

L. LEONI (*), F. SARTORI (*)

LE MINERALIZZAZIONI AD ALUNITE E CAOLINO DELLA CONCA DI FRASSINE (GROSSETO, ITALIA CENTRALE) (**)

Riassunto — Si riportano i risultati dello studio mineralogico e chimico delle mineralizzazioni ad alunite e caolino della conca di Frassine (Monterotondo Marittimo, Grosseto).

Nelle zone interessate da tali mineralizzazioni l'alunite s.l. può costituire fino al 70% del campione globale; normalmente però i suoi tenori sono assai più bassi, essendo compresi fra il 15% ed il 30%. La composizione di questo solfato appare molto variabile, con rapporti natroalunite/alunite s.s. che vanno da 1:7 a 2:1.

Il caolino è costituito da kaolinite a scarsa cristallinità, spesso intimamente fram-mista a silice amorfa: i suoi tenori possono arrivare localmente all'80% circa.

Oltre alla silice amorfa, i minerali più comuni associati alle alunite e al caolino sono: quarzo, barite, smectite, ematite, goethite e todorokite.

La mineralizzazione, localizzata nel «Calcare Cavernoso», ha un'origine idroter-male connessa con la risalita, lungo faglie a direzione appenninica, di fluidi caldi che hanno attraversato ed alterato la sottostante formazione del Verrucano.

L'interesse economico delle mineralizzazioni di Frassine è scarso per la loro esten-sione limitata, per il tipo di giacitura e per le frequenti impurezze che si accompa-gnano ad alunite e caolino.

Abstract — *Alunite and kaolin mineralizations of Frassine basin (Grosseto, Cen-tral Italy).* Chemical and mineralogical data on alunite and kaolin mineralizations of Frassine (Monterotondo Marittimo, Grosseto, Central Italy) are reported.

The sulphate mineral is an alunite series member with a highly variable compo-sition, the ratio natroalunite/alunite s.s. ranging from 1.7 to 2.1. Samples of this area may contain up to 70% of alunite s.l., but normal contents range from 15% up to 30%.

The kaolin of Frassine is a kaolin of the «hard» type; it consists of poorly crystal-lized kaolinite, often intimately mixed with amorphous silica. Local concentrations containing up to 80% of kaolinite may be found.

Common associated minerals are: quartz, amorphous silica, barite, smectite, hema-tite, goethite and todorokite.

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa, Via S. Maria 53, 56100 Pisa.

(**) Il lavoro è stato eseguito nell'ambito del progetto nazionale di ricerca «Catalo-go Argille Italiane: Composizione, Proprietà, Usi» finanziato dal Ministero della Pub-blica Istruzione (Fondi 40%).

The Frassine mineralizations consist of veins, pockets, local concentrations within the «Calcare Cavernoso» formation; they are genetically linked to hydrothermal fluids, connected with Larderello geothermal anomaly, which transported upward and deposited into the highly brecciated limestone the alteration and leaching products of the underlying «Verrucano» shales. Fluid flow was most probably favoured and channeled by faults bordering the Frassine basin.

Frassine mineralizations are deposits of poor mining interest since the economically useful minerals never attains large concentrations and the associated impurities are often not negligible.

Key words — Alunite, Kaolin - Chemistry, Mineralogy, D.T.A., Genesis, Frassine, Grosseto, Central Italy.

INTRODUZIONE

Nell'ambito del progetto di ricerca «Catalogo Argille Italiane» sono state studiate le manifestazioni ad alunite e caolinite di Frassine (Monterotondo Marittimo, Grosseto). In alcune formazioni rocciose della zona erano stati da tempo segnalati estesi fenomeni di idrotermalismo con alterazioni e sbiancamenti diffusi (LOTTI, 1910; LAZZAROTTO, 1967); in particolare nella conca di Frassine erano stati osservati filoncelli di materiale argilloso di colore bianco e tracce di antiche coltivazioni. Non esisteva tuttavia in letteratura alcuno studio di questa mineralizzazione né tantomeno dati di carattere chimico e mineralogico relativi ai materiali che la costituiscono.

Recentemente è stata richiesta, da parte di alcuni privati, una concessione mineraria per la ricerca di caolino nella zona di Frassine e sono state scavate alcune trincee di esplorazione ed eseguiti sondaggi per valutare la cubatura dell'eventuale giacimento. In connessione con questi lavori sono stati raccolti alcuni campioni di materiale argilloso ed è stato eseguito un rilevamento geologico di dettaglio (ORSOLINI, 1986). In questa nota vengono riportati i risultati delle analisi chimiche, mineralogiche e termodifferenziali eseguite su alcuni campioni della zona mineralizzata insieme al rilevamento geologico di quest'ultima. Vengono inoltre formulate alcune ipotesi sulla probabile genesi della mineralizzazione.

