla perdita delle molecole di H_2O ed alla distruzione del reticolo, con conseguente formazione di una fase amorfa, avviene a $295\text{-}315^\circ\text{C}$, mentre a 700°C il picco esotermico rivela che si è formato un nuovo composto (whitlockite).

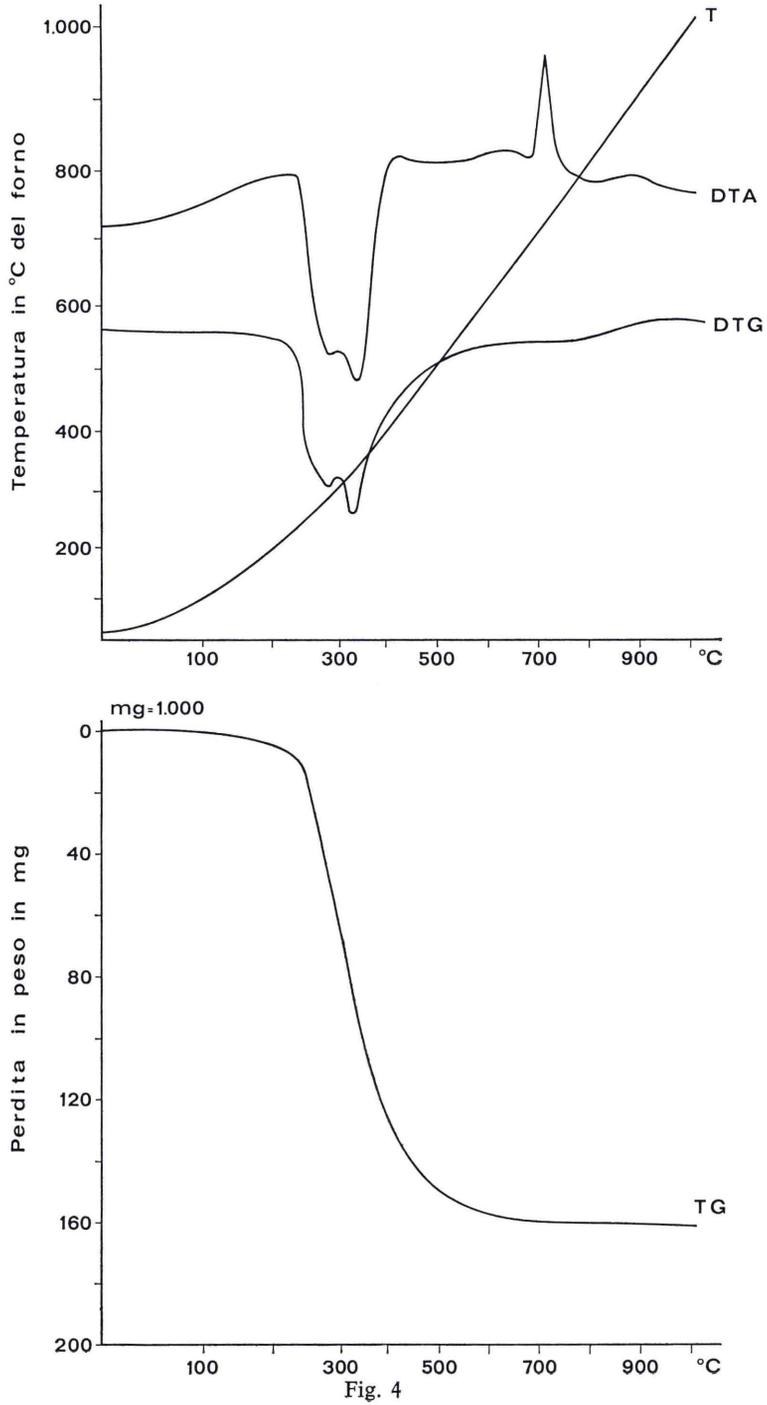


Fig. 4

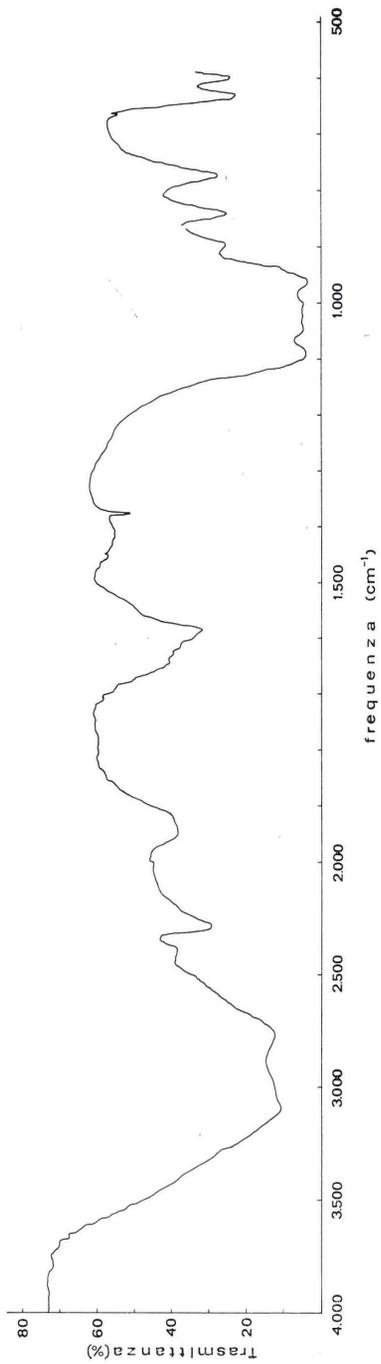


Fig. 5

SPETTRO INFRAROSSO

L'anapaite di Castelnuovo dei Sabbioni è stata oggetto di spettro infrarosso eseguito con uno spettrofotometro Perkin Elmer mod. 421 su pastiglie preparate con 2 mg di sostanza porfirizzata e mescolata con 200 mg di KBr; le registrazioni sono state eseguite a temperatura ambiente nella regione dello spettro estendentesi da 2.5 a 25 μ ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) (fig. 5).

Assorbimenti principali si osservano in corrispondenza dei seguenti valori di frequenza (in cm^{-1}): 3050-2760-2290-1950-1585-1375-1090-960-900-840-770-630. I due gruppi più intensi di assorbimenti si manifestano nella regione tra 960 e 1090 cm^{-1} per la presenza del gruppo PO_4 , ed in quella 3050-2760 cm^{-1} per la presenza dell' H_2O , che dà origine anche alla banda di 1585 cm^{-1} .

CONCLUSIONI

Dalle prime osservazioni effettuate sul giacimento si può desumere che alla fine del Pliocene nel bacino limnico del Valdarno Superiore si depositavano sul fondo argille e fosfati di calcio dovuti a decomposizione di organismi animali. I