

LUIGI DELL'ANNA, MICHELE DI PIERRO (*)

LA MAGNETITE DEI PRODOTTI VULCANICI
DEL MONTE VULTURE (LUCANIA) (**)

RIASSUNTO. — Vengono riferiti i risultati di uno studio mineralogico eseguito su 18 magnetiti separate da vulcaniti del Vulture. 13 campioni provengono da prodotti lavici, 4 da piroclastiti ed 1 da una sabbia fluviale, sicuramente contenente prodotti di disfacimento di rocce del Vulture.

Al microscopio in luce riflessa, la magnetite appare costituita da granuli omogenei con caratteristiche ottiche tipiche delle magnetiti titanifere; qualche granulo di magnetite separata dalle lave presenta tuttavia essoluzioni di lamelle ilmenitiche, talvolta bordate da martite. La magnetite ricavata dalla fonolite, a differenza degli altri campioni, risulta fortemente martitizzata.

L'analisi chimica ha mostrato contenuti non trascurabili di TiO_2 (da 3,56 a 9,40% in peso) e piccole quantità di Al_2O_3 (da 0,12 a 0,91%), di MgO (da 0,29 a 1,89%) e di MnO (da 0,49 a 3,22%).

Il valore di a_0 si mantiene intorno a 8,39 Å per le magnetiti dei prodotti piroclastici, mentre varia da 8,35 a 8,43 Å per quelle dei prodotti lavici. La variazione di a_0 nei vari campioni sembra dipendere sia dalla presenza di Mg, Al, Mn e Ti, sia dalla presenza di lacune, verosimilmente dovute ad ossidazione di Fe^{II} . Secondo i risultati ottenuti, le magnetiti del Vulture sembrano di regola titanomaghemiti, verosimilmente per lo più keno-ottaedriche.

Utilizzando i dati delle analisi chimiche, è stato possibile ricavare, a titolo indicativo, le condizioni di $T-f_{O_2}$ di formazione delle magnetiti esaminate. Per le magnetiti delle lave sono ipotizzabili temperature comprese fra 600 e 750°C e f_{O_2} tra 16 e 19 atm; per quelle delle piroclastiti temperature superiori a 890°C ed f_{O_2} inferiori a 12 atm.

Lo studio della magnetite ha posto anche in evidenza come alcuni dei prodotti lavici (per es. fonoliti), durante il raffreddamento, siano stati interessati da processi autometamorfici a carattere idrotermale: ciò in accordo con precedenti ricerche petrografiche.

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

(**) Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R. nell'ambito di contratti per ricerche su sedimenti della zona pugliese-lucana.

Si hanno indizi per ritenere che la magnetite della sabbia prelevata alla foce del fiume Ofanto, sia derivata essenzialmente dal disfacimento dei prodotti piroclastici.

ABSTRACT. — 18 samples of magnetite from volcanic rocks of Vulture (13 samples from lavas, 4 from pyroclastic rocks and 1 from a fluvial sand) have been studied.

The Vulture magnetite appears in form of homogeneous grains with optical characteristics typical for titaniferous magnetites; some grains from lavas show ilmenite exsolutions, sometimes bordered by minute martite. Only the magnetite from phonolite shows a strong martitization: the hematite lamellae mostly depart from grain boundaries and from cracks, and often completely replace the magnetite.

Significant TiO_2 contents (from 3,56 to 9,40%) and minor amounts of Al_2O_3 (from 0,12 to 0,91%), MgO (from 0,29 to 1,89%) and MnO (from 0,49 to 3,22%) are present in the examined magnetites.

The unit cell edge is about 8,39 Å for the pyroclastic magnetites, while it is ranging between 8,35 and 8,43 Å for magnetites from lavas. These a_0 variations depend on the presence of Mg, Al, Mn and Ti, as well as on the vacancies due to the oxidation of the divalent iron.

Thus, the Vulture magnetites are mainly keno-octahedral titanomaghemites.

On the basis of chemical composition, it seems possible to obtain some informations about the T - f_{O_2} formation conditions for the examined magnetites. The results suggest a temperature ranging between 600 and 750°C and f_{O_2} between 16 and 19 atm for magnetites from lavas; for those from pyroclastic rocks, a temperature $> 890^\circ\text{C}$ and a $f_{\text{O}_2} < 12$ atm could be evaluated.

This study of Vulture magnetites shows that some lavic rocks (namely phonolites) have been interested by hydrothermal autometamorphic phenomena. This confirms the results of previous petrographic works.

The magnetite of fluvial sand collected near the mouth of the Ofanto River seems derived essentially from the Vulture pyroclastic rocks.

Introduzione.

Nel corso delle ricerche che l'Istituto di Mineralogia di Bari va da tempo svolgendo sui sedimenti pleistocenici della Puglia e della Lucania, è stata più volte avvertita l'esigenza di adeguate notizie su alcuni componenti mineralogici delle vulcaniti del Vulture e delle rocce cristalline della Calabria. Ci riferiamo in particolare a minerali come magnetite, ilmenite, granati, pirosseni, anfiboli e muscovite, alcuni dei quali risultano mineralogicamente ben caratterizzati nell'ambito dei sedimenti in cui sono stati rinvenuti (L. DELL'ANNA e A. DE MARCO, 1968; A. D'ANGELO, 1969; M. DI PIERRO, 1969; G. LAPADULA, 1969),

ma che di contro appaiono non esaurientemente definiti nell'ambito delle rocce sopra menzionate, ancorchè più volte riportati e descritti in ricerche a carattere prettamente petrografico.

Un confronto fra i minerali di particolari rocce cristalline ed i corrispondenti delle rocce sedimentarie può, a nostro avviso, chiarire la provenienza degli apporti non carbonatici ai bacini di sedimentazione e può, di conseguenza, essere di notevole aiuto nelle eventuali ricostruzioni paleogeografiche.

Il presente studio sulle magnetiti delle vulcaniti del Vulture fa parte di una serie di ricerche programmate per le esigenze e per i motivi sopra esposti. Inoltre, nel caso specifico, alcuni caratteri cristallochimici della magnetite (ad es. quantità di Ti presente, natura ed entità degli elementi in tracce, posizioni delle lacune reticolari) possono essere indicativi delle condizioni di solidificazione dei prodotti che la contengono.

Sono stati analizzati 18 campioni di magnetite, di cui 13 separati da lave, 4 da piroclastiti e 1 da una sabbia, derivata sicuramente dal disfacimento di rocce del Vulture.

Brevi cenni sui caratteri petrografici dei prodotti vulcanici del Monte Vulture.

Le vulcaniti del Vulture si trovano distribuite sul versante adriatico dell'Appennino Lucano, in vicinanza del bordo occidentale della Fossa bradanica. Sono rappresentate da prodotti sia di tipo esplosivo, da riferire quasi esclusivamente alle prime manifestazioni dell'attività del Vulture, sia di tipo lavico, formatisi di preferenza nelle manifestazioni più tardive.

I primi sono costituiti prevalentemente da piroclastiti e solo limitatamente da tufiti. Le piroclastiti sono rappresentate da prodotti sia trachitico-fonolitici, sia tefritico-basanitico-foiditici; le tufiti hanno in genere composizione eterogenea, in quanto costituite da elementi di natura vulcanica e da elementi sedimentari.

I prodotti delle effusioni laviche sono dati, in ordine di successione degli eventi vulcanici, dai seguenti tipi petrografici: trachiti ad anortoclasio, trachiti ad haüyna, fonoliti ad haüyna ed analcime, tefriti chiare e scure, basaniti e termini foiditici (haüynititi, leucititi,

nefeliniti, haüynofiri e melilititi), mafititi. Tra un tipo e l'altro esistono graduali passaggi e quindi si possono riconoscere numerosi termini con caratteri di transizione.

Sull'età del Vulture non si hanno dati assoluti; da studi relativi a reperti fossili entro formazioni sedimentarie del basamento, pare che l'attività del Vulture si sia esplicita dal Pleistocene medio al Pleistocene superiore, fino ad interessare la fase cataglaciale post-würmiana.