INQUADRAMENTO GEOLOGICO

La piana alluvionale di Frassine è ubicata sulla sinistra del corso del fiume Cornia, in continuità con le alluvioni del fiume stesso.

Secondo LAZZAROTTO (1967) la piana potrebbe essersi originata in seguito a riempimento di una conca carsica. Dal punto di vista geologico essa rappresenta un alto tettonico, limitato ad est da faglie dirette subverticali con direzione appenninica (LAZZAROTTO, 1967). Le formazioni che vi affiorano sono riferibili a diversi complessi (LAZZAROTTO, 1967); il più profondo è il Complesso a Serie Toscana, rappresentato dal «Calcare Cavernoso» brecciato e da calcari neri stratificati. Il primo litotipo affiora su ambedue i lati della piana; l'affioramento del fianco sud-est appare quello maggiormente interessato dalla mineralizzazione, che si accompagna spesso ad una estesa silicizzazione. Nel «Calcare Cavernoso» brecciato talvolta si rinven- gono anche elementi di filladi e quarziti appartenenti al basamento del Verrucano triassico. Quest'ultima formazione non affiora diret- tamente nella zona di Frassine da noi rilevata, ma è ben nota dai sondaggi e da alcuni modesti affioramenti in zone vicine. Secondo LAZZAROTTO (1967) le filladi e le quarziti del Verrucano rappresenta- no, in tutta l'alta Val di Cornia, i tipi litologici interessati dai feno- meni di più avanzata idrotermalizzazione.

Alle formazioni del Complesso a Serie Toscana seguono, verso l'alto, quelle del Complesso del Flysch Calcareo-Marnoso. Nella con- ca di Frassine quest'ultimo è costituito da sequenze ritmiche di are- narie calcaree passanti a calcari, calcari marnosi e marne di età cretaceo-superiore.

Ad esso fa seguito il Complesso Ofiolitifero, qui rappresentato dalle «Argille e Calcari Palombini», di età compresa tra il Giurassi- co Superiore ed il Cretaceo Inferiore.

Su di esso giacciono in discordanza i terreni del Neoautoctono, che affiorano solo nelle zone più alte ed esterne del fianco orientale della conca (fuori zona rispetto alla mappa di fig. 1); essi sono costi- tuiti dal conglomerato di Montebamboli, serie marino-lagunare di età miocenica superiore, e da argille azzurre marine, ciottoli e sab- bie del Pliocene Medio-Superiore.

Nella fig. 1 è rappresentata in modo schematico la geologia del- la zona studiata con l'ubicazione delle principali mineralizzazioni ed i punti di prelievo dei campioni studiati.

CAMPIONAMENTO

Le mineralizzazioni a caolinite ed alunite sono localizzate nella formazione del «Calcare Cavernoso» ed appaiono come tasche, lenti, talvolta vene e piccoli filoni, di colore bianco o bianco-giallastro,

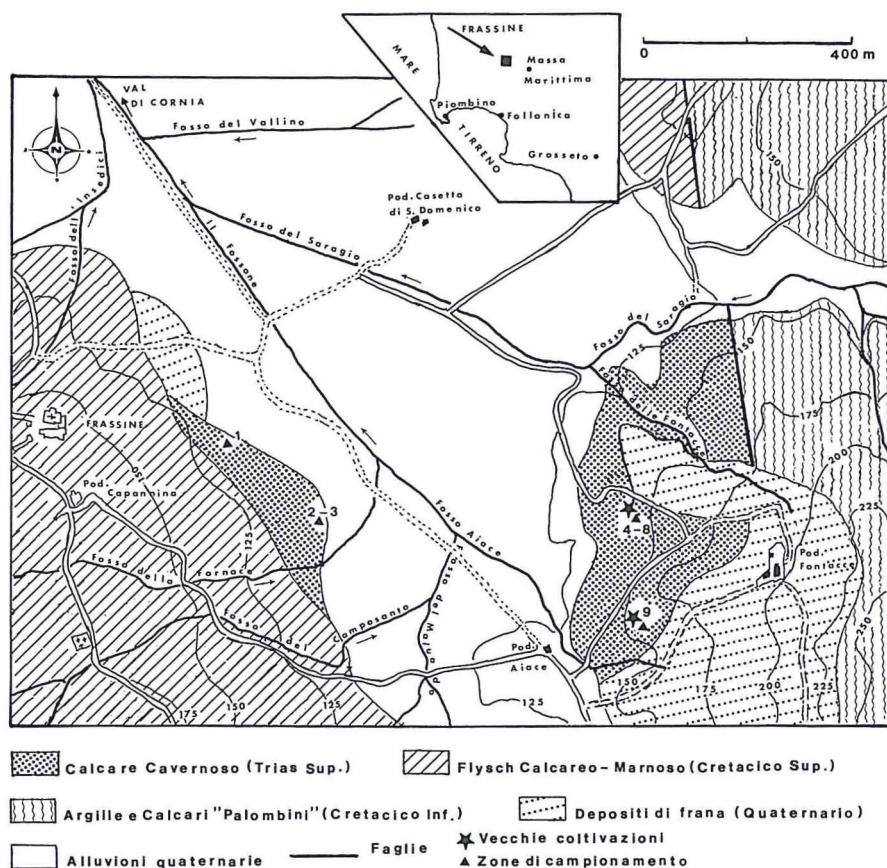


Fig. 1 - Schema geologico della conca di Frassine. Ubicazione delle principali mineralizzazioni e localizzazione dei campioni raccolti.

