

F. SARTORI (\*), R. MENICHINI (\*\*)

### L'IDROMUSCOVITE DI SANT'ALLAGO (MONTI PISANI) (\*\*\*)

**Riassunto** — In questo lavoro sono riportati i risultati delle ricerche chimiche, röntgenografiche e termodifferenziali eseguite su di una idromuscovite (illite s.l.) eccezionalmente pura, associata ad alcuni filoncelli idrotermali dei Monti Pisani (Toscana). Essa ha una composizione riconducibile, secondo il metodo di calcolo di JØRGENSEN e ROSENQUIST (1963), alla formula:  $(K_{1.15}Na_{0.05}Ca_{0.01}(H_2O)_{0.79})(Al_{3.23}Fe_{0.28}^{+3}Mg_{0.27}Ti_{0.10})(Si_{6.28}Al_{1.72})O_{18.98}(OH)_{5.02}$ ; la sua capacità di scambio cationico è pari a 20.0 meq/100 gr. I dati diffrattometrici indicano il tipo strutturale  $2M_1$ , con costanti di cella:  $a = 5.20$ ,  $b = 9.03$ ,  $c = 20.06 \text{ \AA}$  e  $\beta = 95^\circ 46'$ ; i vari indici caratterizzanti la cristallinità del minerale (ampiezza angolare a metà altezza del picco a  $10 \text{ \AA}$ :  $2\theta = 0.20^\circ$ ; « indice di WEAVER (1960) »:  $H/h = 3.8$ ; « indice di WEBER (1972) »:  $Hb_{rel} = 116$ ) suggeriscono tutti un valore molto alto della proprietà. Gli spettri di polvere, eseguiti in varie condizioni ed in seguito a vari trattamenti, rivelano l'assenza di interstratificazione con strati espandibili. Le curve DTA mostrano un amplissimo, anche se poco intenso, effetto endotermico fra i  $100^\circ\text{C}$  e i  $350\text{-}400^\circ\text{C}$ , legato alla perdita dell'« acqua adsorbita » ed un picco endotermico a  $520^\circ\text{C}$ , attribuibile alla reazione di deossidrilazione.

Le caratteristiche del minerale vengono confrontate con quelle di altri materiali della letteratura denominati illiti, idromuscoviti, sericiti ecc.; in particolare viene discussa in dettaglio la posizione del minerale nel quadro generale del chimismo delle miche a grana fine. La paragenesi del minerale viene accuratamente descritta e si formulano ipotesi sulle possibili fonti e migrazioni degli elementi chimici maggiori nella zona interessata dai fenomeni idrotermali.

**Abstract** — *Hydromuscovite from Sant'Allago (Monti Pisani, Tuscany)*. In this paper the results of chemical, X-ray and differential thermal analyses of an exceptionally pure hydromuscovite (illite l.s.), found in some hydrothermal veins of Monti Pisani (Tuscany), are reported. According to the JØRGENSEN and ROSENQUIST (1963) method of calculation, the mineral has the chemical formula  $(K_{1.15}Na_{0.05}$

(\*) Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa.

(\*\*) Centro di Studi per la Geologia Strutturale e Dinamica dell'Appennino (C.N.R.) Pisa.

(\*\*\*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R., Centro di Studi per la Geologia Strutturale e Dinamica dell'Appennino, Pisa. Pubbl. 15 (n.s.).

$\text{Ca}_{0.01}(\text{H}_2\text{O})_{0.79}(\text{Al}_{3.23}\text{Fe}_{0.28}^{+3}\text{Mg}_{0.27}\text{Ti}_{0.10})(\text{Si}_{6.28}\text{Al}_{1.72})\text{O}_{18.98}(\text{OH})_{5.02}$ ; its cation-exchange capacity results to be 20.0 meq/100 gr moisture-free clay. The x-ray diffraction patterns reveal a  $2M_1$ -polytype structure, with cell dimensions:  $a = 5.20$ ,  $b = 9.03$ ,  $c = 20.06 \text{ \AA}$  and  $\beta = 95^\circ 46'$ ; the values of several indices used in literature to estimate the degree of crystallinity of fine-grained micas (angular  $10 \text{ \AA}$ -reflection width at half height:  $2\theta = 0.20^\circ$ ; « WEAVER (1960) index »:  $H/h = 3.8$ ; « WEBER (1972) index »:  $Hb_{\text{rel}} = 116$ ) constantly point to a very high crystallinity of the mineral. Diffractograms obtained in various conditions and following various treatments suggest no substantial presence of expansible-layers components. DTA curves show a very broad, shallow endothermic peak from  $100^\circ\text{C}$  to  $350\text{-}400^\circ\text{C}$ , which may be attributed to loss of the so-called « adsorbed water », and a second, sharp endothermic effect at  $520^\circ\text{C}$ , due to the dehydroxylation reaction.

The characteristics of the mineral are compared with those of several materials reported in literature as illites, hydromuscovites, sericites etc.; particularly the position of the mineral within the general chemistry of fine-grained micas is discussed in detail. Moreover the paragenesis of Sant'Allago hydromuscovite is fully described and some hypotheses on the possible sources and migrations of the major chemical elements within the hydrothermalized zone are pointed out.

**Key words** — hydromuscovite, illite, hydrothermal veins, powder diffraction, DTA, chemical analysis, Tuscany.

## INTRODUZIONE

E' noto da tempo (D'ACHIARDI, 1872) che varie formazioni litologiche dei Monti Pisani risultano interessate da modesti fenomeni idrotermali, evidentemente di tipo sinmetamorfico, che si manifestano con venule a quarzo, calcite, siderite, ematite e, più raramente, anche a cinabro, baritina, celestina e a carbonati cupriferi (REDINI, 1933). La conoscenza di tali paragenesi è però tuttora molto scarsa, riducendosi per lo più a semplici segnalazioni di specie mineralogiche ed alle loro descrizioni di tipo naturalistico. Nell'ambito di un riesame generale di queste vene idrotermali e dei minerali ad esse associati ci è parso interessante eseguire lo studio dettagliato di una idromuscovite che costituisce il minerale dominante di alcuni filoncelli affioranti nella zona di Sant'Allago.

La posizione di questo minerale nello schema classificativo dei fillosilicati afferenti al gruppo dei minerali argillosi non è stata ancora definita (BAILEY, 1980). E' noto infatti (FANNING e KERAMIDAS, 1977; WEAVER e POLLARD, 1973; WENTWORTH, 1970; GAUDETTE et al., 1966, a; YODER e EUGSTER, 1955) quali gravi problemi presenti la definizione precisa della natura dei materiali a grana fine variamente designati con i nomi di illiti, idromiche (idromuscoviti e

idrobiotiti), sericiti ecc. Tali problemi nascono dalla scarsità di dati precisi sulla cristallochimica di questi materiali, scarsità che, a sua volta, è conseguente allo stato di grande suddivisione e di generale commistione con cui essi sono normalmente presenti nei sedimenti e, subordinatamente, anche nelle paragenesi idrotermali.

Il rinvenimento, nel nostro caso, di un minerale di tipo mica-ceo che granulometricamente rientra nella categoria dei materiali succitati, in una giacitura ed in quantità tali da consentire il prelievo di campioni puri sufficienti per analisi accurate, ci ha indotto ad intraprendere il presente studio con l'intento di portare appunto un contributo significativo alla conoscenza della cristallochimica dei minerali illitici « *sensu lato* ».