Per ampie e dettagliate notizie sui caratteri vulcanologico-petrografici del Vulture, rimandiamo ai recenti ed esaurienti lavori di O. HIEKE MERLIN (1961, 1964 e 1967) e di L. LA VOLPE e G. PICCARRETA (1971, 1972).

Campionamento e separazione della magnetite.

Per quanto riguarda il campionamento delle lave, sono stati presi in considerazione i tipi petrografici più rappresentativi dell'attività del Vulture. Dalle tefriti, che sono i tipi arealmente più sviluppati, sono stati prelevati tre campioni, uno da quelle chiare e due da quelle scure. Dalle lave foiditiche, che a seconda del prevalere dell'haüyna, della leucite, della nefelina o della melilite si possono diversamente definire, sono stati prelevati cinque campioni, dati rispettivamente da haüynite, leucitite, termine di transizione fra haüynititi e leucititi, haüynofiro, e termine di transizione fra haüynititi e mafititi. Degli altri tipi petrografici è stato prelevato un solo campione per ciascuno di essi. Un solo campione è stato considerato pure per le ignimbriti ⁽¹⁾.

Per le piroclastiti, sono stati presi in considerazione termini riferibili sia all'attività con prodotti trachitico-fonolitici (un campione), sia a quella con prodotti tefritici, basanitici e foiditici (tre campioni).

I campioni sono stati prelevati nelle stesse località e dalle stesse formazioni da cui in precedenza erano stati ricavati i materiali per le ricerche di O. HIEKE MERLIN (1961, 1964 e 1967) e di L. LA VOLPE e G. PICCARRETA (1971 e 1972). A questi lavori rimandiamo per le descrizioni petrografiche e per le notizie a carattere vulcanologico.

⁽¹⁾ Si noterà nelle pagine seguenti che la magnetite delle ignimbriti è stata associata a quella delle lave per analogia di composizione.

- Camp. 1 - Ignimbrite. Piano di Croce, sulla strada Lavello-Rapolla per Barile, nel tratto che corre in sponda sinistra dell'Arcidiaconata.
- Camp. 2 - Trachite a feldspatoidi. Rupe di Gallo, sotto Rapolla.
- Camp. 3 - Fonolite ad haüyna ed analcime. Sommità di Toppo S. Paolo.
- Camp. 4 - Tefrite chiara. Km. 4 della strada Laghi di Monticchio-Rionero in Vulture, a quota 900.
- Camp. 5 - Tefrite scura. Sorgenti di Monticchio.
- Camp. 6 - Tefrite scura. Km. 76 della strada Rapolla-Barile.
- Camp. 7 - Basanite. Cimitero del Foggiano.
- Camp. 8 - Haüynite. Piano di Croce, ad E di Rapolla.
- Camp. 9 - Leucite. Km 3 della strada Rapolla-Melfi.
- Camp. 10 - Termine di transizione tra haüynititi e leucititi. Km 71 della SS 93, in prossimità di Rapolla.
- Camp. 11 - Haüynofiro. Presso Melfi.
- Camp. 12 - Termine di transizione fra haüynititi e mafititi. Vicinanze del Cimitero del Foggiano.
- Camp. 13 - Mafitite. Blocco nel Vallone di S. Caterina.
- Camp. 14 - Tufo pozzolanico del ciclo trachitico-fonolitico. Cava Sant'Antonio di Rionero in Vulture.
- Camp. 15 - Tufo pozzolanico del ciclo tefritico-foiditico. Cava Sant'Antonio di Rionero in Vulture.
- Camp. 16 - Sabbia grigio-scuro presente in livelli nel tufo pozzolanico del ciclo tefritico-foiditico. Cava S. Antonio di Rionero in Vulture.
- Camp. 17 - Tufo scuro del ciclo tefritico-foiditico. Sulla strada Rapolla-Melfi.
- Camp. 18 - Sabbia fluviale. Foce del fiume Ofanto, presso Margherita di Savoia. Questo materiale, secondo L. QUARATESI-D'ACHIARDI (1966), è da attribuirsi principalmente al disfacimento di tufi e rocce ignee del Vulture.

La magnetite è presente in tutti i prodotti del Vulture, siano essi lave o piroclastiti. Nelle prime si trova localizzata, in quantità piut-

tosto modeste, quasi esclusivamente nella massa di fondo, insieme con ilmenite, rutilo, apatite, titanite ed ematite. Nei prodotti piroclastici forma invece granuli isolati ed è forse relativamente più abbondante.

La separazione dalle lave è stata ottenuta frantumando in umido il campione di roccia e sfruttando poi la suscettività magnetica e l'elevato peso specifico del minerale. La purificazione è stata eseguita per ulteriore frantumazione delle frazioni separate, selezione manuale dei granuli al microscopio binoculare ed ulteriore controllo ai raggi X. I diffrattogrammi ottenuti hanno mostrato esclusivamente i riflessi della magnetite; solo nei diffrattogrammi della magnetite separata dalla fonolite, malgrado i ripetuti tentativi di purificazione, è comparso sempre anche il riflesso più forte della ematite.

Per le piroclastiti e per la sabbia è stata impiegata la stessa tecnica di separazione e purificazione, facilitata peraltro dalla maggior friabilità delle piroclastiti, dalla natura di materiale sciolto della sabbia e, in entrambi i casi, dalla granulometria leggermente superiore.

TABELLA 1. — *Percentuali in peso di magnetite presente nei campioni esaminati.*

Campioni	1	2	3	4	5-6	7	8	9
Magnetite %	1	3	4	4-5	5-6	4-5	4	5
Campioni	10	11	12	13	14-15	16	17	18
Magnetite %	5-6	4-5	5-6	6-7	6-7	10	4-5	30

A titolo puramente indicativo vengono riportate nella Tabella 1 le percentuali in peso di magnetite presente nei campioni esaminati. I dati vanno accettati con cautela perchè le percentuali, che tengono conto sia della magnetite purificata che di quella impura eliminata nelle diverse fasi della separazione, derivano anche da stime visuali al binoculare. Per la sabbia di Margherita di Savoia, l'alto contenuto di magnetite è in relazione al fatto che in fase di campionamento è stata operata già in posto una preventiva concentrazione.

Osservazioni al microscopio.

Tutti i granuli di magnetite estratti dalle lave presentavano, al microscopio binoculare, gli stessi caratteri esteriori: colore nero opaco, lucentezza semimetallica e dimensioni piuttosto ridotte (mediamente intorno a 50 micron). Niente può dirsi circa la morfologia degli originari cristalli, a causa della frantumazione spinta cui erano stati sottoposti i campioni per separare la magnetite. Anche le dimensioni dei granuli osservati apparivano essenzialmente condizionate da tale processo.

I granuli estratti dalle piroclastiti presentavano caratteristiche assai simili a quelle dei granuli lavici. Tuttavia, poichè la maggior friabilità e la granulometria più grossolana del materiale di partenza aveva consentito una frantumazione meno spinta rispetto alle lave, questi granuli presentavano dimensioni più variabili e mediamente più sviluppate (da 50 a 150 micron). Per qualcuno di essi era ancora riconoscibile l'originario habitus ottaedrico, oppure rombododecaedrico, ovvero dato dalla combinazione di entrambe le forme; è stato anche individuato qualche geminato secondo $\{111\}$.

I granuli separati dalla sabbia si presentavano tutti arrotondati, di colore nero, con lucentezza semimetallica e dimensioni comparabili a quelle dei granuli estratti dalle piroclastiti; qualcuno conservava un accenno all'habitus ottaedrico oppure rombododecaedrico. Per caratteristiche esterne generali, e pur tenendo conto degli effetti dovuti alla macinazione (ovviamente non eseguita per la sabbia), questi granuli sembravano più simili a quelli delle piroclastiti che non delle lave.