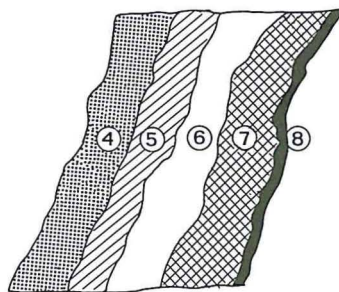


Fig. 2 - Zonatura di una mineralizzazione filoniana a prevalente alunite (vedi testo). I numeri si riferiscono ai campioni prelevati ed analizzati.

circondare da zone fortemente arricchite in silice, ossidi ed idrossidi di ferro e manganese.

L'ubicazione dei punti di prelievo dei campioni studiati è riportata in fig. 1.

Una campionatura di dettaglio (camp. 4, 5, 6, 7, 8) è stata eseguita in corrispondenza di un filone che mostra una evidente zonatura (Fig. 2). La successione delle zone è la seguente:

a) zona con materiale rossastro, granuloso, relativamente duro (camp. 4)

b) zona con materiale simile al precedente, ma di colore grigio-chiaro (camp. 5)

c) zona con materiale bianco, finissimo, molto plastico (camp. 6)

d) zona con materiale polverulento, di colore rosso vivo, localmente fortemente cementato da materiale siliceo, contenente anche rari frammenti della roccia incassante («calcare cavernoso») (camp. 7)

e) zona con materiale terroso di colore nero cupo, fortemente silicizzato e frammisto a rari frammenti di «calcare cavernoso» (camp. 8).

METODOLOGIE DI STUDIO

Su tutti i campioni raccolti sono state eseguite analisi chimiche e analisi mineralogiche; solo alcuni dei campioni più rappresentativi sono stati studiati anche mediante analisi termo-differenziale. Per quanto concerne i componenti Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 , BaO ed SO_3 i dati chimici sono stati raccolti in fluorescenza-X, seguendo la metodologia proposta da FRANZINI *et al.* (1975); la CO_2 è stata determinata per via gasometrica (LEONE *et al.*, 1988). Il componente H_2O^+ è stato determinato per perdita alla calcinazione a 700°C ; l'andamento delle curve termodifferenziali (Figg. 3 e 4) rivela infatti che a questa temperatura è completato il processo di deossidrilazione sia delle aluniti che del caolino, mentre non è ancora iniziata una significativa perdita di SO_3 da parte dei solfati. I risultati delle analisi chimiche sono riportati in tab. 1. Sulla base della composizione mineralogica qualitativa fornita dalla diffrattometria-X e dei dati chimici del campione globale, sono state calcolate, nei casi in cui questo è possibile, le composizioni mineralogiche quantitative riportate in tabella 2. Per le aluniti viene riportato il contenuto globale derivante dalla somma dei termini puri di sodio e potassio.