#### CONDIZIONI DI GIACITURA E MINERALI ASSOCIATI

Le manifestazioni idrotermali in questione sono localizzate al limite settentrionale di un piccolo affioramento di filladi sericitico-cloritiche del Carnico inferiore, appartenenti alla formazione delle « Quarziti di Monte Serra » (RAU e TONGIORGI, 1972). Questo piccolo lembo, stratigraficamente sovrastante un ben più esteso affioramento di anageniti minute della « Formazione della Verruca », è situato nella zona dove la strada che proviene da Monte Serra curva bruscamente verso occidente, sbucando sul pianoro di Sant'Allago. Qui, sul fronte di scavo di un piccolo piazzale laterale, spiccano alcune vene bianche, ad andamento prevalentemente verticale e sub-parallelo, dello spessore di pochi centimetri, alternanti con più larghe bande di colore rosso-mattone, nell'ambito delle quali si osservano anche piccole masse di colore nero-opaco. La zona interessata ai fenomeni di argillificazione ha una potenza complessiva di un paio di metri. Superiormente essa appare troncata molto nettamente da un suolo impostato su materiale eluviale, dal quale risulta mascherato anche uno dei suoi fianchi; l'altro fianco, caratterizzato dalla presenza di una larga banda giallo-ocra, confina con la fillade sericitico-cloritica relativamente fresca. Le caratteristiche di giacitura, nel loro complesso, suggeriscono quindi l'esistenza di un sistema di fratture, legate forse a movimenti di faglia che hanno localmente brecciato la roccia madre, le quali sono diventate vie di circolazione di soluzioni idrotermali. Il processo di argillificazione conseguente a tale circolazione ha interessato comunque soltanto la roccia filladica, come provano i

numerosi frammenti imperfettamente argillificati, presenti nella zona idrotermalizzata, tutti riferibili a tale litotipo.

Sono state eseguite alcune analisi mineralogiche e chimiche preliminari su campioni prelevati da ciascuna delle diverse sottosezioni differenziabili nell'ambito della zona idrotermalizzata, secondo lo schema illustrato nella Fig. 1. Le prime analisi, effettuate per lo più in diffrazione X (nel caso della roccia madre anche per via ottica), hanno messo in evidenza le seguenti associazioni mineralogiche:

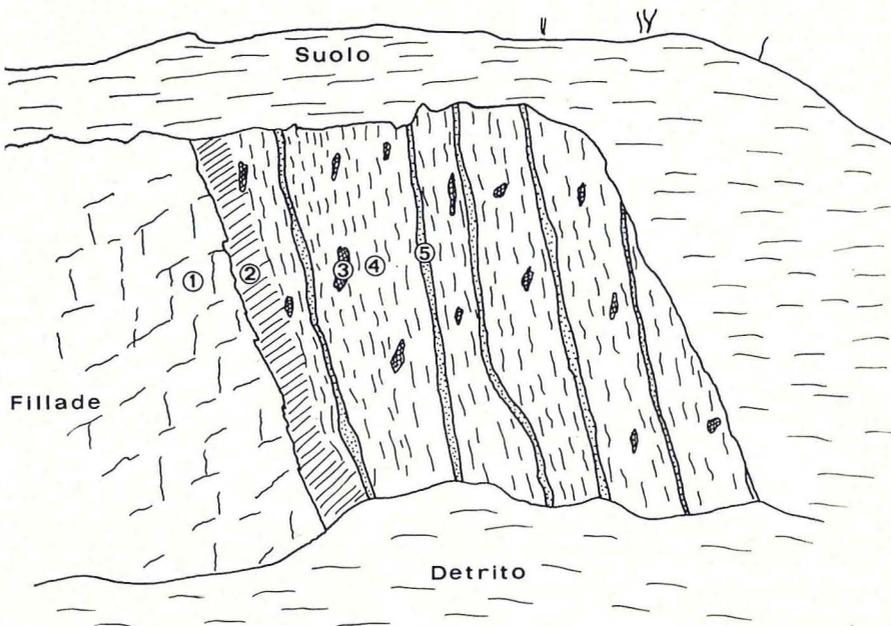


Fig. 1 - Giacitura della zona interessata dai fenomeni idrotermali e distribuzione dei campioni prelevati (per le spiegazioni vedi testo).

Camp. 1 - Roccia incassante (Fillade sericitico-cloritica): quarzo sericite, clorite, feldspati (molto scarsi), ossidi di ferro (non meglio identificabili), tormalina (rara).

Camp. 2 - Banda giallo-ocra: idromuscovite, quarzo, lepidocrocite, feldspato, kaolinite, clorite (tracce), montmorillonite (tracce).

- Camp. 3 - Massa nero-opaca: idromuscovite, quarzo, feldspato, kaolinite, criptomelano (?) (\*).
- Camp. 4 - Banda rosso-mattone: idromuscovite, quarzo, ematite, lepidocrocite (tracce), feldspato (tracce), kaolinite (tracce), montmorillonite (tracce).
- Camp. 5 - Vena bianca:
- a) Parte centrale: idromuscovite, quarzo.
  - b) Parte periferica: idromuscovite, kaolinite, quarzo.

Le analisi chimiche, eseguite in fluorescenza X, hanno confermato i risultati emersi dalle analisi mineralogiche, come è evidenziato nei diagrammi di Fig. 2 che illustrano l'andamento degli ossidi maggiori (le percentuali sono riferite alla polvere calcinata).

## METODI DI STUDIO

### *Analisi chimica*

Un campione prelevato in corrispondenza della zona centrale di una delle vene bianche è servito per gli studi chimici, roentgenografici e termici del minerale micaceo. All'esame ottico ed in diffrattometria X esso è risultato privo di altri fillosilicati inquinanti (in particolare di kaolinite, che è presente solo nelle zone di salbanda dei filoncelli), ma mostra la presenza anche di cristalli di quarzo, riuniti in aggregati piuttosto grossolani.

La separazione granulometrica della frazione inferiore a  $2\ \mu\text{m}$ , su cui si è poi sempre operato, ha fornito il materiale micaceo completamente puro. Tale frazionamento granulometrico è stato effettuato con i comuni metodi della sedimentazione in acqua, previa semplice disgregazione a mano del campione e sua dispersione mediante ultrasuoni.

L'analisi chimica è stata effettuata mediante fluorescenza X, secondo il procedimento proposto da FRANZINI e LEONI (1973); il ferro, quindi, è stato determinato come ferro totale ed espresso poi come  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Per quanto riguarda la determinazione del conte-

---

(\*) L'identificazione di questo ossido di manganese e potassio non è certa. Nonostante i tentativi di concentrare il più possibile la parte più scura del campione, gli spettri forniscono solo pochissimi picchi, assai deboli e diffusi, non attribuibili ai minerali più abbondanti; essi mostrano vaghe somiglianze con quelli di diversi ossidi di manganese, ma soprattutto si avvicinano a quelli del criptomelano.