Al microscopio in luce riflessa tutti i campioni di magnetite delle lave, ad eccezione del n. 3 ricavato dalla fonolite, mostravano le stesse caratteristiche. Le sezioni lucide apparivano completamente costituite da granuli omogenei tipicamente riferibili a magnetite titanifera, con basso potere riflettente e colore di riflessione rosa-brunastro. Alcuni granuli presentavano tuttavia localmente una caratteristica microtessitura a grata (« *trellis microtexture* ») dovuta ad essoluzioni di finissime lamelle di ilmenite disposte, parallelamente ad $\{111\}$ della magnetite, a formare una fitta e delicata rete a maglie pressoché regolari. Talora, lungo i bordi delle maglie, si poteva osservare una incipiente martitizzazione sotto forma di fini lamelle di ematite anch'esse disposte, per sostituzione in pseudomorfo, parallelamente ai piani $\{111\}$ della magnetite.

Le sezioni lucide del camp. 3 apparivano invece costituite da due varietà di magnetite, una titanifera di colore rosa-brunastro, l'altra intensamente martitizzata e ben distinguibile per la tessitura e per un più elevato potere riflettente. La prima offriva caratteristiche del tutto simili a quelle dei granuli degli altri campioni lavici; la seconda appariva invece costituita sia da granuli così martitizzati da obliterare quasi ogni relitto della originaria magnetite, sia da altri solo parzialmente trasformati in ematite, rappresentata da larghe lamelle planari irregolarmente dipartentisi dai margini oppure dalle fratture della magnetite.

A differenza di quanto osservato per le lave, i granuli delle piroclastiti apparivano sempre omogenei e costituiti da magnetite titanifera; in nessuna delle sezioni osservate sono state notate essoluzioni di ilmenite o processi di martitizzazione.

La magnetite della sabbia, infine, risultava costituita prevalentemente da granuli omogenei di magnetite titanifera e, molto subordinatamente, da granuli con essoluzioni di ilmenite bordata da martite, simili a quelle osservate per la magnetite delle lave. Qui però il fenomeno della martitizzazione appariva di regola più spinto, talvolta fino alla formazione di lamelle ematitiche appiattite.

Nell'ambito delle vulcaniti esiste dunque un carattere distintivo fra magnetite delle lave e delle piroclastiti. Infatti per queste ultime si osservano esclusivamente granuli omogenei, mentre tutte le lave contengono anche, se pure in quantità molto ridotte, granuli con essoluzioni di ilmenite e/o con incipiente martitizzazione.

Quest'ultimo fenomeno si osserva anche nei granuli di magnetite della sabbia fluviale ove, rispetto a quanto si verifica per le lave, interessa un numero assai inferiore di granuli, però in maniera più marcata. Un andamento ed una intensità peculiare assume questo fenomeno nei granuli separati dalla fonolite.

Determinazione della costante reticolare.

Questa determinazione è stata eseguita utilizzando un diffrattometro per polveri Philips con radiazione $\text{CuK}\alpha$ filtrata su Ni ed eliminazione (mediante analizzatore di impulsi) della radiazione di fluorescenza del Fe. Si è utilizzata la tecnica della scansione automatica, ad intervalli di $0,01^\circ$ in 2θ , per un tempo di conteggio di 40 sec. Sono stati impiegati NaF e Si elementare quali standard interni.

Nella Tabella 2 è stato riportato il valore della costante a_0 per ciascun campione di magnetite, ottenuto mediando aritmeticamente rispetto a tutti i riflessi (da 10 a 20) apparsi in ciascun diffrattogramma.

Le magnetiti delle piroclastiti hanno una costante reticolare simile fra loro e simile a quella della magnetite della sabbia fluviale ($\approx 8,39 \text{ \AA}$). Più dispersi (da 8,353 a 8,431 \AA) risultano invece i valori relativi alle magnetiti delle lave.

TABELLA 2. — *Parametro della cella e densità misurata e calcolata.*

Campioni		$a_0(\text{\AA})$	$D_{\text{mis.}}$	$D_{\text{calc.}}$
Lave	Camp. 1	$8,403 \pm 0,002$	5,112	5,114
	Camp. 2	$8,418 \pm 0,004$	5,044	5,044
	Camp. 3	$8,391 \pm 0,005$	5,098	5,078
	Camp. 4	$8,410 \pm 0,005$	5,107	5,099
	Camp. 5	$8,370 \pm 0,006$	5,161	5,146
	Camp. 6	$8,369 \pm 0,002$	5,156	5,145
	Camp. 7	$8,376 \pm 0,003$	5,096	5,102
	Camp. 8	$8,388 \pm 0,004$	5,153	5,148
	Camp. 9	$8,353 \pm 0,002$	5,201	5,196
	Camp. 10	$8,353 \pm 0,002$	5,135	5,137
	Camp. 11	$8,431 \pm 0,005$	5,052	5,050
	Camp. 12	$8,421 \pm 0,004$	5,053	5,065
	Camp. 13	$8,371 \pm 0,006$	5,145	5,142
Piroclastiti	Camp. 14	$8,392 \pm 0,006$	5,085	5,082
	Camp. 15	$8,385 \pm 0,003$	5,136	5,127
	Camp. 16	$8,392 \pm 0,003$	5,095	5,102
	Camp. 17	$8,389 \pm 0,002$	5,080	5,091
Sabbia	Camp. 18	$8,387 \pm 0,003$	5,112	5,114

Nella stessa Tabella 2 sono state riportate, sempre per ciascuno dei campioni esaminati, i valori delle densità, calcolate e misurate con il metodo del pnenometro.

I valori indicano una certa variabilità fra un campione e l'altro, mantenendosi tuttavia entro un intervallo abbastanza ristretto.

Il buon accordo fra i valori calcolati e quelli sperimentali indica la coerenza delle determinazioni diffrattometriche con i dati chimici che saranno esposti in seguito.

TABELLA 3. — Risultati analisi chimica, numero di cationi per 32 ossigeni e percento dei rapporti molari.

	LAVE									
	Camp. 1	Camp. 2	Camp. 3	Camp. 4	Camp. 5	Camp. 6	Camp. 7	Camp. 8	Camp. 9	
Al ₂ O ₃	0,28	0,82	0,72	0,12	0,56	0,48	0,64	0,32	0,62	
Fe ₂ O ₃	66,04	59,01	72,94	58,18	64,97	65,07	59,00	64,33	62,60	
TiO ₂	4,81	6,27	4,29	8,09	4,21	4,52	8,99	8,48	5,94	
MgO	0,59	1,28	1,63	0,50	1,39	1,53	1,63	0,29	0,60	
FeO	26,75	29,16	17,83	31,54	28,02	28,34	29,06	25,26	28,72	
MnO	1,02	3,22	2,68	1,01	0,68	0,59	0,49	1,24	0,98	
	99,49	99,76	100,09	99,44	99,83	100,53	99,81	99,92	99,46	
Al	0,101	0,287	0,247	0,040	0,200	0,166	0,223	0,112	0,220	
Fe ⁺³	14,946	16,13	13,335	15,04	16,001	17,19	13,210	15,09	14,657	15,81
Ti	1,086	1,417	0,941	1,837	0,948	1,012	1,995	1,878	1,342	
Mg	0,267	0,572	0,706	0,223	0,622	0,683	0,715	0,124	0,267	
Fe ⁺²	6,727	7,25	7,325	8,72	4,348	5,72	7,959	8,44	7,026	7,82
Mn	0,260	0,818	0,664	0,257	0,173	0,150	0,122	0,310	0,249	
	23,38	23,76	22,91	23,53	23,63	23,63	23,33	22,91	23,45	
RO	45,72	51,44	38,67	49,95	48,28	48,46	48,07	42,35	47,56	
R ₂ O ₃	47,43	40,21	54,97	39,20	45,87	45,33	39,96	45,70	44,19	
TO ₂	6,85	8,35	6,36	10,85	5,85	6,21	11,97	11,95	8,25	

(segue Tab. 3)