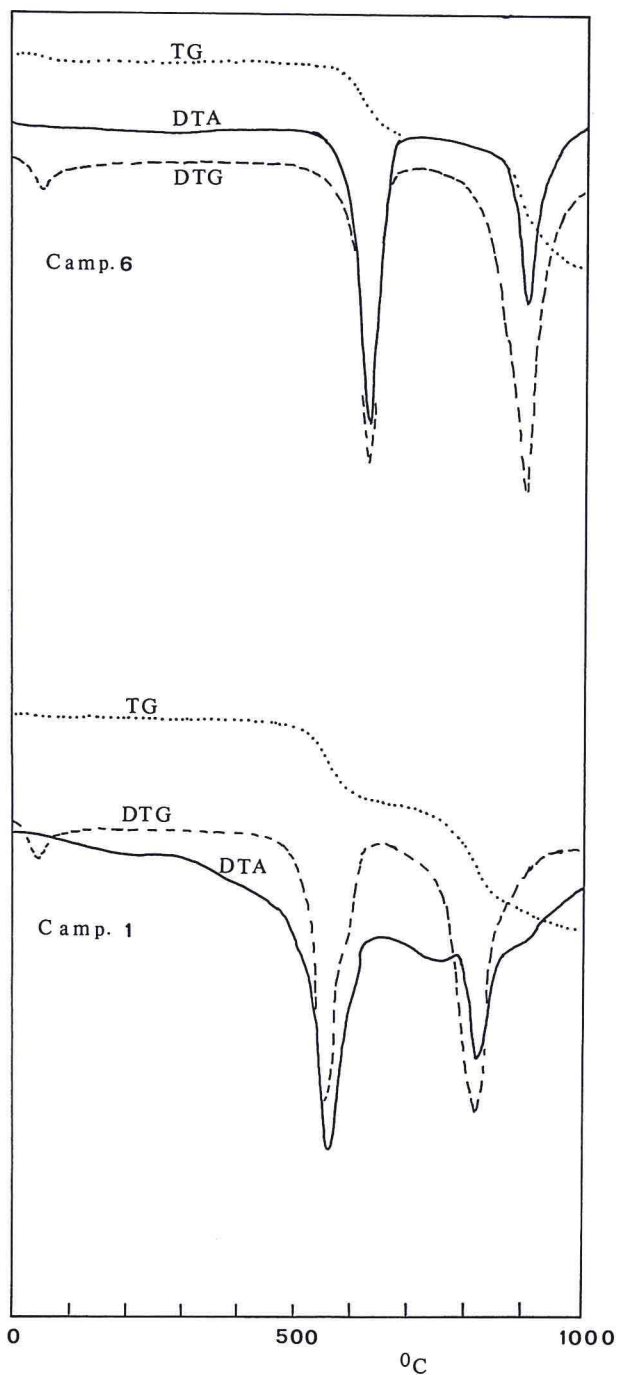


Fig. 3 - Curve T.G., D.T.G. e D.T.A. relative a due campioni di aluniti s.l. Il campione 1 è costituito prevalentemente da alunite s.s.; il campione 6 è costituito prevalentemente da natroalunite.

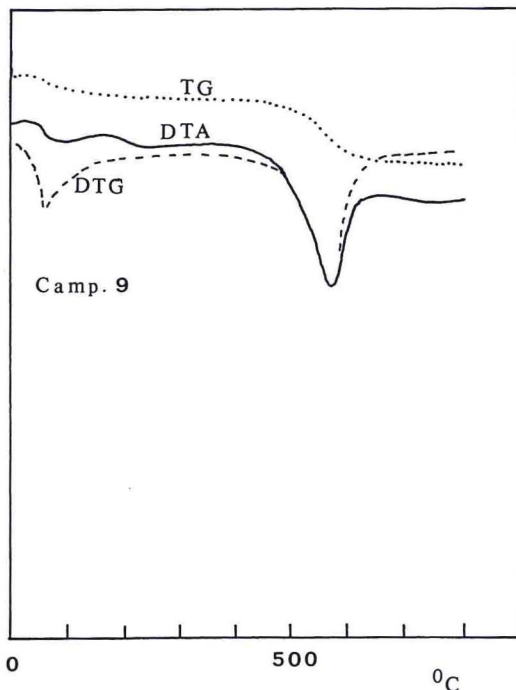


Fig. 4 - Curve T.G., D.T.G. e D.T.A. del campione 9, costituito prevalentemente da caolinite, associata a silice amorfa e quantità minori di altre impurezze.

TABELLA 1 - *Composizione chimica dei campioni studiati (% in peso).*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na ₂ O	1.32	0.13	0.15	0.23	0.09	3.46	2.00	0.22	0.23
MgO	0.01	0.68	0.95	0.52	0.06	0.03	0.68	1.57	0.23
Al ₂ O ₃	38.14	34.58	25.77	8.88	5.37	34.45	25.95	19.20	32.78
SiO ₂	22.24	45.46	42.98	77.92	77.68	18.77	24.08	35.70	51.85
P ₂ O ₅	0.55	0.06	0.12	0.05	0.04	0.21	0.11	0.04	0.09
K ₂ O	3.92	0.85	1.67	0.94	0.19	2.83	1.33	2.88	0.25
CaO	0.44	1.14	2.25	0.46	0.60	0.19	3.58	2.70	0.12
TiO ₂	0.09	0.13	0.42	1.15	1.54	0.38	0.22	0.37	0.08
MnO	—	0.07	0.11	0.06	—	—	0.03	18.80	0.01
Fe ₂ O ₃	0.13	1.06	8.86	1.81	0.25	0.11	18.02	7.17	2.10
SO ₃	19.79	3.40	7.01	3.07	4.37	26.86	14.56	0.40	0.33
BaO	—	—	—	1.29	8.02	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	13.37	11.44	7.91	3.62	1.79	12.71	6.74	10.95	11.93
CO ₂	—	1.00	1.80	—	—	—	2.70	—	—

Il ferro totale è espresso come Fe₂O₃.