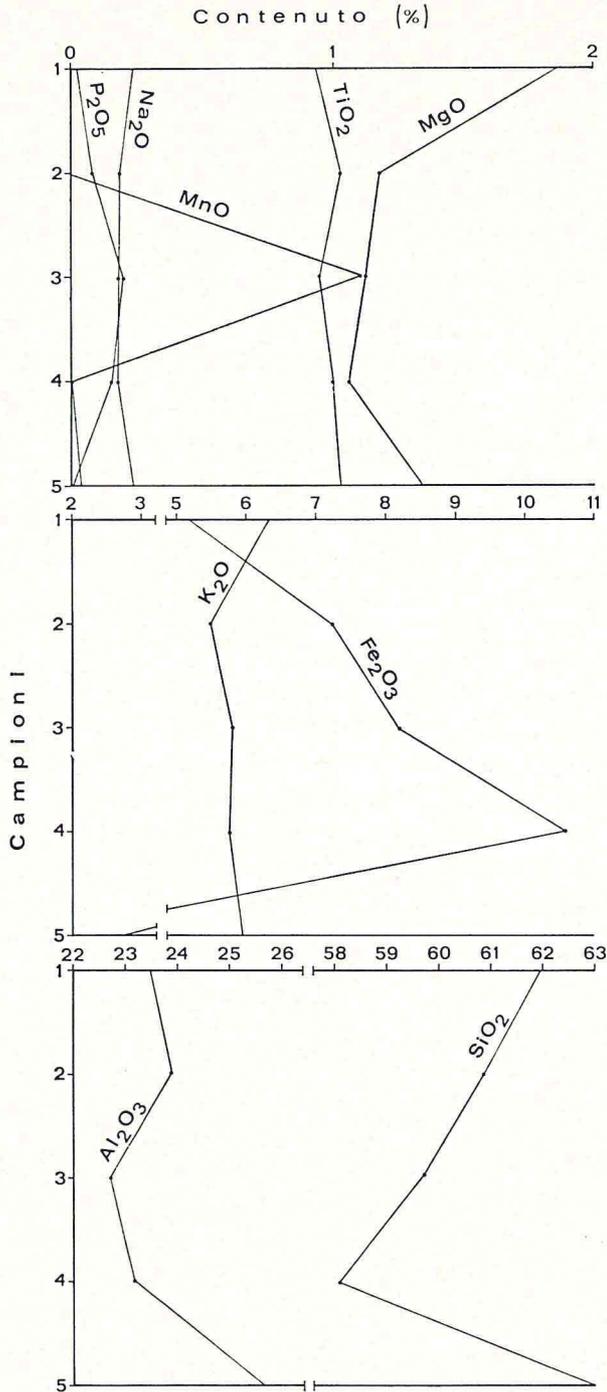


Fig. 2 - Distribuzione degli elementi maggiori nella zona interessata dai fenomeni idrotermali (le percentuali sono calcolate sulla base della polvere calcinata a 1000°C; non è illustrato il contenuto in CaO, in quanto esso è estremamente basso e costante in tutti i campioni (0.01%).

nuto di  $H_2O^+$ , sono state messe in atto le precauzioni suggerite da WENTWORTH (1970), la quale sottolinea la difficoltà di separare l'acqua igroscopica dall'acqua strutturale nei minerali a grana fine, quali i minerali illitici. Il campione è stato seccato a  $110^\circ C$  in stufa fino a peso costante; la successiva perdita in peso per calcinazione a  $1000^\circ C$ , anch'essa proseguita fino ad ottenere un peso costante, è stata poi considerata come dovuta ad acqua strutturale ( $H_2O^+$ ), in quanto alcuni saggi chimici preliminari atti a mettere in evidenza la presenza di  $CO_2$ ,  $(NH_4)^+$  e F avevano dato sempre risultati del tutto negativi.

I risultati dell'analisi sono riportati in Tab. 1. Nella stessa tabella sono riportate anche le formule strutturali, calcolate a partire dai dati dell'analisi, secondo:

TABELLA 1 - Analisi chimica e formule strutturali dell'idromuscovite di Sant'Allago (frazione  $\varnothing < 2 \mu m$ ).

	I	II	III	IV
$SiO_2$	47.92	$Si_{6.49}$	$Si_{6.08}$	$Si_{6.30}$
$Al_2O_3$	32.04	$Al_{1.51}$	$Al_{1.92}$	$Al_{1.70}$
$Fe_2O_3$	2.87	$Al_{3.60}$	$Al_{2.87}$	$Al_{3.26}$
MgO	1.38	$Fe_{0.29}^{+3}$	$Fe_{0.28}^{+3}$	$Fe_{0.28}^{+3}$
CaO	0.04	$Mg_{0.29}$	$Mg_{0.26}$	$Mg_{0.27}$
$Na_2O$	0.21	$Ti_{0.10}$	$Ti_{0.11}$	$Ti_{0.10}$
$K_2O$	6.90	$Ca_{0.01}$	$Ca_{0.01}$	$Ca_{0.01}$
$TiO_2$	1.06	$K_{1.19}$	$K_{1.12}$	$K_{1.16}$
$P_2O_5$	0.04	$Na_{0.05}$	$Na_{0.06}$	$Na_{0.06}$
$H_2O^+$	7.54			$(H_3O)^+_{0.86}$
Totale*	100.00			$(H_2O)_{0.79}$
	$(OH)_4$	$(OH)_6.35$	$(OH)_4$	$(OH)_5.02$
	$O_{20}$	$O_{17.65}$	$O_2$	$O_{18.98}$

\* Sulla polvere calcinata a  $110^\circ C$

- I: formula calcolata sulla base di  $20O+4(OH)$  (metodo di Ross e Hendricks, 1945).  
 II: formula calcolata sulla base di 24 (O+OH) (metodo adottato da Deer, Howie e Zussman, 1963).  
 III: formula calcolata secondo il metodo di Brown e Norrish (1952).  
 IV: formula calcolata secondo il metodo di Jørgensen e Rosenquist (1963).

a) il metodo proposto da ROSS e HENDRICKS (1945), seguito tuttora dalla maggior parte degli autori ed adottato anche da WEAVER e POLLARD (1973) nella loro ampia revisione della chimica dei minerali argillosi, metodo nel quale il calcolo si basa sull'assunzione della presenza di 20 (O) e 4 (OH) (vengono trascurati, come impurezze, i valori di  $P_2O_5$  e di  $TiO_2$  e non si tiene conto del valore di  $H_2O^+$  determinato sperimentalmente);

- b) il metodo comunemente seguito da DEER et al. (1963), nel quale il calcolo si svolge sulla base di 24 (O+OH), considerando il valore di  $H_2O^+$  determinato sperimentalmente come espressione della quantità di ossidrili presenti (viene trascurato, come impurezza, solo il valore di  $P_2O_5$ );
- c) il metodo di BROWN e NORRISH (1952), nel quale il calcolo si svolge sulla base di 20 (O) e 4 (OH), ma il valore di  $H_2O^+$ , determinato sperimentalmente, viene utilizzato per risalire al numero di ioni  $(H_3O)^+$  presenti nella zona di interstrato (anche in questo caso viene trascurato il valore di  $P_2O_5$ );
- d) il metodo di JØRGENSEN e ROSENQUIST (1963), nel quale si tiene conto del valore di  $H_2O^+$  determinato sperimentalmente per calcolare il numero di molecole neutre di  $H_2O$  che entrano nella zona di interstrato in modo che l'occupazione del sito X (cationi di interstrato) risulti eguale a 2; il residuo di  $H_2O^+$  viene attribuito agli ossidrili. Come si può osservare dalla Tab. 1, questo metodo produce risultati praticamente identici a quello di BROWN e NORRISH (1952) per quanto concerne la popolazione cationica; tuttavia esso è in migliore accordo con i risultati degli studi più accurati sulla natura dell'acqua in eccesso contenuta nei minerali micacei a grana fine, quali le illiti, che in realtà non sarebbe da collegare alla presenza di ioni oxonio (ROSENQUIST, 1963).

In base a quanto è noto in letteratura, il metodo più corretto per il calcolo della formula delle idromiche sarebbe l'ultimo; anche il primo è però molto comunemente utilizzato e non porta, comunque, a risultati estremamente dissimili da quelli dei metodi c) e d). Invece il metodo b), adottato da DEER et al. (1963), attribuendo tutta l' $H_2O^+$  agli ossidrili, porta ad una diminuzione tale delle cariche negative da provocare un'occupazione dei siti Y (siti ottaedrici) molto più bassa dell'ideale valore 4, ed inoltre comporta una composizione dello strato tetraedrico ed un contenuto in Al ottaedrico assai diversi da quelli ottenuti con gli altri metodi; esso è quindi, senza dubbio, quello di minore affidabilità.

Il calcolo della formula del minerale di Sant'Allago secondo questi quattro metodi ha lo scopo di facilitare il confronto della sua composizione strutturale con quelle di vari minerali simili, riportati in letteratura, che sono state appunto ricavate seguendo queste diverse metodologie (Tab. 2).