	LAVE				PIROCLASTITI				SABBIA
	Camp. 10	Camp. 11	Camp. 12	Camp. 13	Camp. 14	Camp. 15	Camp. 16	Camp. 17	Camp. 18
Al ₂ O ₃	0,68	0,40	0,48	0,76	0,19	0,91	0,33	0,65	0,38
Fe ₂ O ₃	62,64	53,53	61,95	60,77	63,53	62,68	60,94	63,91	61,89
TiO ₂	6,31	9,40	8,65	5,82	6,96	3,56	7,23	6,84	3,96
MgO	2,28	0,46	0,59	1,14	1,89	1,21	1,47	1,58	1,65
FeO	28,01	34,90	25,40	29,85	27,51	30,08	29,05	26,09	31,20
MnO	0,90	1,80	2,41	1,28	0,60	0,86	0,64	0,78	0,85
	100,82	100,49	99,48	99,62	100,68	99,30	99,66	99,85	99,93
Al	0,235	0,141	0,166	0,267	0,065	0,324	0,113	0,223	0,135
Fe ⁺³	13,839 15,47	12,086 14,35	13,820 15,92	13,743 15,33	14,049 15,65	14,278 15,41	13,676 15,41	14,190 15,93	14,093 15,13
Ti	1,392	2,122	0,264	1,317	1,538	0,809	1,620	1,518	0,900
Mg	1,000	0,207	0,264	0,513	0,828	0,546	0,656	0,693	0,747
Fe ⁺²	6,877 8,10	8,758 9,42	6,296 7,17	7,502 8,34	6,760 7,74	7,614 8,38	7,246 8,07	6,437 7,32	7,895 8,86
Mn	0,224	0,456	0,606	0,325	0,148	0,222	0,163	0,193	0,218
	23,57	23,77	23,09	23,67	23,39	23,79	23,48	23,25	23,99
RO	49,00	53,36	44,53	50,06	47,37	50,82	48,62	45,43	52,49
R ₂ O ₃	42,58	34,63	43,49	42,05	43,21	44,27	41,61	44,91	42,17
TO ₂	8,42	12,01	11,98	7,89	9,42	4,91	9,77	9,46	5,34

RO rappresenta la somma dei rapporti molari di MgO, FeO ed MnO; R₂O₃ quella dei rapporti molari di Al₂O₃ + Fe₂O₃; TO₂ il rapporto molare di TiO₂; ne consegue che: RO + R₂O₃ + TO₂ = 100.

Analisi chimica.

L'analisi chimica, eseguita su ciascuno dei 18 campioni, è stata preceduta da un esame qualitativo per fluorescenza X. In tutti i campioni gli elementi contenuti in quantità ponderabili sono rappresentati da Fe, Ti, Mn, Mg, Al. La loro determinazione è stata eseguita con metodi ponderali (Fe^{III}), volumetrici (Fe^{II} ed Mg) e spettrofotometrici (Ti, Mn ed Al).

I risultati delle analisi chimiche, riportati nella Tabella 3 unitamente ai rapporti atomici, consentono le seguenti osservazioni:

1. In tutte le magnetiti esaminate compare un contenuto non trascurabile di TiO_2 (da 3,96 a 9,40%) che conferma la loro appartenenza alla famiglia delle magnetiti titanifere.
2. Anche prescindendo dal camp. 3, il cui contenuto di Fe_2O_3 è legato alla presenza di martite, quasi sempre si osserva un contenuto di Fe_2O_3 più elevato in relazione a quello di FeO. Questo risultato, che non può trovare giustificazione nell'appena incipiente martitizzazione di pochi granuli dei campioni lavici, permette di ipotizzare una ossidazione, sia pur limitata, del Fe^{II} strutturalmente pertinente alla magnetite.
3. Di conseguenza, in tutti i campioni non viene mai soddisfatto il rapporto stechiometrico metallo/ossigeno: la somma dei cationi, calcolata in base a 32 ossigeni, risulta infatti sempre inferiore a 24.
4. Tutte le magnetiti esaminate, tranne ovviamente quella del camp. 3, non mostrano differenze di rilievo relativamente ai contenuti dei vari ossidi, sia nell'ambito di uno stesso gruppo (lave ovvero piroclastiti) sia passando da un gruppo all'altro. Questo vale sia per gli ossidi degli elementi principali, sia per quelli degli elementi subordinati.
5. Tra questi ultimi, Al ed Mg (il primo sostituito di Fe^{III} e il secondo di Fe^{II}) si trovano in quantità modeste, mentre Mn (considerato sostituito di Fe^{II}) può raggiungere il valore max. di 3,22%.

In realtà gli elementi subordinati sono relativamente più dispersi di quelli principali. La loro presenza è infatti influenzata da diversi fattori, come composizione del magma, paragenesi dei minerali, variazioni della temperatura e della pressione nel corso della solidificazione, natura ed entità dei possibili fenomeni secondari.

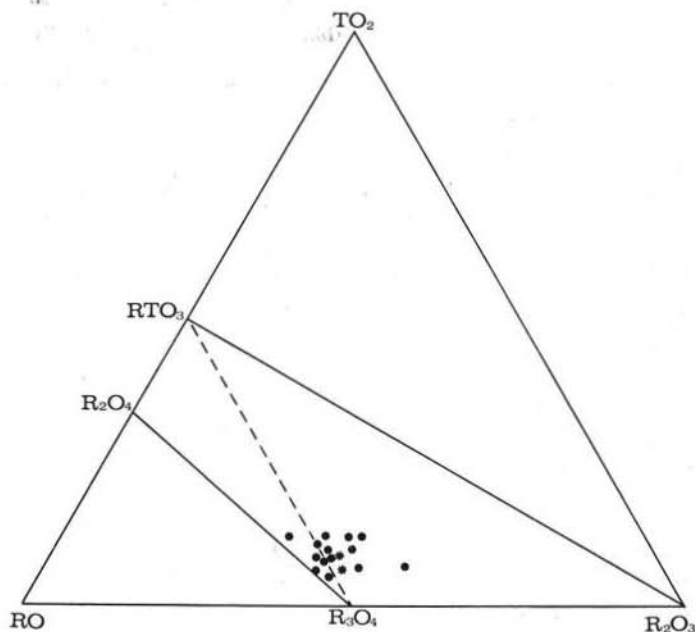


Fig. 1. — Diagramma ternario $\text{TO}_2\text{-R}_2\text{O}_3\text{-RO}$. $\text{TO}_2 = \%$ in moli di TiO_2 ; $\text{R}_2\text{O}_3 = \%$ in moli di $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$; $\text{RO} = \%$ in moli di $(\text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO})$; $\text{TO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO} = 100\%$ in moli.

L'asterisco indica la sovrapposizione di due campioni.

I risultati delle analisi chimiche, calcolati in termini di RO (somma dei rapporti molari di MgO, FeO ed MnO), di R_2O_3 (somma dei rapporti molari di Al_2O_3 ed Fe_2O_3) ed infine di TO_2 (rapporto molare di TiO_2) ed espressi come moli per cento (Tabella 3), sono stati rappresentati nel diagramma di fig. 1. Nella Tabella 4 gli stessi risultati sono stati ricalcolati in moli per cento di Fe_3O_4 , Fe_2TiO_4 , FeTiO_3 ed Fe_2O_3 (secondo A. F. BUDDINGTON e D. H. LINDSLEY, 1964).

Nel diagramma di fig. 1 si vede chiaramente che i campioni esaminati, ad eccezione del camp. 3, si trovano addensati in una zona abbastanza ristretta, localizzata nelle immediate adiacenze del punto

TABELLA 4. — *Composizione delle magnetiti esaminate in termini di Fe_3O_4 , Fe_2TiO_4 , $FeTiO_3$ ed Fe_2O_3 in moli per cento (schema di calcolo secondo A. F. BUDDINGTON e D. H. LINDSLEY, 1964).*

Percentuali in peso di TiO_2 e corrispondenti equivalenti di Fe_2TiO_4 in moli %.