resti vegetali trasportativi successivamente determinavano un incremento delle condizioni riducenti e del contenuto in ferro (bivalente) che facilitavano la trasformazione del fosfato di calcio in fosfato idrato di calcio e ferro; questo cristallizzava praticamente puro con aumento di volume.

Desideriamo ringraziare vivamente l'ing. Domenico Distefano, direttore della miniera S. Barbara di Castelnuovo dei Sabbioni, per avere agevolato in ogni modo la visita al giacimento e la raccolta dei campioni.

OPERE CITATE

- DE CASTRO C., PILOTTI C. (1933) - I giacimenti di lignite della Toscana. *Mem. descr. Carta geol. Italia*, Roma, **23**, 216 pp.
- GOLD O. (1957) - La prima coltivazione di lignite a cielo aperto in Italia presso Castelnuovo dei Sabbioni (Arezzo). *L'industria mineraria*, Roma, **8**, n. 3, pp. 173-185.

- MERLA G., ABBATE E. (1967) - Note illustrative della carta geologica d'Italia alla scala 1:100.000. Foglio 114, Arezzo.
- PALACHE C. (1933) - Crystallographic notes on anapaite aenigmatite and eudidymite. *Zeit. Krist.*, **86**, pp. 280-291.
- PALACHE C., BERMAN H., FRONDEL C. (1951) - Dana's system of mineralogy. Wiley, New York, 7^a ed.
- SESTINI A. (1936) - Stratigrafia dei terreni fluvio-lacustri del Valdarno Superiore. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Processi Verbali*, Pisa, **45**, pp. 37-41.

(*ms. pres. il 16 gennaio 1975; ult. bozze il 13 maggio 1975*)