TABELLA 2 - Raffronto delle formule strutturali dell'idromuscovite di Sant'Allago con quelle di alcune illiti, idromuscoviti e sericiti riportate in letteratura (\*).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	(Idrom.)	(Ill.)	(Ill.)	(Idrom.)	(Musc.micr.)	(Idrom.)	(Idrom.)	(Idrom.)	(Idrom.)	(Idrom.)	(Seric.)
Si	6.49	6.63	6.80	6.26	6.27	6.08	6.10	6.00	6.30	6.07	5.92
Al	1.51	1.35	1.20	1.74	1.73	1.92	1.90	2.00	1.70	1.93	2.08
Al	3.60	3.57	3.06	4.00	3.88	2.87	3.97	3.58	3.26	3.86	3.77
Fe <sup>+3</sup>	0.29	0.23	0.44	0.04	0.08	0.28	0.03	0.18	0.28	0.04	----
Fe <sup>+2</sup>	----	0.03	0.06	----	----	----	----	0.01	----	----	0.04
Mg	0.29	0.22	0.56	0.05	0.06	0.26	0.09	0.10	0.27	----	0.30
Mn	----	----	----	----	----	----	----	----	----	0.09	----
Ti	----	----	----	----	----	0.10	0.02	----	0.11	----	----
Cr	----	----	----	----	----	----	----	0.03	----	----	----
Ca	0.01	0.06	0.09	0.04	0.03	0.01	0.10	0.03	0.01	----	0.10
Ba	----	----	----	----	----	----	----	0.01	----	----	----
Na	0.05	0.03	0.06	0.12	0.13	0.06	0.11	0.31	0.06	0.05	0.09
K	1.19	1.38	1.23	1.32	1.53	1.12	1.34	1.37	1.16	1.51	1.33
(H <sub>3</sub> O) <sup>+</sup>	----	----	----	----	----	----	----	----	0.86	0.49	----
(H <sub>2</sub> O)	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	0.48

(\*) Le formule 1, 2, 3, 4 e 5 sono state calcolate con il metodo di Ross e Hendricks (1945); le formule 6, 7 e 8 sono state calcolate con il metodo adottato da Deer et al. (1963); le formule 9 e 10 sono state calcolate con il metodo di Brown e Norrish (1952); la formula 11 è stata calcolata con il metodo di Jørgensen e Rosenquist (1963).

- (1): Formula strutturale dell'idromuscovite di Sant'Allago (presente lavoro).  
 (2): Formula strutturale media calcolata dalle formule di 4 illiti derivanti dalla alterazione di feldspati o di rocce granitiche (WEAVER e POLLARD, 1973).  
 (3): Formula strutturale media calcolata dalle formule di 24 illiti di origine sedimentaria (WEAVER e POLLARD, 1973).  
 (4): Formula strutturale media calcolata dalle formule di 5 idromuscoviti giapponesi (KODAMA, 1962); le formule sono state calcolate nel corso del presente lavoro a partire dalle analisi di Kodama.  
 (5): Formula strutturale media calcolata dalle formule di 4 muscoviti microcristalline (KODAMA et al., 1971).  
 (6): Formula strutturale dell'idromuscovite di Sant'Allago (presente lavoro).  
 (7): Formula strutturale media calcolata dalle formule di 2 idromuscoviti giapponesi (SHIMODA, 1970).  
 (8): Formula strutturale dell'idromuscovite di Mount Lyell, Tasmania (THREADGOLD, 1959).  
 (9): Formula strutturale dell'idromuscovite di Sant'Allago (presente lavoro).  
 (10): Formula strutturale di un'idromuscovite manganesifera (SEKINO et al., 1973).  
 (11): Formula strutturale di una sericite tedesca (GRÜNHAGEN, 1974).

L'esame dei dati illustrati in tabella 1, posti a confronto con quelli delle muscoviti macroscopiche (DEER et al., 1963), mette in rilievo le seguenti caratteristiche chimiche distintive:

- a) il contenuto in cationi alcalini della zona di interstrato è molto

- più basso del valore ideale 2 cui si avvicinano le miche macroscopiche (esso risulta variabile tra 1.19 e 1.25 in relazione al metodo di calcolo della formula); tali cationi sono rappresentati quasi esclusivamente da K, mentre nelle muscoviti vi sono sempre discrete quantità di sodio in vicinanza del potassio;
- b) il tenore in acqua è veramente molto alto: esso si riflette in ioni  $(OH)^-$  in eccesso rispetto al valore 4 nella formula II, nella presenza di ioni  $(H_3O)^+$  nella zona di interstrato nella formula III, nella presenza di molecole neutre di  $H_2O$  (sempre nel sito X), nonché di ioni  $(OH)^-$  in eccesso rispetto a 4, nella formula IV;
  - c) lo strato ottaedrico, che appare del tipo diottaedrico in tutte le formule (la formula II, per le ragioni già discusse, ha una occupanza decisamente anomala), mostra una vicinanza di Fe e Mg al posto di Al apprezzabilmente superiore a quella riscontrabile nelle muscoviti;
  - d) il numero di ioni Al presenti nello strato tetraedrico si discosta sensibilmente (tranne che nella formula II) dal valore 2 della formula ideale delle miche macroscopiche.

La capacità di scambio cationica (C.S.C.) del minerale è stata determinata mediante saturazione con  $Ba^{++}$  e successiva completa sostituzione di  $Ba^{++}$  con  $Mg^{++}$ , secondo il metodo proposto da BASCOMB (1964); essa è risultata pari a 20 meq/100 gr (valore riferito alla polvere seccata a  $110^\circ C$ , fino a peso costante). Tale valore rientra bene nell'intervallo di variazione di questa proprietà ( $10 \div 40$  meq/100 gr) previsto per i minerali illitici s.l. da WEAVER e POLLARD (1973); anzi esso è appena un poco più alto del valore di 15 meq/100 gr ipotizzato da ORMSBY e SAND (1954) per illiti completamente prive di strati espandibili. La presenza di questi ultimi, interstratificati con gli strati micacei veri e propri, sarebbe all'origine dei valori più alti di C.S.C. ( $15 \div 40$  meq/100 gr) dell'intervallo comunemente osservato.

#### *Analisi diffrattometrica ai raggi X*

I dati degli spettri di polvere sono stati ottenuti tutti mediante un diffrattometro Philips, utilizzando la radiazione  $CuK\alpha$ . Sono stati registrati:

- a) Diffrattogrammi di polveri non orientate;
- b) Diffrattogrammi di preparati orientati, sia naturali che saturati con  $K^+$  e successivamente riscaldati a  $300^\circ C$  ed a  $550^\circ C$  per due ore;
- c) Diffrattogrammi di preparati orientati, saturati con  $Mg^{++}$  e trattati con glicerolo.

Per i diffrattogrammi a), i più utili per l'identificazione dei polipiti presenti, si è operato sotto condizioni strumentali tali da consentire la messa in evidenza anche di riflessi estremamente deboli; i diffrattogrammi b) e c), destinati a mettere in evidenza l'eventuale interstratificazione con minerali espandibili nonché il grado di cristallinità del minerale micaceo, sono stati registrati con una velocità di rotazione assai bassa ( $2\theta = 1/4^\circ/\text{min}$ ).

Le due ultime categorie di diffrattogrammi mostrano una serie integrale di riflessi  $i(00l)$  ben sviluppata, i cui picchi hanno profili perfettamente simmetrici e non mostrano variazioni apprezzabili di posizione né di intensità in seguito ai trattamenti termici e in seguito alla glicerolazione; queste caratteristiche dimostrano l'assenza di quantità apprezzabili di minerali a reticolo espandibile interstratificati con il minerale micaceo.

L'ampiezza angolare del riflesso a  $10 \text{ \AA}$ , misurata a metà altezza del picco, è risultata  $2\theta = 0.20^\circ$ . Questo valore è decisamente molto basso, corrispondendo, in pratica, al limite inferiore dell'intervallo di ampiezze angolari riscontrato da KODAMA e BRYDON (1968) per le muscoviti microcristalline ( $2\theta = 0.2^\circ - 0.3^\circ$ ). Anche gli altri indici comunemente utilizzati per caratterizzare il grado di cristallinità dei minerali micacei fini, quali l'indice di WEAVER (1960) ( $H/h = 3.8$ ) e l'indice di WEBER (1972), ( $Hb_{\text{rel.}} = \frac{Hb(001) \text{ illite}}{Hb(100) \text{ quarzo}} \times 100 = 116$ ) presentano valori che testimoniano l'altissima cristallinità del minerale. E tuttavia i dati chimici differenziano nettamente la mica di Sant'Allago dalle muscoviti, anche da quelle microcristalline che pure presentano, secondo KODAMA e BRYDON (1968), un tenore in  $H_2O^+$  più alto ed una percentuale di  $K_2O$  più bassa di quelli delle corrispondenti miche macroscopiche.