Campioni	% in peso TiO_2	Equivalente Fe_2TiO_4	Moli %			
			Fe_3O_4	Fe_2TiO_4	$FeTiO_3$	Fe_2O_3
Camp. 1	4,81	14	77	/	13	10
Camp. 2	6,27	18	83	4	13	/
Camp. 3	4,29	12	60	/	10	30
Camp. 4	8,09	23	78	/	21	1
Camp. 5	4,21	12	85	/	10	5
Camp. 6	4,52	13	84	/	11	5
Camp. 7	8,99	26	71	/	24	5
Camp. 8	8,48	24	59	/	24	17
Camp. 9	5,94	17	78	/	16	6
Camp. 10	6,31	18	80	/	16	4
Camp. 11	9,40	27	70	19	11	/
Camp. 12	8,65	25	63	/	24	13
Camp. 13	5,82	17	84	/	15	1
Camp. 14	6,96	20	75	/	18	7
Camp. 15	3,56	10	91	2	7	/
Camp. 16	7,23	21	77	/	19	4
Camp. 17	6,84	20	71	/	18	11
Camp. 18	3,96	11	87	12	1	/

rappresentativo della magnetite: la composizione non presenta infatti forti variazioni passando da un campione all'altro. Dai dati della Tabella 4 e dallo stesso diagramma si nota pure che in molti casi è pre-

sente un certo eccesso di Fe_2O_3 , giustificabile, come già detto, in base alla parziale ossidazione del Fe^{II} pertinente alla struttura magnetitica.

Il camp. 3, per il quale si ha invece una sensibile martitizzazione, si differenzia dagli altri per posizione nel diagramma e per contenuto molare di Fe_2O_3 .

TABELLA 5. — *Elementi in tracce.*

Campioni		Elementi				
Lave	Camp. 1	Cr	Ca	Zn	Cu	/
	Camp. 2	Cr	Ca	Zn	/	Ni
	Camp. 3	Cr	Ca	Zn	/	/
	Camp. 4	Cr	Ca	Zn	Cu	Ni
	Camp. 5	Cr	Ca	Zn	/	Ni
	Camp. 6	Cr	Ca	Zn	/	Ni
	Camp. 7	Cr	Ca	/	Cu	/
	Camp. 8	Cr	Ca	Zn	/	/
	Camp. 9	Cr	Ca	Zn	/	Ni
	Camp. 10	Cr	Ca	Zn	/	/
	Camp. 11	Cr	Ca	Zn	Cu	Ni
	Camp. 12	Cr	Ca	Zn	/	/
	Camp. 13	Cr	Ca	Zn	/	Ni
Piroclastiti	Camp. 14	Cr	Ca	Zn	Cu	/
	Camp. 15	Cr	Ca	Zn	Cu	Ni
	Camp. 16	Cr	Ca	Zn	/	/
	Camp. 17	Cr	Ca	Zn	/	/
Sabbia	Camp. 18	Cr	Ca	/	Cu	Ni

Oltre gli elementi dosati per via chimica, è stato possibile riscontrare, per fluorescenza X, anche tracce di Cr, Ca, Zn, Cu e Ni (Tabella 5) che, per quanto ci consta, rappresentano comuni costituenti di magnetiti naturali.

Alcune considerazioni sulla cristallochimica delle magnetiti titanifere esaminate.

E' noto come, allo stato attuale delle nostre conoscenze, sia impossibile rappresentare le magnetiti titanifere con una formula cristallochimica ben definita. Infatti, oltre a vari problemi collaterali (posizioni occupate da certi elementi subordinati o in tracce, tipo e distribuzione delle lacune, ecc.) non è ancora chiarito se la presenza del Ti nella magnetite sia dovuta alla ipotetica serie isomorfa $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ oppure a quella, altrettanto ipotetica, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeTiO}_3$ (R. CHE-

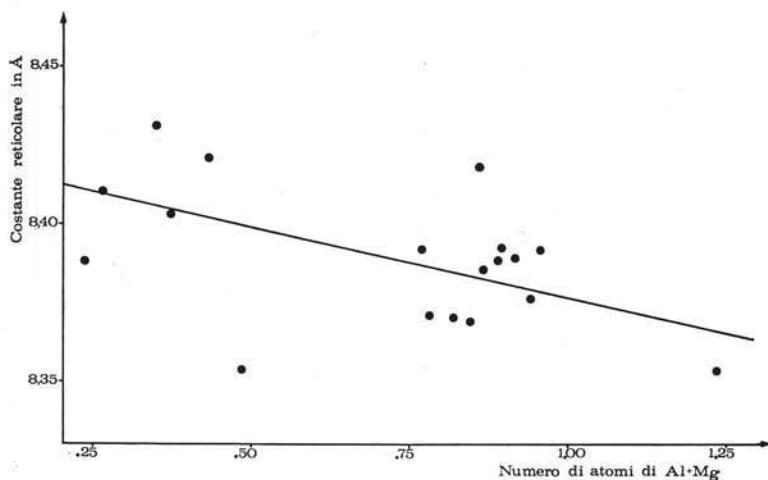


Fig. 2. — Correlazione fra lato della cella a_0 e numero di atomi Al + Mg contenuti nella cella. La retta tracciata è quella dei minimi quadrati.

$$r = -0,581 \text{ (probabilità } \approx 1\%); y = 8,421 - 0,045 x.$$

VALLIER, J. BOLFA e S. MATHIEU, 1955; E. Z. BASTA, 1959 e 1960; P. RAMDOHR, 1969), dove con FeTiO_3 si deve intendere la fase gamma, monometrica con struttura difettiva tipo spinello, di tale composto. Le due serie, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeTiO}_3$, sono ambedue possibili e già preparate sinteticamente da R. CHEVALLIER e F. GIRARD (1950).

I risultati conseguiti sembrano indicare per le magnetiti del Vulturne più una composizione corrispondente alla serie $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeTiO}_3$ che

non a quella $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$. Se ciò rifletta la situazione originaria, all'atto della cristallizzazione di questi ossidi, ovvero debba attribuirsi ad una successiva ossidazione, con espulsione di parte dei cationi, è problema che esula dai limiti di questa ricerca. Si fa rilevare però che i punti rappresentativi appaiono dispersi sia a destra che a sinistra del giunto $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_3$, a testimonianza che le condizioni originarie di cristallizzazione, ovvero i processi ossidativi susseguenti, dovevano essere non rigorosamente uguali per tutti i campioni. I contenuti di Fe_2O_3 di cui alla Tabella 4 (e che, come visto, non trovano giustificazione nell'incipiente martitizzazione) indicano evidentemente una ossidazione ancor più spinta di quella necessaria per trasformare Fe_2TiO_4 in FeTiO_3 .

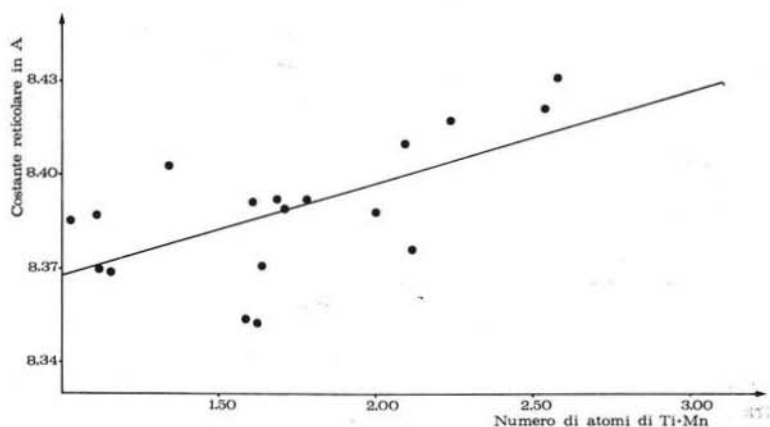


Fig. 3. — Correlazione fra lato della cella a_0 e numero di atomi Ti + Mn contenuti nella cella. La retta tracciata è quella dei minimi quadrati.

$$r = 0,667 \text{ (probabilità } \approx 0,1\%); y = 8,339 + 0,028 x.$$

Il fatto che le composizioni possono venire espresse in termini di Fe_3O_4 (componente principale) e di FeTiO_3 , accompagnati di regola da Fe_2O_3 , od occasionalmente da Fe_2TiO_4 , consente di considerare solo un limitato numero di campioni come titanomagnetiti (nell'accezione proposta da A. F. BUDDINGTON, J. FAHEY e A. VLISIDIS, 1963). La maggioranza deve riguardarsi piuttosto come pertinente alle titanomaghemiti.