TABELLA 2 - *Composizione mineralogica dei campioni studiati (% in peso).*

	1	2	3	4	5	6	7	9
alunite (s.l.)	51	8	17	6	—	69	36	—
caolinite	49	80	49	—	—	21	30	83
smectite	—	—	—	23	19	—	—	—
silice amorfa	—	—	—	—	—	—	—	13
quarzo	—	8	20	65	67	9	10	—
calcite	—	2	4	—	—	—	6	—
ematite	—	—	9	—	—	—	18	—
baritina	—	—	—	2	12	—	—	—
altri minerali	—	2	1	4	2	1	—	4

Il campione 9 ha la seguente composizione mineralogica qualitativa: quarzo + goethite + todorokite + calcite.

I MINERALI

Nel loro insieme i risultati delle analisi mineralogiche e chimiche indicano che la mineralizzazione della conca di Frassine è costituita principalmente da alunite e caolinite, mescolate in varie proporzioni. A questi componenti fondamentali si associano quantità più o meno importanti di quarzo, silice amorfa, baritina, smectite, ossidi ed idrossidi di ferro (ematite e goethite) e di manganese (todorokite).

Alunite

Nei campioni di Frassine nei quali la quantità di alunite (s.l.) è abbastanza elevata, è sempre rilevabile, per via diffrattometrica, la coesistenza di due termini, uno ricco in K (alunite s.s.) ed uno ricco in Na (natroalunite s.s.). Le proporzioni relative di queste due fasi variano notevolmente da campione a campione. Nel campione 6, dove le quantità di entrambi i termini sono piuttosto alte, è stato possibile determinare la loro composizione sulla base del valore del parametro (*c*), il quale è largamente influenzato dalle quantità relative di K e Na presenti nella struttura del minerale (PARKER, 1962). Tale parametro è stato calcolato misurando in diffrattometria di polvere a raggi-X la distanza interplanare del riflesso (006), usando co-

me standard interno il quarzo presente nel campione medesimo. La composizione delle due fasi coesistenti è risultata: $(K_{0.24}, Na_{0.76}) Al_3 (SO_4)_2 (OH)_6$ e $(K_{0.80}, Na_{0.20}) Al_3 (SO_4)_2 (OH)_6$. La composizione chimica globale del campione permette di calcolare un contenuto di 55% del termine natroalunitico e di 14% del termine alunitico.

La presenza in uno stesso campione, di due fasi distinte con composizioni prossime a quelle dei termini estremi fa ritenere plausibile l'esistenza di un'ampia lacuna di miscibilità nel sistema $KAl_3 (SO_4)_2 (OH)_6$ - $NaAl_3 (SO_4)_2 (OH)_6$, almeno a basse temperature. Questo aspetto del sistema alunite-natroalunite non emerge chiaramente da un esame della letteratura. Per tale sistema PALACHE *et al.* (1951) affermano la possibilità di una sostituzione continua di Na al posto di K, almeno fino ad un rapporto $Na:K = 7:4$. I dati raccolti da PARKER (1962) sulle sostituzioni isomorfe nelle aluniti sintetiche ed in quelle naturali portano l'autore a proporre senz'altro l'esistenza di una serie continua, almeno nel caso delle aluniti sintetiche. Al tempo stesso l'osservazione di alcuni campioni naturali costituiti da miscugli di aluniti e di natroaluniti inducono però PARKER (1962) ad ipotizzare, per i cristalli naturali, la possibilità dell'esistenza di una lacuna di miscibilità a basse temperature, che tuttavia l'autore non è in grado di suffragare sufficientemente con i dati a sua disposizione.

In fig. 3 sono riportati i risultati delle analisi termiche eseguite sui campioni 1 e 6, dove questi solfati sono più abbondanti. Nel campione 1 la curva DTA mostra due picchi endotermici, uno nell'intervallo 460-640°C (max. 570°C) e l'altro nell'intervallo 730-940°C (max. 830°C), che corrispondono rispettivamente alla reazione di deossidrilazione ed alla prima emissione di SO_3 delle aluniti. Essa mostra inoltre un piccolo picco esotermico, appena accennato, a circa 790°C, che appare interrompere l'andamento del secondo picco endotermico. Questo picco è tipico delle aluniti ricche in K (TSUTSUMI e OTSUKA, 1977) ed è legato alla decomposizione del solfato doppio di K e Al nei solfati distinti dei due elementi (KASHKAI e BABAEV, 1969). Secondo LOMBARDI e SONNO (1979) la comparsa di tale picco può essere inibita, o comunque la sua evidenza attenuata, dalla presenza di impurezze. La presenza di più del 50% di caolinite spiega la scarsa risoluzione di questo picco nella curva DTA relativa al campione 1.

Nel campione 6 (costituito prevalentemente da natroalunite) si osservano solo reazioni endotermiche. Queste avvengono a temperature significativamente diverse rispetto a quelle osservate nel campione precedente. Il primo picco è compreso tra 520° e 700°C (max.