L'esame del diffrattogramma di polvere disorientata che, per l'ottima cristallinità del minerale e per l'eccezionale purezza del campione, consente la rilevazione anche di riflessi normalmente assai deboli o addirittura comunemente non osservabili, mostra

chiaramente che la mica in esame appartiene al politipo  $2M_1$  (Tab. 3). Il confronto minuzioso ed attento delle distanze interplanari e delle intensità di diffrazione con quelle degli spettri dei vari politipi sia delle miche diottaedriche macroscopiche (LEVINSON, 1953; YODER e EUGSTER, 1955; SMITH e YODER, 1956) sia delle miche a grana fine (essenzialmente idromuscoviti) delle paragenesi idrotermali (KODAMA, 1962; SHIMODA, 1970) permette infatti di escludere la presenza anche di tracce di altri politipi oltre a quello  $2M_1$ .

TABELLA 3 - Spettro di polveri dell'idromuscovite di Sant'Allago (frazione  $\varnothing < 2 \mu\text{m}$ ) \*.

$d(\text{\AA})$	$I/I_1$	hkl**
9.94	100	002
4.98	31	004
4.47	16	020, 110, 11 $\bar{1}$
4.30	4d	111
4.12	4	022
3.88	7	113
3.73	9	023
3.49	15	114
3.34	60	006, 024
3.20	15	114
3.12	2	115
2.990	18	025
2.862	11	115
2.792	11	116
2.594	9	130, 131, 200
2.567	22	202, 116, 131
2.491	7	008, 117, 132
2.46	4d	133
2.399	4	204
2.383	8	133
2.25	2d	221, 040, 134, 220, 041
2.19	2d	223, 221, 204, 042
2.150	5	206, 222
2.131	8	043, 135
1.994	28	0.0.10, 136, 029
1.970	5	045, 137
1.732	3	1.1.11, 139
1.66	5d	153, 0.0.12, 2.0.10, 242
1.64	8d	229, 139, 312, 244 $\tau$
1.524	3d	317, 1.3.11, 245
1.505	10	060 $\tau$

\* Registrazione diffrattometrica; radiazione Cuk monocromatizzata con filtro di Ni; standard di silicio metallico; preparato di polveri non orientate.

\*\* Indicizzazione effettuata sulla base di una cella con parametri:  $a = 5.20 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.03 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.06 \text{ \AA}$  e  $\beta = 95^\circ 46'$ .

d = Diffuso.

$\tau$  = Ulteriori indici sono possibili.

Lo spettro della mica di Sant'Allago, nel complesso, risulta molto vicino a quello di una idromuscovite giapponese, anch'essa con struttura  $2M_1$ , descritta da SEKINO et al. (1973); il diffrattogramma della mica toscana si distingue però per una maggiore ricchezza di righe, espressione di una migliore cristallinità del minerale, e per le diverse intensità dei riflessi (001). La spiegazione di quest'ultima differenza può trovarsi sia nelle composizioni chimiche abbastanza diverse dei due minerali sia, più verosimilmente,

nel fatto che l'idromuscovite giapponese risulta interstratificata con piccole quantità di minerali espandibili; è noto che questa circostanza influenza fortemente proprio le intensità dei riflessi (00l), le quali, per di più, risultano considerevolmente variabili in funzione dell'umidità relativa del campione (KODAMA e DEAN, 1980).

Nel diffrattogramma del minerale di Sant'Allago (Tab. 3) i riflessi diffusi sono pochi e corrispondono quasi sempre ad effetti di diffrazione riconducibili alla sovrapposizione delle riflessioni di numerosi piani reticolari, non equivalenti, ma con distanze interplanari molto vicine; inoltre, dove non ci sono sovrapposizioni, i picchi dei piani con indici (11l) e (02l) appaiono, in genere, altrettanto buoni di quelli dovuti ai piani (13l) e 20l), caratteristica questa che indica una buona regolarità nella sovrapposizione delle successive unità-strato (KODAMA e DEAN, 1980).

Sulla base di 12 dei migliori riflessi indicizzabili in maniera univoca e dei parametri di cella dell'idromuscovite 2M<sub>1</sub> di SEKINO et al. (1973), sono state affinate, per la mica di Sant'Allago, le seguenti costanti reticolari:

$$a = 5.20 \pm 0.01 \text{ \AA}, \quad b = 9.03 \pm 0.01 \text{ \AA}, \quad c = 20.06 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$\text{e } \beta = 95^\circ 46' \pm 10'.$$

### *Analisi termica differenziale*

L'analisi termica differenziale della mica di Sant'Allago è stata eseguita mediante un apparecchio TemPress D.T. 712, munito di termocoppia di tipo Chromel-Alumel. Come materiale inerte di confronto si è fatto uso di allumina calcinata; la velocità di riscaldamento adottata è stata assai bassa: 5°C/min.

La curva D.T.A. ottenuta (Fig. 3) ha un andamento piuttosto uniforme, caratterizzato dalla sola presenza di due modeste inflessioni endotermiche, la prima delle quali estremamente slargata.

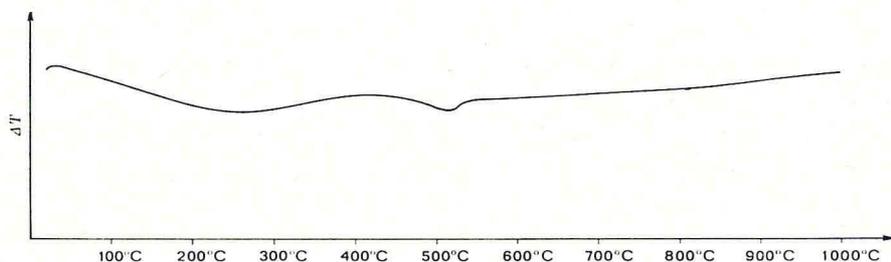


Fig. 3 - Curva DTA dell'idromuscovite di Sant'Allago.

Manca un netto picco endotermico in vicinanza dei 100°C, che molti minerali argillosi presentano e che è legato all'espulsione dell'acqua igroscopica; ciò è forse da collegarsi alla metodologia di preparazione del campione, ottenuto per sedimentazione in acqua e successivamente asciugato sotto lampada al quarzo, procedimento che potrebbe avere portato alla eliminazione già della maggior parte dell'acqua igroscopica. Tale assenza potrebbe però anche essere legata a caratteristiche intrinseche al minerale: le illiti prive di apprezzabile interstratificazione con minerali espandibili presentano infatti curve DTA dove il picco endotermico intorno ai 100°C è estremamente modesto o addirittura assente (KODAMA e DEAN, 1980), esattamente come avviene nelle muscoviti a grana fine (o sericiti) (MUÑOZ TABOADELA e ALEIXANDRE FERRANDIS, 1957; KODAMA e BRYDON, 1968) ed anche nelle idromuscoviti (THREADGOLD, 1959; SHIMODA, 1970; SEKINO et al., 1973), mentre i campioni nei quali tale interstratificazione è sensibile mostrano un picco endotermico normalmente marcato intorno ai 100-125°C (KODAMA et al., 1969; VAN OLPHEN e FRIPIAT, 1979), soprattutto nel caso di campioni preventivamente equilibrati in ambiente con circa il 50% di umidità relativa.

La nostra curva DTA mostra invece un'amplissima, anche se superficiale, inflessione endotermica fra i 100°C ed i 350÷400°C; essa è evidentemente causata dall'espulsione della residua acqua igroscopica ma soprattutto dall'eliminazione di quell'acqua che alcuni autori chiamano « acqua adsorbita » (KODAMA e BRYDON, 1968) e che rappresenterebbe un componente differente dalla semplice acqua igroscopica, espulsa prima dei 150°C. La sua natura non è ancora ben definita: potrebbe trattarsi di ioni (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup> della zona di interstrato, o di molecole neutre di H<sub>2</sub>O, presenti sempre nella zona di interstrato, o anche di acqua associata a superfici chimicamente alterate (WENTWORTH, 1970).