Le costanti reticolari si mantengono intorno a 8,39 Å per le magnetiti da piroclastiti e da alluvioni fluviali, ma risultano oscillanti fra 8,35 e 8,43 Å per quelle provenienti da lave. Questi ultimi materiali presentano quindi dimensioni della cella elementare a volte superiori, a volte inferiori, rispetto a quella di Fe_3O_4 stechiometrico: $8,3963 \pm 0,0005$ Å secondo E. Z. BASTA (1957), ed un confronto fra i valori determinati per a_0 ed i dati chimici consente di individuare alcune regolarità cristallografiche degne di nota.

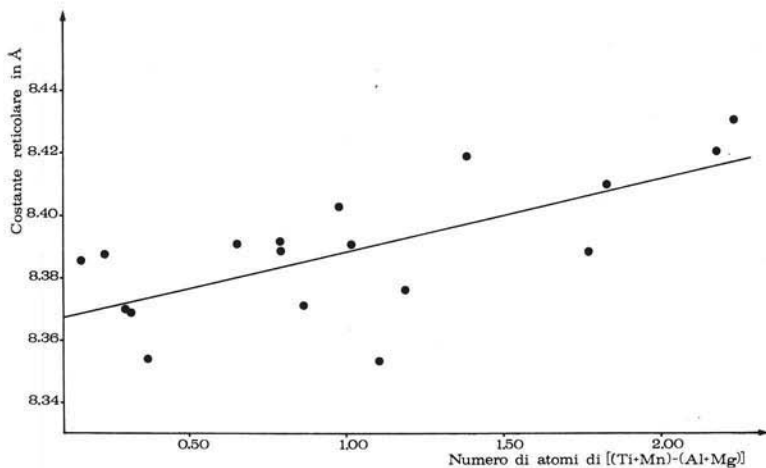


Fig. 4. — Correlazione fra lato della cella a_0 e differenza [(Ti + Mn) — (Al + Mg)] relativa al numero di atomi contenuti nella cella. La retta tracciata è quella dei minimi quadrati.

$$r = 0,711 \text{ (probabilità } < 0,1\%); y = 8,366 + 0,023 x.$$

Tutte le magnetiti studiate contengono Mg ed Al come sostituenti di Fe^{II} ed Fe^{III} rispettivamente. La loro presenza determina una contrazione della cella (G. BOCCHI, M. CARAPEZZA e M. LEONE, 1968): ed infatti, dai dati ottenuti, risulta sussistere una correlazione negativa, con probabilità di 1% di andare errati, fra valori di a_0 e numero di atomi Al + Mg contenuti nella cella (fig. 2 e Tabella 6).

Un ruolo opposto giocano invece Ti e Mn, anch'essi presenti quali sostituenti di Fe^{III} ed Fe^{II} rispettivamente. In effetti, si può evidenziare una correlazione positiva, con probabilità di 0,1% di andare errati, fra valori di a_0 e numero di atomi di Ti + Mn (fig. 3 e Tabella 6). Conseguenza da tali fatti lo stabilirsi di una correlazione posi-

tiva assai più stringente fra i valori di a_0 e le differenze $[(\text{Ti} + \text{Mn}) - (\text{Al} + \text{Mg})]$ riferite al numero di atomi contenuti in una cella (fig. 4 e Tabella 6): il relativo coefficiente di correlazione indica una probabilità inferiore a 0,1%.

TABELLA 6. — *Costanti reticolari, somma di Al + Mg in atomi, somma di Ti + Mn in atomi e differenza $[(\text{Ti} + \text{Mn}) - (\text{Al} + \text{Mg})]$ in atomi.*

Il numero di atomi si riferisce a 32 ossigeno.

	Campioni	a_0 in Å	Al + Mg	Ti + Mn	$[(\text{Ti} + \text{Mn}) - (\text{Al} + \text{Mg})]$
Lave	Camp. 1	8,403	0,368	1,346	0,978
	Camp. 2	8,418	0,859	2,235	1,376
	Camp. 3	8,391	0,953	1,605	0,652
	Camp. 4	8,410	0,263	2,094	1,831
	Camp. 5	8,370	0,822	1,121	0,899
	Camp. 6	8,369	0,849	1,162	0,313
	Camp. 7	8,376	0,938	2,117	1,179
	Camp. 8	8,388	0,236	2,000	1,764
	Camp. 9	8,353	0,487	1,591	1,104
	Camp. 10	8,353	1,235	1,616	0,381
	Camp. 11	8,431	0,348	2,578	2,230
	Camp. 12	8,421	0,430	2,537	2,107
	Camp. 13	8,371	0,780	1,642	0,862
Piroclastiti	Camp. 14	8,392	0,893	1,686	0,793
	Camp. 15	8,385	0,870	1,031	0,161
	Camp. 16	8,392	0,769	1,783	1,014
	Camp. 17	8,389	0,916	1,712	0,796
Sabbia	Camp. 18	8,387	0,882	1,118	0,236

Se, in prima approssimazione, eseguiamo una interpolazione lineare fra il valore di a_0 proprio di Fe_3O_4 stechiometrico, e quelli di Fe_2TiO_4 , MnFe_2O_4 , MgFe_2O_4 ed FeAl_2O_4 (W. A. DEER, R. A. HOWIE e J. ZUSSMAN, 1962), è facile calcolare che, a parità di atomi sostituiti, la diminuzione di a_0 causata da Al (e molto subordinatamente da Mg) dovrebbe all'incirca bilanciare l'aumento dovuto a Ti ed Mn.

Ma nelle magnetiti del Vulture quest'ultimi due elementi predominano largamente sui primi, così che sarebbero da attendersi valori di a_0 sempre superiori a quello della magnetite stechiometrica.

E' stato notato che le magnetiti del Vulture presentano lacune nelle posizioni cationiche (somma di atomi inferiore a 24). Anche tale fatto può determinare variazioni nei valori di a_0 , provocandone una diminuzione ovvero un aumento a seconda che le lacune siano principalmente di tipo ottaedrico o rispettivamente tetraedrico (G. KULLERUD, G. DONNAY e J. D. H. DONNAY, 1969; G. BOCCHI, M. CARAPEZZA e M. LEONE, 1968). Una spiegazione alla variabilità qui riscontrata per le costanti reticolari può aversi ritenendo che nelle magnetiti studiate il tipo prevalente di lacune possa variare a seconda dei campioni.

Nei campioni 5-6-7-9-10-13, in cui il valore di a_0 varia da 8,353 ad 8,376 Å, parrebbe giustificato ammettere che le lacune siano preferenzialmente in posizione ottaedrica.

Nei campioni 1-2-4-11-12, in cui a_0 varia da 8,403 a 8,431 Å, l'ammontare delle lacune ottaedriche non dovrebbe essere tale da compensare l'aumento di a_0 riferibile alla presenza di Ti e Mn, ed in alcuni casi potrebbe addirittura aversi un predominio di lacune in posizione tetraedrica.

Nei restanti campioni infine, con $a_0 \approx 8,39$, bisogna ritenere che la maggior parte delle lacune siano di tipo ottaedrico.

Considerazioni sulle condizioni di T- f_{O_2} durante la formazione delle titanomagnetiti del Vulture.

E' noto che la composizione chimica di una magnetite titanifera può dare, quando si conosca anche la composizione chimica della ilmenite con essa in paragenesi, indicazioni sulla temperatura e fugacità di ossigeno che si stabiliscono all'atto della sua formazione e, di conseguenza, sulla T- f_{O_2} di solidificazione delle rocce che la contengono. A tale scopo si fa riferimento al « geotermometro » proposto da A. F. BUDDINGTON e D. H. LINDSLEY (1964), per il quale si utilizzano il contenuto molare di TiO_2 (espresso come Fe_2TiO_4) della magnetite e quello di Fe_2O_3 della ilmenite.