640°C), il secondo picco tra 800° e 1000°C (max. 920°C). Lo spostamento delle temperature relative alle reazioni endotermiche è chiaramente legato alla diversa composizione chimica delle aluniti presenti nei due campioni e alla diversa entità della loro diluizione da parte di altre fasi, in particolare da parte della caolinite (TSUTSUMI e OTSUKA, 1977; KASHKAI e BABAEV, 1969).

Caolinite

I campioni contenenti quasi esclusivamente caolinite sono rari; fra questi rientra il campione 9. Tuttavia nemmeno questo campione rappresenta caolinite completamente pura, dato che l'analisi chimica mostra la presenza di un eccesso di silice, pari a circa il 13%, rispetto alla composizione teorica del fillosilicato. Tale componente è certamente presente come silice amorfa, poiché non sono osservabili altri picchi diffrazzometrici oltre a quelli del caolino. Secondo WEAVER e POLLARD (1973) la presenza di silice amorfa nei campioni di caolinite è abbastanza comune; il suo contenuto può arrivare fino al 27% del campione globale.

Nella caolinite di Frassine il contenuto di titanio è molto basso (0,08%), in accordo con la sua origine idrotermale (WEAVER e POLLARD, 1973).

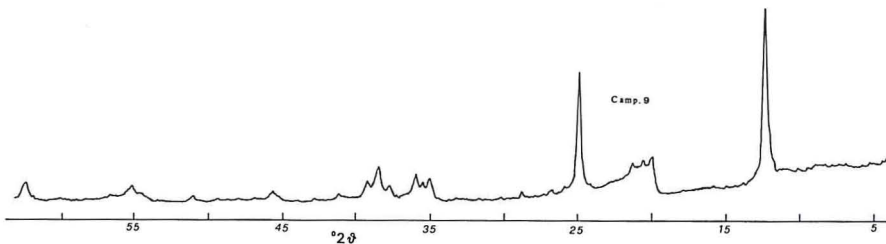


Fig. 5 - Diffrattogramma-X di polveri disorientate del campione 9.

La cristallinità del minerale, valutata mediante l'indice proposto da HINCKLEY (1963), appare decisamente bassa, (indice di Hinckley = 0,42). Essa è comparabile con quella della maggior parte dei caolini della Georgia del tipo «duro», cioè del tipo a scarsa cristallinità.

In fig. 4 sono riportate le curve DTA, TG e DTG del campione 9. Le curve indicano una perdita di H₂O igroscopica tra 40° e

110°C ed un secondo effetto endotermico, meno accentuato, ma significativo, nell'ampio intervallo 160-370°C. Questo effetto è presumibilmente legato alla perdita di H₂O da parte della silice amorfa associata alla caolinite. Infine nell'intervallo 440-650°C (max. 580°C) si osserva il caratteristico picco di deossidrilazione della caolinite. La temperatura relativamente bassa del massimo è coerente con la bassa cristallinità del minerale (MACKENZIE e CAILLERE, 1975).

CONSIDERAZIONI GENETICHE E CONCLUSIONI

I processi di caolinizzazione, alunitizzazione e silicizzazione che hanno interessato il «Calcere Cavernoso» della conca di Frassine sono riconducibili ad una circolazione di acque idrotermali presumibilmente indotta dall'estesa anomalia geotermica di Larderello. La distanza della zona di Frassine da Larderello è infatti molto modesta (~ 16 Km in linea d'aria) ed ancora minore è la distanza delle mineralizzazioni delle manifestazioni geotermiche di Lago (~ 5 Km).

Queste acque termali hanno probabilmente trovato una facile via di risalita lungo le faglie di direzione appenninica presenti sul lato est della conca di Frassine e forse presenti anche sotto le alluvioni della piana stessa.

L'origine dei componenti apportati da tali fluidi è riconducibile all'azione esercitata da H₂S e/o H₂SO₄ su rocce silico-alluminifere (LOMBARDI e MATTIAS, 1979). Lo studio sulla composizione isotopica dello zolfo delle alunite del Lazio e della Toscana di CORTECCI *et al.* (1981) individua l'origine prima di tali acidi nei processi di rimobilizzazione di solfuri sedimentari, contenuti nel basamento triassico-paleozoico, ad opera dell'intenso idrotermalismo connesso con la risalita e la messa in posto degli stocks granitici mio-pliocenici.

Le soluzioni acide, ricche in origine in H₂S e poi in H₂SO₄, derivato dall'ossidazione di quest'ultimo in condizioni sub-superficiali, nella zona di Frassine hanno attraversato gli scisti e le filladi del Verrucano s.l., provocandovi intensi processi di alterazione, dilavamento e parziale mobilizzazione di componenti quali SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, Na₂O, K₂O, ecc.