Il secondo picco endotermico, abbastanza netto anche se poco profondo, è centrato intorno ai 520°C; esso dovrebbe corrispondere alla temperatura di deossidrilazione del minerale. MUÑOZ TABOADELA e ALEIXANDRE FERRANDIS (1957) e BRADLEY e GRIM (1961) riportano infatti, per le illiti tipiche, temperature di deossidrilazione intorno ai 550°C, mentre VAN OLPHEN e FRIPIAT (1979) collocano questa reazione nell'intervallo fra 530 e 580°C (in media a 562°C). La mica di Sant'Allago sembrerebbe quindi leggermente meno stabile di quelle analizzate da questi autori, ma comunque

molto più vicina ad esse dell'illite di Eldorado, recentemente studiata da KODAMA e DEAN (1980), che espelle gli ossidrili già a 460°C. E' invece piuttosto netta la distinzione fra il nostro minerale e la maggior parte delle idromuscoviti riportate in letteratura, che presentano per lo più picchi di deossidrilazione a temperature assai alte (THREADGOLD, 1959: 630°C; SHIMODA, 1970: 615°C; SEKINO et al., 1973: 625°C), comparabili con quelle a cui avviene la stessa reazione nelle muscoviti microcristalline (KODAMA e BRYDON, 1968: ~ 650°C).

Successivamente al picco di deossidrilazione la curva DTA della mica di Sant'Allago non mostra alcun altro effetto, né endotermico né esotermico; in particolare non risulta apprezzabile alcun picco endotermico in prossimità dei 900°C, segnalato da diversi autori (MUÑOZ TABOADELA e ALEIXANDRE FERRANDIS, 1957; VAN OLPHEN e FRIPIAT, 1979), e che dovrebbe essere legato al collasso della struttura anidra o comunque alla formazione di nuove fasi. D'altronde questo picco appare, nelle curve riportate, molto più debole di quelli di disidratazione e di deossidrilazione (KODAMA e DEAN, 1980) o, addirittura, in molti casi, del tutto assente prima dei 1000°C (THREADGOLD, 1959; SHIMODA, 1970; SEKINO et al., 1973).

#### CONSIDERAZIONI GENERALI E CONCLUSIONI

Come è stato posto in rilievo nella parte introduttiva, finora non sono state formulate definizioni universalmente accettate dei minerali denominati illite, idromuscovite, sericite e fengite. L'uso di questi termini da parte dei vari autori è abbastanza diverso e talora contraddittorio. Per citare solo pochi casi, osserviamo, ad esempio, che DEER et al. (1963) inseriscono nel gruppo delle illiti anche i minerali indicati con i nomi di idromuscovite, idromica, idrobiotite e sericite, considerando tali termini come nomi praticamente obsoleti, usati in passato per indicare appunto minerali illitici; tuttavia affermano poi che il nome illite s.s. andrebbe riservato a miche che si differenziano dalle muscoviti per un eccesso di Si e quindi per un difetto di potassio, che le idromuscoviti sarebbero caratterizzate da un difetto di potassio compensato o da ioni  $(\text{H}_3\text{O})^+$  nell'interstrato o dalla sostituzione di  $(\text{O})^{-2}$  da parte di  $(\text{OH})^-$ , e che, infine, le sericiti avrebbero una composizione non necessariamente dissimile dalle muscoviti (il nome sericite rappre-

senterebbe infatti un termine generico per indicare miche bianche a grana estremamente fine). Quanto alle fengiti DEER et al. (1963) riservano questo termine a muscoviti in cui un eccesso di Si viene compensato dalla sostituzione Mg (o  $\text{Fe}^{+2}$ )  $\rightarrow$  Al nei siti ottaedrici.

Concetti simili, limitatamente alla definizione di idromuscovite, sono espressi, fra gli altri, anche da THREADGOLD (1959), SHIMODA (1970) e SEKINO et al. (1973). Anche WENTWORTH (1970) che ha eseguito un'ampia revisione dei problemi inerenti la nomenclatura e le caratteristiche delle illiti, esprime all'incirca le stesse opinioni sul significato dei termini illite, idromuscovite e sericite e sui loro rapporti reciproci, ammettendo però la possibilità dell'esistenza di sericiti ad alto tenore in Si. KODAMA (1962) in un primo tempo identifica l'idromuscovite con la sericite, ma successivamente (KODAMA e BRYDON, 1968) differenzia i due minerali considerando invece quest'ultimo termine come sinonimo di muscovite microcristallina. Per questo tipo di mica l'autore giapponese ammette la possibilità di una modesta differenza composizionale rispetto alla muscovite macroscopica, differenza che consiste in un tenore un poco più alto di Si ed in una popolazione complessiva di cationi di interstrato un poco più bassa, conseguente ad una limitata soluzione solida di tipo  $\text{Si} \rightarrow \text{KAl}$  (KODAMA et al., 1971). Per la definizione di illite s.l. KODAMA e DEAN (1980) accettano le conclusioni a cui giungono GAUDETTE et al. (1966, b), secondo i quali tale minerale dovrebbe essere caratterizzato da una formula generale di tipo:  $(\text{K} \gg \text{Na}, \text{Ca})_z (\text{Al} > \text{Fe}, \text{Mg})_y (\text{Si}_{4-x}, \text{Al}_x) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ , con intervalli piuttosto ridotti dei parametri  $x = 0.43 \div 0.66$ ,  $y = 2.00 \div 2.12$  e  $z = 0.61 \div 0.76$ .

Se si accetta questa ultima definizione, che è una delle più recenti e delle più incisive, la mica di Sant'Allago va senz'altro definita come un'illite s.l., in quanto la sua composizione rientra nell'intervallo previsto (Tab. 1, formula I). E' tuttavia interessante entrare più in dettaglio sulla sua posizione nel quadro del chimismo delle miche a grana fine attraverso una discussione dei numerosi dati di letteratura riportati in Tab. 2.

Nell'ambito del primo gruppo di formule, calcolate con il metodo di ROSS e HENDRICKS (1945), si osserva che la composizione della mica di Sant'Allago (formula 1) si avvicina abbastanza a quella delle illiti derivanti dall'alterazione di feldspati o di rocce granitiche in generale (formula 2); ne differisce lievemente per una più scarsa popolazione di cationi di interstrato, conseguenza di una

parziale compensazione già a livello dello strato ottaedrico delle cariche negative di origine tetraedrica e per una minore sostituzione  $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$  rispetto al rapporto ideale di 6:2. Le illiti presenti nelle rocce sedimentarie (formula 3) si differenziano invece molto nettamente dal minerale di Sant'Allago, come del resto tutte le altre miche riportate in tab. 2, per la loro più alta vicarianza  $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$  e per il loro strato ottaedrico fortemente spostato verso composizioni di tipo fengitico (WEAVER e POLLARD, 1973). La composizione media delle cinque idromuscoviti giapponesi studiate da KODAMA (1962) (formula 4) è invece molto simile a quella delle muscoviti microcristalline (KODAMA et al., 1971) (formula 5) dalla quale si differenzia sostanzialmente per una più scarsa popolazione di cationi d'interstrato (occupanza dei siti strutturali X del 74%, anziché dell'84%). Nella mica di Sant'Allago tale occupanza è ancora più bassa (62% del valore ideale 2) di quella delle idromuscoviti e comunque nettamente differenziata da quella delle muscoviti microcristalline; inoltre lo strato ottaedrico ha un contenuto in ferro e magnesio molto più alto rispetto ad entrambi questi due tipi di minerali, mentre lo strato tetraedrico presenta una tendenza verso una sostituzione  $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$  più marcata. Ad osservazioni simili si giunge anche nel confronto con le idromuscoviti degli altri due gruppi di formule. Quanto alla sericite tedesca riportata in tab. 2 (formula 11), la composizione del minerale così definito da GRÜNHA-GEN (1974) rientra praticamente nell'intervallo di variazione delle idromuscoviti, se si prescinde dal tenore in magnesio leggermente più alto. Sulla base di tali confronti possiamo concludere la discussione sul chimismo del minerale di Sant'Allago affermando che esso rappresenta un'illite s.l. e, più in particolare, un'idromuscovite, in quanto il suo carattere composizionale più saliente resta pur sempre un difetto di alcali accompagnato da un eccesso di acqua strutturale; tuttavia l'esistenza, nella sua composizione, anche di limitate sostituzioni di tipo fengitico ( $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$  nei tetraedri e  $\text{Mg}$  (e  $\text{Fe}$ )  $\rightarrow \text{Al}$  negli ottaedri) esprime un'evidente tendenza di tale mica verso la transizione alle illiti s.s. o almeno a quelle, fra i minerali così definiti da WEAVER e POLLARD (1973), di origine non sedimentaria.