Sarebbe stato perciò molto interessante, per avere delle indicazioni al riguardo, poter disporre di dati analitici relativi alla composizione chimica della ilmenite presente nelle rocce del Vulture da cui

è stata separata la magnetite. Purtroppo l'ilmenite vi si trova sempre sotto forma di fini granulazioni e in concentrazioni piuttosto limitate, ed è stato quindi impossibile separarla in quantità sufficienti per l'analisi ed al necessario grado di purezza.

Comunque, facendo riferimento ai risultati conseguiti per la magnetite, si possono ricavare alcune indicazioni sulle condizioni di T - f_{O_2} di solidificazione.

Per la magnetite delle lave, si è notato che in tutti i campioni alcuni granuli sono interessati da limitate esclusioni di ilmenite. Poiché si ritiene che tali smistamenti possano avvenire solo fra 890 e 400°C (A. F. BUDDINGTON e D. H. LINDSLEY, 1964; P. RAMDOHR, 1969), si può arguire che entro tale intervallo debba essere compresa la temperatura di formazione.

Il prodursi di smistamenti allo stato solido, per quanto poco si sappia sulla cinetica di tali processi per gli ossidi di ferro naturali, sembra infatti un fenomeno tale da richiedere una velocità di raffreddamento piuttosto bassa. E' plausibile pertanto che le pur limitate esclusioni ilmenitiche siano avvenute, se non in condizioni pre-effusive, almeno prima che la frammentazione delle colate avesse potuto provocare una rapida dispersione del loro contenuto termico: in condizioni quindi abbastanza prossime a quelle di solidificazione.

Una migliore specificazione della temperatura e alcuni dati sulla f_{O_2} si possono ottenere facendo riferimento al geotermometro di A. F. BUDDINGTON e D. H. LINDSLEY (1964). Infatti, a valori di Fe_2TiO_4 equiv. compresi fra 15 e 25% in moli, limiti entro i quali cade la maggioranza di quelli calcolati per le magnetiti laviche, corrisponde una temperatura compresa fra 600 e 750°C ed una f_{O_2} tra 15 e 20 atm., in relazione ad una ipotetica ilmenite associata, ed avente un contenuto molare di Fe_2O_3 compreso fra 5 e 15%. Entro questo intervallo del contenuto molare di Fe_2O_3 cadono quasi tutte le ilmeniti la cui analisi è riportata in letteratura (T. GJELSVIK, 1957; A. F. BUDDINGTON e D. H. LINDSLEY, 1964; G. F. LISTER, 1966; A. T. ANDERSON, 1968; J. C. DUCHESNE, 1972; E. GASPARRINI e A. J. NALDRETT, 1972).

Ad un intervallo più specifico di f_{O_2} si perviene poi utilizzando la relazione fornita da H. C. DASGUPTA (1970):

$$-\log_{10} f_{O_2}(\text{atm}) = 30,65 - 0,02 T(^{\circ}\text{C}).$$

Da questa relazione, ricavata da una popolazione abbastanza numerosa di magnetiti titanifere contenute in rocce a composizione ab-

bastanza variabile e di diversa origine, e che secondo lo stesso Autore trova la sua massima rispondenza per temperature relativamente basse, si ricava, per l'intervallo 600-750°C, una f_{O_2} compresa fra 16 e 19 atm.

Nel caso delle magnetiti piroclastiche, il fatto che esse siano esenti da essoluzioni fa ritenere che la loro temperatura di formazione sia superiore, per quanto sopraddetto e nel senso prima specificato, a 890°C. Secondo A. F. BUDDINGTON e D. H. LINDSLEY (1964) a questa temperatura corrisponde, per una percentuale in moli fra 10 e 20 di Fe_2TiO_4 (cfr. Tabella 4), una f_{O_2} sicuramente inferiore a 12 atm, indipendentemente dalla composizione molare della ilmenite associata.

In definitiva quindi si può ritenere che le magnetiti delle lave si siano formate ad una temperatura compresa fra 600 e 750°C e ad una f_{O_2} fra 16 e 19 atm, mentre quelle delle piroclastiti ad una temperatura superiore a 890°C e ad una f_{O_2} inferiore a 12 atm.

Si deve ritenere altresì che nel caso delle lave, durante o immediatamente dopo la loro messa in posto, siano avvenuti processi secondari di autometamorfismo a carattere idrotermale. La magnetite delle lave risulta infatti interessata da martitizzazione: nel caso della fonolite si giunge alla formazione di larghe lamine di ematite, che dai margini o dalle fratture dei granuli invadono la magnetite; mentre negli altri casi si osservano lamelle orientate di ematite che bordano le essoluzioni di ilmenite.

E' noto che la martite si forma per alterazione idrotermale ovvero, più limitatamente, per alterazione superficiale. Per il caso della fonolite non si hanno dubbi al riguardo: O. HIEKE MERLIN (1964) a proposito dell'analcime in perfetti individui ad habitus icositetraedrico, rinvenuto in queste lave, così conclude: « *E' da ritenere che questo minerale derivi da leucite per effetto di processi di trasformazione concomitanti alla messa in posto della massa lavica, attraverso reazioni di carattere autometamorfico. SERSALE (1959) ha dimostrato . . . che la trasformazione leucite-analcime non può attuarsi in condizioni di temperatura ordinaria, ma che invece sono necessarie condizioni idrotermali o pneumatolitiche* ».

Qualche perplessità può destare la martitizzazione che si osserva lungo le essoluzioni di ilmenite e per la quale, nella scelta dei due tipi di alterazione, non ci sentiremmo di escludere quella superficiale (« *weathering* »). Tale fenomeno appare infatti più accentuato nella magnetite della sabbia fluviale che, per la sua storia geologica, è ovviamente la più soggetta a questo tipo di alterazione.

Conclusioni.

Sono stati studiati, dal punto di vista mineralogico, 18 campioni di magnetite ricavati da vulcaniti del Vulture. Di questi, 13 campioni si riferiscono a prodotti lavici, 4 a prodotti piroclastici ed 1 ad una sabbia fluviale, sicuramente formata da prodotti di disfacimento di rocce del Vulture.

La magnetite delle lave è rappresentata da granuli per lo più omogenei, con caratteristiche ottiche tipiche delle magnetiti titanifere. Qualche granulo di magnetite lavica presenta essoluzioni di finissime lamelle ilmenitiche, disposte parallelamente a $\{111\}$ della magnetite a formare una delicata rete a maglie pressochè regolari, talvolta bordate da martite. Le magnetiti titanifere delle piroclastiti sono rappresentate invece solo da granuli privi di essoluzioni ed esenti da martitizzazione. Il camp. 3, ricavato dalla fonolite, si distingue da tutti gli altri perchè buona parte dei granuli risulta fortemente martitizzata. Questo campione all'analisi chimica ha mostrato pure più elevati contenuti di Fe_2O_3 , ma per tutto il resto non si differenzia dagli altri campioni anche per quanto riguarda il parametro della cella.

Il valore di a_0 si mantiene intorno a 8,39 Å per le magnetiti dei prodotti piroclastici, mentre varia da 8,35 a 8,43 Å per quelle dei prodotti lavici.

La variazione della costante reticolare nei vari campioni sembra dipendere da:

1. Presenza di ioni Mg e Al (in contenuti variabili da 0,29 a 2,28% e da 0,12 a 0,82% in peso come MgO e Al_2O_3 rispettivamente), che comporta una contrazione della cella.
2. Presenza di ioni Mn e Ti (in contenuti variabili da 0,49 a 3,22% e da 3,96 a 9,40% come MnO e TiO_2 rispettivamente), che comporta invece una dilatazione della cella.
3. Presenza di lacune reticolari, verosimilmente dovute ad una ossidazione di Fe^{II} , la cui posizione, tetraedrica o ottaedrica, comporta una dilatazione ovvero una contrazione della cella.