Da questo complesso i fluidi sono penetrati nella formazione intensamente fratturata e brecciata del «Calcere Cavernoso», nella quale, in conseguenza di significative variazioni chimico-fisiche, hanno dato luogo alla precipitazione di alunite, caolinite, silice e vari mi-

nerali accessori e hanno provocato l'allontanamento di parte dei carbonati.

Una spiegazione genetica parzialmente alternativa rispetto a quella sopra enunciata consisterebbe nel considerare la formazione mineralizzata come corrispondente non al «Calcare Cavernoso», bensì alla cosiddetta «Breccia di Tocchi». È noto che tale formazione rappresenta una breccia costituita da elementi di carbonati e di filladi, disposti in modo caotico ed inglobati in una massa carbonatica giallastra (SIGNORINI, 1947), che in molte località della Toscana meridionale appare stratigraficamente compresa tra il Verrucano s.s. ed il «Calcare Cavernoso» vero e proprio. Questa spiegazione comporterebbe processi di mobilitazione assai più ridotti, o addirittura assenti, di componenti poco mobili, quali l'allumina, già presenti negli elementi filladici della breccia. La «Breccia di Tocchi» non è mai stata segnalata da alcuno nella zona di Frassine, ma non è da escludersi completamente la possibilità che essa possa identificarsi con la formazione mineralizzata, data la difficile caratterizzazione di quest'ultima a causa degli estesi fenomeni di idrotermalizzazione subiti.

Sebbene si possa affermare che i processi di deposizione di alunite, caolinite e minerali accessori siano avvenuti, in generale, in un ambiente caratterizzato ovunque da alti valori di Eh e da bassi valori di pH (LOMBARDI e MATTIAS, 1979; CUNNINGHAM *et al.*, 1984), la zonatura osservata nel filone rappresentato in fig. 2 suggerisce una certa variazione locale di questi parametri. Poiché è plausibile ammettere condizioni di Eh pressoché uniformi lungo una sezione trasversale del filone sembra che le diverse associazioni mineralogiche che si susseguono procedendo dalla zona ad alunite + caolinite verso l'esterno riflettano soprattutto un aumento del pH (associato ad una diminuzione dell'attività di H_2SO_4). In particolare si osserva che la zona caratterizzata dall'abbondanza di ossidi di manganese risulta più esterna rispetto a quella ricca in ematite, in accordo con una maggiore solubilità del manganese anche in condizioni di pH relativamente alto, nelle quali buona parte del ferro è già precipitato (HEM, 1972); lungo un gradiente di pH il manganese ha migrato per distanze superiori a quelle del ferro, concentrandosi più lontano dalla vena di alimentazione nella zona che fa transizione alla roccia carbonatica incassante.

Per quanto concerne la zona a quarzo e baritina, non sono chiare le sue relazioni spaziali e temporali con le altre zone; essa potrebbe anche essere connessa con la venuta di fluidi diversi da quel-

li cui sono geneticamente riferibili le altre zone. CUNNINGHAM *et al.* (1984), comunque, osservano che nelle mineralizzazioni ad alunite e caolinite le concentrazioni di baritina sono sempre strettamente adiacenti a quelle di alunite, probabilmente a causa della bassa solubilità del BaSO_4 anche in condizioni molto acide.

In generale la frequente presenza di barite nei depositi epitermali contrasta con la rarità di anidrite e celestina; il campione 5, ad esempio, contiene solo lo 0,60% di CaO e 682 ppm di Sr a fronte di un contenuto di BaO pari all'8,02%. Secondo HOLLAND e MALININ (1979) questo fatto è facilmente spiegabile con la differenza di solubilità dei solfati di Ba, Sr e Ca in funzione della temperatura. Mentre infatti la solubilità di BaSO_4 in acqua aumenta con la temperatura fino a 100°C per poi diminuire rapidamente (ma il massimo di solubilità si sposta anche fino a 300°C in funzione della concentrazione di NaCl, componente assai frequente nei fluidi idrotermali), la solubilità di SrSO_4 e CaSO_4 è retrograda con la temperatura almeno fino a 373°C. Una semplice diminuzione di temperatura può quindi portare alla precipitazione della sola barite, ma non degli altri solfati.

Per quanto concerne l'altro componente abbondante nella zona a barite e quarzo, e cioè la smectite, i dati mineralogici e chimici mostrano che essa è rappresentata da un termine fortemente alluminifero. È nota la stabilità di questi minerali ricchi in Al in ambienti acidi; nel caso specifico potrebbe trattarsi di una beidellite potassica, che viene spesso citata in associazione con la caolinite (MEUNIER e VELDE, 1982; VELDE, 1985) in depositi di alterazione epitermale.