Per quanto concerne il tipo strutturale dell'idromuscovite di Sant'Allago, la sua appartenenza al politipo  $2M_1$  appare in perfetto accordo con i dati della letteratura sulle relazioni fra politipismo ed ambiente genetico. E' ben noto che le miche a grana fine con-

tenute nei sedimenti appartengono soltanto ai politipi 1Md, 1M e 2M, dei quali però solo i primi due, secondo le opinioni più comuni (BAILEY et al., 1962; BAILEY, 1966), rappresenterebbero i tipi strutturali degli individui sicuramente neogenici, mentre l'ultimo sarebbe esclusivo degli individui di origine detritica. Anche se permane il dubbio che l'assenza degli altri politipi possa essere dovuta ad una loro mancata segnalazione, conseguenza della difficoltà di una corretta identificazione del tipo strutturale in materiali a grana molto fine ed in campioni normalmente eterogenei (BURST, 1960), gli studi di sintesi in laboratorio indicano come cause più probabili della presenza o dell'assenza dei vari politipi i contenuti energetici dell'ambiente genetico (YODER e EUGSTER, 1955). Gli ambienti sedimentari, in quanto caratterizzati da bassi contenuti energetici, tenderebbero infatti a favorire la genesi di strutture disordinate o comunque con un controllo a corto raggio dell'ordine di sovrapposizione delle unità-strato (politipi 1Md e 1M). Gli ambienti idrotermali, invece, in quanto caratterizzati da contenuti energetici più elevati, consentirebbero la formazione anche di politipi a maggiore complessità di impacchettamento, quali il 2M<sub>1</sub>, molto frequentemente segnalato nelle idromuscoviti, o addirittura il 2M<sub>2</sub> (SHIMODA, 1970).

La composizione della mica di Sant'Allago non suffraga invece l'ipotesi di KODAMA (1962) dell'esistenza, nelle idromuscoviti di origine idrotermale, di una particolare relazione fra contenuto in alcali e tipo strutturale, e cioè l'ipotesi della possibilità di un controllo anche chimico sul politipismo di queste miche. Secondo l'autore giapponese, nelle limitate condizioni ambientali dell'alterazione idrotermale quanto più alto è il potenziale chimico di K<sub>2</sub>O (e subordinatamente di H<sub>2</sub>O), tanto più probabile dovrebbe essere la formazione del politipo 2M<sub>1</sub> mentre valori bassi di tale parametro dovrebbero favorire la genesi del politipo 1M. Nel nostro caso si osserva invece il politipo 2M<sub>1</sub> in un minerale con un contenuto in alcali che è il più basso fra quelli osservati nelle idromuscoviti analizzate da KODAMA (1962); con un simile chimismo, secondo l'autore, si sarebbe dovuto formare il politipo 1M o almeno un miscuglio di 1M e di 2M<sub>1</sub>, in cui il primo tipo strutturale fosse di gran lunga dominante.

Le condizioni di giacitura della mica di Sant'Allago suggeriscono chiaramente, come si è più volte ripetuto, un'origine idrotermale del minerale. Si deve quindi ritenere che esso si sia formato

in loco o per processi di alterazione o sostituzione (cioè processi di trasformazione) di minerali preesistenti indotti dai fluidi caldi o anche per diretta precipitazione da soluzioni il cui contenuto ionico può avere avuto un'origine puramente locale o provenire anche da altre formazioni (processi di neogenesi); comunque la temperatura dei fluidi non deve essere stata inferiore ai  $150 \div 200^\circ\text{C}$ , dato che questo valore rappresenta, secondo l'opinione più diffusa (HELING, 1980), il limite inferiore al di sotto del quale non si può formare, in condizioni geologiche, il politipo  $2M_1$ .

L'esame dei diagrammi di Fig. 2, che illustra l'andamento degli ossidi maggiori nella zona idrotermalizzata e nella roccia incassante, non indica forti trasferimenti di componenti chimici; in particolare  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  si mantengono quasi perfettamente costanti andando dalla fillade sericitico-cloritica alle vene bianche ad idromuscovite prevalente. La stessa costanza si osserva nella distribuzione del  $\text{K}_2\text{O}$ , che mostra, tutt'al più, un tenore leggermente più alto nella roccia incassante rispetto alle altre zone; questo andamento del metallo alcalino è particolarmente interessante in quanto evidentemente implica che le soluzioni acquose, alle quali è riferibile la cristallizzazione dell'idromuscovite, non hanno dovuto necessariamente apportare potassio da altre formazioni, bensì che tale elemento può avere avuto un'origine puramente locale attraverso la decomposizione della mica contenuta nella fillade. Tale minerale, che praticamente rappresenta l'unica fonte di potassio della roccia (i feldspati sono molto scarsi), è stato da noi denominato sericite, intendendo con questo termine indicare una muscovite a grana fine. Pur non essendo stato possibile un suo studio specifico (l'intimo concrescimento dei suoi cristalli con quelli della clorite rende estremamente difficoltoso ogni tentativo di separazione), è logico infatti supporre, sulla base dei dati chimici e mineralogici complessivi, una sua composizione molto più ricca in potassio di quella dell'idromuscovite delle vene, cioè, in pratica, considerarla una muscovite normale.

Per quanto concerne poi gli altri ossidi, si possono fare le seguenti osservazioni:

- a) la leggera concentrazione di allumina nelle vene bianche rispetto alle altre zone riflette evidentemente l'assoluta prevalenza, nelle prime, dei fillosilicati (idromuscovite) sugli altri componenti;

- b) la generale decrescita del magnesio via via che ci si allontana dalla fillade riflette la destabilizzazione e la scomparsa della clorite nelle zone idrotermalizzate;
- c) le forti concentrazioni di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , che caratterizzano alcune zone rispetto alla roccia incassante ed alle vene bianche, possono essere espressione di migrazioni, su scala ridotta, dei composti di un metallo anch'esso liberato dalla decomposizione della clorite o anche proveniente dalla destabilizzazione di precedenti ossidi; tuttavia una spiegazione alternativa, forse più probabile, può essere anche quella di una sua mobilizzazione e provenienza, insieme al manganese, dalle formazioni sottostanti.

Nella zona di colore rosso-mattone il metallo è contenuto quasi esclusivamente nell'ematite, che rappresenta il minerale primario deposto dalle soluzioni idrotermali. La lepidocrocite si presenta invece come prodotto di trasformazione secondaria di altri composti di ferro: essa è infatti concentrata quasi esclusivamente nella zona giallo-ocra al contatto con la roccia madre, costantemente umida per la continua, attuale percolazione di acque vadose;

- d) gli altissimi tenori locali di  $\text{MnO}$ , componente praticamente assente nella fillade e scarsissimo anche nelle altre zone idrotermalizzate, sono difficilmente spiegabili se non ammettendo una sua provenienza da altre formazioni. Una fonte possibile di manganese potrebbero essere i cristalli di siderite, la cui presenza in molte delle formazioni sottostanti è ben documentata (SCHIAFFINO e TONGIORGI, 1962; ROSSONI, 1940; D'ACHIARDI, 1892); questo carbonato che, come è noto, contiene quasi sempre manganese in soluzione solida, viene descritto sempre profondamente alterato e corrosivo (D'ACHIARDI, 1892), tanto che frequentemente ne sono state osservate solo le forme cave dei cristalli.