I risultati ottenuti permettono di affermare che le magnetiti del Vulture sono di regola delle titanomaghèmiti, verosimilmente per lo più keno-ottaedriche.

I campioni esaminati, tranne ovviamente il camp. 3, mostrano analogia di composizione chimica, sia nell'ambito delle lave che in quello delle piroclastiti.

Partendo dalle osservazioni ottiche, utilizzando i dati delle analisi chimiche e facendo riferimento al geotermometro di A. F. BUDINGTON e D. H. LINDSLEY (1964), è stato possibile ricavare a titolo indicativo le condizioni di T - f_{O_2} di formazione delle magnetiti esaminate. Nel caso delle magnetiti laviche si calcolano temperature comprese fra 600 e 750°C e f_{O_2} tra 16 e 19 atm; per quelle piroclastiche temperature superiori a 890°C ed f_{O_2} inferiori a 12 atm. Queste condizioni di T - f_{O_2} si riferiscono alla solidificazione in fase effusiva nel caso delle lave, ed alla fase pre-esplosiva nel caso delle piroclastiti.

Si hanno indizi per ritenere che durante il raffreddamento delle lave siano avvenuti dei processi secondari a carattere idrotermale che hanno provocato fenomeni di martitizzazione nelle magnetiti. Questo si è senz'altro verificato per le lave fonolitiche; per le altre lave non si esclude che la martitizzazione possa essere dovuta anche a fenomeni di alterazione superficiale.

I dati conseguiti fanno ritenere che la magnetite della sabbia di Margherita di Savoia (foce del fiume Ofanto) sia derivata essenzialmente dal disfacimento di prodotti piroclastici, date le maggiori analogie nei riguardi della magnetite contenuta in questi ultimi (caratteristiche morfologiche, composizione chimica, parametro della cella). Non si esclude però l'intervento di prodotti lavici, in quanto nella magnetite della sabbia si rinvenivano granuli con essoluzioni di ilmenite e con fenomeni di martitizzazione, esclusivi delle magnetiti laviche. Nel caso specifico, questa martitizzazione può essere dovuta essenzialmente ad alterazione superficiale.

Ringraziamenti.

Gli autori ringraziano i Dr. L. La Volpe e G. Piccarreta per l'aiuto fornito durante la campionatura, il Prof. P. Omenetto dell'Istituto di Mineralogia di Padova per la collaborazione in merito allo studio al microscopio ed infine il Prof. C. L. Garavelli, Direttore dell'Istituto di Mineralogia e Petrografia di Bari, per le discussioni e per la lettura critica del manoscritto.

BIBLIOGRAFIA

- ANDERSON A. T. (1968) - *Oxidation of the la Blache Lake titaniferous magnetite deposit, Quebec*. J. Geol., 76, 528-547.
- BASTA E. Z. (1957) - *Accurate determination of the cell dimensions of magnetite*. Mineral. Mag., 31, 431-442.
- BASTA E. Z. (1959) - *Some mineralogical relationships in the system Fe_2O_3 - Fe_2O_4 and the composition of titanomaghemite*. Econ. Geol., 54, 698-719.
- BASTA E. Z. (1960) - *Natural and synthetic titanomagnetites (the system Fe_2O_3 - Fe_2TiO_4 - $FeTiO_3$)*. Neues Jahrb. Miner., Abhandl., 94, 1017-1048.
- BOCCHI G., CARAPEZZA M. e LEONE M. (1968) - *Studio di alcune magnetiti naturali italiane*. Miner. et Petrogr. Acta 14, 39-70.
- BUDDINGTON A. F., FAHEY J. e VLISIDIS A. (1963) - *Degree of oxidation of Adirondack iron oxide and iron-titanium oxide minerals in relation to petrogeny*. J. Petrol., 4, 138-169.
- BUDDINGTON A. F. e LINDSLEY D. H. (1964) - *Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents*. J. Petrol., 5, 310-357.
- CHEVALLIER R. e GIRARD J. (1950) - *Synthèse de titanomagnétites*. Bull. Soc. Chim. France, 5, 17, 576-581.
- CHEVALLIER R., BOLFA J. e MATHIEU S. (1955) - *Titanomagnétites et ilménites ferromagnétiques*. Bull. Soc. Franç. Miner., 78, 307-346 e 365-399.
- D'ANGELO A. (1969) - *Ricerche sulle « calcareniti » pleistoceniche pugliesi e lucane: IV Studio chimico e mineralogico della magnetite*. Tesi di laurea. Ist. Mineral. e Petrograf. Univ. Bari.
- DASGUPTA H. C. (1970) - *Influence of temperature and oxygen fugacity on the fractionation of manganese between coexisting titaniferous magnetite and ilmenite*. J. Geol., 78, 243-249.
- DEER W. A., HOWIE R. A., ZUSSMAN J. (1962) - *Rock-forming Minerals*, Vol. V, Londra: Longmans.
- DELL'ANNA L. e DE MARCO A. (1968) - *Ricerche sulle « calcareniti » pleistoceniche pugliesi-lucane: II. Aggregati polimineralici nelle frazioni psammitiche*. Ist. Mineral. e Petrograf. Univ. Bari. Grafiche Rossi Editr., Bari.
- DI PIERRO M. (1969) - *Ricerche sulle « calcareniti » pleistoceniche pugliesi e lucane: III. Studio chimico e mineralogico dei granati*. Tesi di laurea. Ist. Mineral. e Petrograf. Univ. Bari.
- DUCHESNE J. C. (1972) - *Iron-titanium oxide minerals in the Bjerkrem-Sogndal Massif, South-western Norway*. J. Petrol., 13, 57-81.
- GASPARRINI E. e NALDRETT A. J. (1972) - *Magnetite and ilmenite in the Sudbury nickel irruptive*. Econ. Geol., 67, 605-621.
- GJELSVIK T. (1957) - *Geochemical and mineralogical investigations of titaniferous iron ores, West Coast of Norway*. Econ. Geol., 52, 480-498.
- HIEKE MERLIN O. (1961) - *Ricerche chimico-petrografiche su alcune vulcaniti del monte Vulture (Lucania)*. Acc. Naz. Lincei, Rend. Sci. Mat. Fis. Nat., 30, 767-775.

- HIEKE MERLIN O. (1964) - *Le vulcaniti del settore nord-orientale del monte Vulture (Lucania)*. Mem. Ist. Geol. Mineral. Univ. Padova, 24, 1-74.
- HIEKE MERLIN O. (1967) - *I prodotti vulcanici del monte Vulture (Lucania)*. Mem. Ist. Geol. Mineral. Univ. Padova, 26, 1-70.
- KULLERUD G., DONNAY G. e DONNAY J. D. H. (1969) - *Omission solid solution in magnetite: kenotetrahedral magnetite*. Zeits. Krist., 128, 1-17.
- LAPADULA G. (1969) - *Ricerche sulle « calcareniti » pleistoceniche pugliesi e lucane: V. Studio chimico e mineralogico della muscovite*. Tesina di laurea. Ist. Mineral. Petrograf. Bari.
- LA VOLPE L. e PICCARRETA G. (1971) - *Le piroclastiti del monte Vulture (Lucania). Nota 1: le « pozzolane » di Rionero e Barile*. Rend. Soc. Ital. Mineral. e Petrol., 27, 167-186.
- LA VOLPE L. e PICCARRETA G. (1972) - *Le ignimbriti del monte Vulture (Lucania)*. Rend. Soc. Ital. Mineral. e Petrol., 28, 191-214.
- LISTER G. F. (1966) - *The composition and origin of selected iron-titanium deposits*. Econ. Geol., 61, 275-310.
- QUARATESI D'ACHIARDI L. (1966) - *Analisi mineralogiche e granulometriche di sabbie della zona Monte Vulture-Margherita di Savoia*. Atti Soc. Toscana Sci. Nat., Ser. A, 73, 75-85.
- RAMDOHR P. (1969) - *The ore minerals and their intergrowths*. London: Pergamon Press.