Per quanto concerne l'interesse economico delle mineralizzazioni studiate è opportuno sottolineare che purtroppo esso appare decisamente scarso. L'estensione limitata dei depositi, la loro suddivisione in vene, tasche e lenti di modeste dimensioni e la frequente mescolanza dei minerali più importanti dal punto di vista economico, come la caolinite e l'alunite, con ossidi di ferro, silice ed altre impurezze sconsigliano senz'altro la coltivazione del giacimento. Anche le trincee ed i sondaggi recentemente effettuati nell'intento di esplorare l'andamento della mineralizzazione in profondità non hanno dato risultati incoraggianti; il materiale economicamente utile è ovunque troppo scarso, impuro e disperso.

Ringraziamenti

Gli Autori ringraziano il Dottor. G. Giovannini (Istituto per la Chimica del Terre-

no del C.N.R., Pisa) per la raccolta dei dati termooanalitici ed il Sig. M. Menichini per l'esecuzione delle analisi chimiche.

BIBLIOGRAFIA

- CORTECCI G., LOMBARDI G., REYES E., TURI B. (1981) - A sulfur isotopic study of alunites from Latium and Tuscany, Central Italy. *Mineral. Deposita*, **16**, 147-156.
- CUNNINGHAM C.G., RYE R.O., STEVEN T.A., MEHN H.H. (1984) - Origins and exploration significance of replacement and vein-type deposits of the Marysville volcanic field, West Central Utah. *Econ. Geol.*, **79**, 50-71.
- FRANZINI M., LEONI L., SAITTA M. (1975) - Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza-X, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice. *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.*, **31**, 365-378.
- HEM J.D. (1972) - Chemical factor that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. *Geol. Soc. Am. Spec. Papers*, **140**, 17.
- HINCKLEY D.N. (1963) - Variability in «crystallinity» values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Miner.*, **11**, 229-235.
- HOLLAND H.D., MALININ S.D. (1979) - The solubility and occurrence of non-ore minerals. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (H.L. BARNES editor) II Ed., Wiley and Sons, New York, Singapore.
- KASHKAI M.A., BABAEV I.A. (1969) - Thermal investigations on alunite and its mixtures with quartz and dickite. *Mineral. Magaz.*, **37**, 128-134.
- LAZZAROTTO A. (1967) - Geologia della zona compresa fra l'alta Valle del fiume Cornia ed il torrente Pavone (Prov. di Pisa e Grosseto). *Mem. Soc. Geol. Ital.*, **6**, 151-197.
- LEONE G., LEONI L., SARTORI F. (1988) - Revisione di un metodo gasometrico per la determinazione dei carbonati. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Ser. A* (in stampa).
- LOMBARDI G., MATTIAS P. (1979) - Petrology and mineralogy of the kaolin and alunite mineralizations of Latium (Italy). *Geologica Romana*, **18**, 157-214.
- LOMBARDI G., SONNO M. (1979) - Studio petrografico dell'alunite di Mezzano e di altre vulcaniti alterate della Caldera di Latera (Vulcani Vulsini, Lazio). *Period. Miner.*, **48**, 21-52.
- LOTTI B. (1910) - Geologia della Toscana. *Mem. Descritt. Carta Geol. d'It.*, **13**.
- MACKENZIE R.C., CAILLÈRE S. (1975) - The thermal characteristics of soil minerals and the use of these characteristics in the qualitative and quantitative determination of clay minerals in soil. In: *Soil components. Vol. II. Inorganic components*, (J.E. GIESEKING edit.) Springer-Verlag, New York, Berlin.
- MEUNIER A., VELDE B. (1982) - Phengitization, sericitization and potassium-beidellite in hydrothermally altered granite. *Clay Min.*, **17**, 285-299.
- ORSOLINI R. (1986) - Caratterizzazione mineralogica e chimica di alcuni campioni provenienti dalle argille caoliniche della piana di Frassine. Sottotesi di Laurea, Facoltà di Scienze Mat. Fis. Nat., Univ. di Pisa (inedita).
- PALACHE C., BERMAN H., FRONDEL C. (1951) - The system of mineralogy of J.D. Dana and E.S. Dana. Yale University 1837-1892. Vol. II, 7th Edit., Wiley and Sons, New York, London.
- PARKER R.L. (1962) - Isomorphous substitution in natural and synthetic alunite. *Am.*

Mineral., **22**, 773-784.

SIGNORINI R. (1947) - Cenni preliminari su un rilevamento nella Val di Merse. *Boll. Soc. Geol. It.*, **65**, 31-34.

TSUTSUMI S., OTSUKA R. (1977) - Thermal studies of the alunite-natroalunite series, (K, Na) $Al_3(SO_4)_2(OH)_6$, pp. 456-459. In: Thermal analysis (H. CHIHARA editor). Kagaku Gijutsu-sha, Tokyo.

VELDE B. (1985) - Clay minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence. Elsevier, Amsterdam, New York.

WEAVER C.E., POLLARD L.D. (1973) - The chemistry of clay minerals. Elsevier, Amsterdam, New York.

(ms. pres. il 15 giugno 1988; ult. bozze il 31 dicembre 1988)