Queste caratteristiche rendono plausibile l'ipotesi che soluzioni calde attraversanti le formazioni sottostanti le filladi sericitico-cloritiche vi abbiano dilavato appunto il manganese (e con esso ovviamente anche il ferro) contenuto nel carbonato ferroso per depositarlo poi dove le condizioni ambientali ne favorivano la precipitazione. La presenza di abbondante potassio disponibile spiegherebbe bene la probabile cristallizzazione del metallo in questione sotto forma dell'ossido criptomelano, la cui strut-

tura, come è noto (MCKENZIE, 1977), risulta stabilizzata proprio dall'introduzione del grande catione alcalino.

## BIBLIOGRAFIA

- BAILEY S. W., HURLEY P. M., FAIRBAIRN H. W., PINSON W. H. (1962) - K-Ar dating of sedimentary illite polytypes. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **73**, 1167-1170.
- BAILEY S. W. (1966) - The status of clay mineral structures. *Clays Clay Miner.*, **14**, 1-23.
- BAILEY S. W. (1980) - Summary of recommendations of AIPEA nomenclature Committee. *Clay Miner.*, **15**, 85-95.
- BASCOMB C. L. (1964) - Rapid method for the determination of cation-exchange capacity of calcareous and non-calcareous soils. *J. Sci. Fd. Agric.*, **15**, 821-823.
- BRADLEY W. F., GRIM R. E. (1961) - Mica clay minerals. In: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. (G. Brown, ed.), Mineral Soc., London.
- BROWN G., NORRISH K. (1952) - Hydrous micas. *Min. Mag.*, **29**, 929-932.
- BURST J. F. (1960) - Postdiagenetic, clay mineral-environmental relationships in the Gulf Coast Eocene. *Clays Clay Miner.*, **6**, 327-341.
- D'ACHIARDI A. (1872) - Mineralogia della Toscana. Nistri. Pisa.
- D'ACHIARDI A. (1892) - Le rocce del Verrucano nelle valli di Asciano e d'Agnano nei Monti Pisani. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **12**, 139-161.
- DEER W. A., HOWIE R. A., ZUSSMAN J. (1963) - Rock-forming minerals. Vol. 3: Sheet-Silicates-Longmans, London.
- FANNING D. S., KERAMIDAS V. Z. (1977) - Micas. In: Minerals in Soil environments. (J.B. Dixon e S.B. Weed, ed.). *Soil Sci. Soc. Amer. Publish.*, Madison, Wisconsin, U.S.A.
- FRANZINI M., LEONI L. (1972) - A full matrix correction in X-ray fluorescence analysis. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **79**, 7-22.
- GAUDETTE H. E., GRIM R. E., METLGER C. F. (1966, a) - Illite: a model based on the sorption behaviour of cesium. *Amer. Miner.*, **51**, 1649-1656.
- GAUDETTE H. E., EADES J. L., GRIM R. E. (1966, b) - The nature of illite. *Clays Clay Miner.*, **13**, 33-48.
- GRÜNHAGEN H. (1974) - Serizit aus dem Züscherer Quarzkeratophyrtuff (K7) vom Grossen Niggen-Berg/Rothaargebirge. *N. Jb. Miner. Mh.*, 106-113.
- HELING D. (1980) - Tonmineraldiagenese und Paläotemperaturen im gebleichten mittleren Buntsandstein am Westrand des Rheingrabens. *N. Jb. Miner. Mh.*, 1-10.
- JØRGENSEN P., ROSENQUIST J. T. (1963) - Replacement and bonding conditions for alkali ions and hydrogen in dioctahedral and trioctahedral micas. *Norsk Geol. Tidssk.*, **43**, 497-536.
- KODAMA H. (1962) - Interpretation of the X-ray powder patterns of some hydromuscovites from Japan, with reference to their alkali contents. *Clay Sci.*, **1**, 89-99.
- KODAMA H., BRYDON J. E. (1968) - Dehydroxylation of microcrystalline muscovite. *Faraday Soc. Trans.*, **64**, 3112-3119.
- KODAMA H., SHIMODA S., SUDO T. (1969) - Hydrous mica complexes: Their structure and chemical composition. *Int. Clay Conf., Tokyo*, **1**, 185-196, Israel Universities Press.
- KODAMA H., GATINEAU L., MÉRING J. (1971) - An analysis of X-ray diffraction line profiles of microcrystalline muscovites. *Clays Clay Miner.*, **19**, 405-413.

- KODAMA H., DEAN R. S. (1980) - Illite from Eldorado, Saskatchewan. *Can. Mineral.*, **18**, 109-118.
- LEVINSON A. A. (1953) - Studies in the mica group; Relationship between polymorphism and composition in the muscovite-elpidolite series. *Amer. Mineral.*, **38**, 88-107.
- MUÑOZ TABOADELA M., ALEIXANDRE FERRANDIS V. (1957) - The mica minerals. In: The differential thermal investigation of clays. (Mackenzie R., ed.), Mineral Soc., London.
- MCKENZIE R. M. (1977) - Manganese oxides and hydroxides. In: Minerals in soil environments (J.B. Dixon e S.B. Weed, ed.). *Soil Sci. Soc. Amer. Publish.*, Madison, Wisconsin, U.S.A.
- ORMSBY W. C., SAND L. B. (1954) - An analytical tool for mixed-layer aggregates. *Clays Clay Miner.*, **2**, 254-263.
- RAU A., TONGIORGI M. (1972) - Carta geologica dei Monti Pisani a Sud-Est della valle del Guappero. Centro di Minerogen. Petrog. e Tettogen. dell'Appenn. Settentr. del C.N.R. ed Ist. di Geol. e Paleontol. dell'Univers., Pisa.
- REDINI R. (1933) - Il fenomeno idrotermale del Monte Pisano. *Boll. Soc. Geol. Ital.*, **52**, 52-72.
- ROSENQUIST J. T. (1963) - Studies in position and mobility of the H atoms in hydrous micas. *Clays Clay Miner.*, **11**, 117-135.
- ROSS C. S., HENDRICKS S. B. (1945) - Minerals of the montmorillonite group. *U.S. Geol. Surv., Prof. Pap.* 205-B, 1-79.
- ROSSONI P. (1940) - Contributo alla petrografia del Monte Pisano. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **48**, 67-101.
- SCHIAFFINO L., TONGIORGI M. (1962) - Stratigrafia del Verrucano dei Monti Pisani. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **69**, 382-446.
- SEKINO H., NAGASHIMA K., HARADA K. (1973) - Manganese-bearing hydromuscovites from Tanakami-yama pegmatite, Shiga Prefecture, Japan. *N. Jb. Miner. Mh.*, **H. 4**, 189-192.
- SHIMODA S. (1970) - Hydromuscovite from the Shakanai mine, Akita Prefecture, Japan. *Clays Clay Miner.*, **18**, 269-274.
- SMITH J. V., YODER H. S. (1956) - Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs. *Mineral. Mag.*, **31**, 209-235.
- THREADGOLD I. M. (1959) - A hydromuscovite with the  $2M_2$  structure, from Mount Lyell, Tasmania. *Am. Miner.*, **44**, 488-494.
- VAN OLPHEN H., FRIPIAT J. J. (1979) - Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals. Pergamon Press, Oxford-New York.
- WEAVER C. E. (1960) - Possible uses of clay minerals in search for oil. *Clays Clay Miner.*, **8**, 214-227.
- WEAVER C. E., POLLARD L. D. (1973) - The chemistry of clay minerals-Elsevier Publ. Comp., Amsterdam-New York.
- WEBER K. (1972) - Notes on determination of illite crystallinity. *N. Jb. Miner. Mh.*, **267-276**
- WENTWORTH S. A. (1970) - Illite. *Clay Sci.*, **3**, 140-155.
- YODER H. S., EUGSTER H. P. (1955) - Synthetic and natural muscovites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **8**, 225-280.

(ms. pres. il 31 ottobre 1980; ult. bozze il 15 novembre 1980).