

FRANCESCO BALENZANO, LUIGI DELL'ANNA,  
ANTONIO DE MARCO e MICHELE DI PIERRO \*

## LA MAGNETITE DELLE SABBIE DEL LITORALE IONICO DELLA LUCANIA \*\*

RIASSUNTO. — È stata studiata la magnetite contenuta nelle alluvioni dei fiumi Bradano, Basento, Cavone, Agri e Sinni, in Lucania. Per i primi tre fiumi il minerale costituisce granuli isolati (dimensioni lineari 0,1-0,3 mm), informi o con habitus (rombododecaedro con ottaedro) ancora riconoscibile. Nelle sabbie del Sinni la magnetite si trova invece in granuli assai più minuti contenuti entro frammenti di rocce verdi. Nel caso del fiume Agri, si osservano contemporaneamente le due situazioni.

Si tratta in ogni caso di titanomaghemiti in senso lato, ma sussistono evidenti differenze composizionali fra i due tipi di magnetite. Nel primo caso (granuli isolati)  $Fe_2O_3$  varia da 59,34 a 62,31 %, FeO da 28,65 a 31,45 % e  $TiO_2$  da 6,85 a 8,04 %; nel secondo  $Fe_2O_3$  varia da 68,47 a 71,25 %, FeO da 24,51 a 26,83 %,  $TiO_2$  da 1,86 a 3,66%. La magnetite da frammenti di rocce verdi è quindi più ossidata e più povera di  $TiO_2$ .

Non si osservano corrispondenti differenze nella costante reticolare  $a_0$  i cui valori oscillano fra 8,392 e 8,406 Å, con max. di frequenza intorno a 8,400 Å; mancano inoltre correlazioni fra valori di  $a_0$  e composizione chimica.

Uno studio comparativo ha posto in evidenza strette analogie fra la magnetite in granuli isolati e quella dei prodotti vulcanici del monte Vulture: si ipotizza perciò una sua provenienza da materiali sedimentari recenti alla cui formazione abbiano contribuito anche minerali provenienti da tale vulcano. La magnetite da frammenti di rocce verdi è invece del tutto simile a quella (per la prima volta adesso studiata) presente nelle rocce ofiolitiche affioranti nell'Appennino lucano.

ABSTRACT. — 12 samples of magnetite from fluvial sands collected near the mouths of the Bradano, Basento, Cavone, Agri and Sinni rivers (Lucania, Southern Italy) have been studied. For the first three rivers the mineral forms isolated (0,1-0,3 mm linear dimensions), shapeless or with a recognizable habit (rombododecahedron + octahedron) granules. In the sands from river Sinni, magnetite forms much smaller granules, enclosed in fragments of ophiolites. The two kinds of magnetite are both present in the sands of the river Agri.

There are some evident compositional differences between the two kinds of magnetite. In the first case (isolated granules)  $Fe_2O_3$  varies from 59,34 to 62,31 %, FeO from 28,65 to 31,45 % and  $TiO_2$  from 6,85 to 8,04 %; in the second  $Fe_2O_3$  varies from 68,47 to 71,25 %, FeO from 24,51 to 26,83 % and  $TiO_2$  from 1,86 to 3,66 %. The magnetites examined are, therefore, titanomaghemites but the mineral enclosed in fragments of ophiolite is more oxidized and poorer in  $TiO_2$ .

The unit cell edge ranges between 8,392 and 8,406 Å, with a frequency maximum at about 8,400 Å; no correlation exists between  $a_0$  values and chemical composition.

\* 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.

A comparative study shows stringent analogies between magnetite contained in M. Vulture volcanic products and magnetite in isolated granules examined here. Derivation of the latter from this volcanic centre it seems thus possible: various kinds of recent sedimentary rocks, containing volcanic minerals from Vulture, outcrop in the Bradano, Basento and Cavone basins. On the other hand the magnetite from ophiolite fragments is quite similar to the magnetite (first studied here) present in the ophiolitic rocks that outcrop in the Appennino lucano.

### **Campionamento delle sabbie e separazione della magnetite**

Già da alcuni anni, presso l'Istituto di Mineralogia di Bari, sono in corso ricerche su particolari minerali (ad es. magnetite, ilmenite, granati, pirosseni, anfiboli e miche) presenti in sedimenti recenti o attuali della Puglia e della Lucania. Per ogni opportuno confronto è stato intrapreso anche lo studio dei corrispondenti minerali contenuti nelle formazioni dalle quali i sedimenti di cui sopra hanno verosimilmente tratto origine.

In una nota precedente sono state illustrate le ricerche condotte su magnetiti provenienti dalla zona del Vulture (L. DELL'ANNA e M. DI PIERRO, 1974). A tale lavoro si fa riferimento anche per quanto concerne una esposizione generale della tematica di questi studi. Vengono adesso riportati i dati ottenuti relativamente alla magnetite separata dalle sabbie del litorale ionico della Lucania, delimitato a NE dalla foce del fiume Bradano e a SO da quella del fiume Sinni.

Tali sabbie costituiscono un deposito costiero quasi esclusivamente dovuto alla rielaborazione dei materiali apportati dai cinque principali fiumi della regione: Bradano, Basento, Cavone, Agri e Sinni. Questi, dopo aver attraversato in direzione NO-SE buona parte del territorio lucano, sfociano nel Golfo di Taranto e influenzano significativamente, con i loro apporti alluvionali, la sedimentazione in atto entro buona parte di tale bacino.

Per i fini del presente lavoro, si è ritenuto più opportuno prendere in considerazione la sabbia alluvionale presente alle foci dei cinque fiumi in questione, anzichè quella distribuita lungo tutto il litorale (fig. 1). Inoltre, per avere a disposizione un materiale mediamente rappresentativo, si è preferito campionare oltre che in vari punti della foce (sia sulla spiaggia che nella parte interna) anche in diversi periodi dell'anno. In definitiva si è potuto disporre di circa una trentina di campioni di sabbia per ciascuno dei fiumi considerati.

La separazione della magnetite è stata preceduta da un accurato esame psammografico, condotto prima separatamente su ciascun campione e poi comparativamente su tutti, per avere notizie sulla loro composizione mineralogica e, soprattutto, per evidenziare i caratteri morfologici della magnetite in essi eventualmente contenuta.

Sui risultati così ottenuti si riferirà in dettaglio in altra sede <sup>(1)</sup>. Si fa rilevare

---

<sup>(1)</sup> Lo studio mineralogico delle sabbie del litorale ionico sarà oggetto di una prossima pubblicazione.

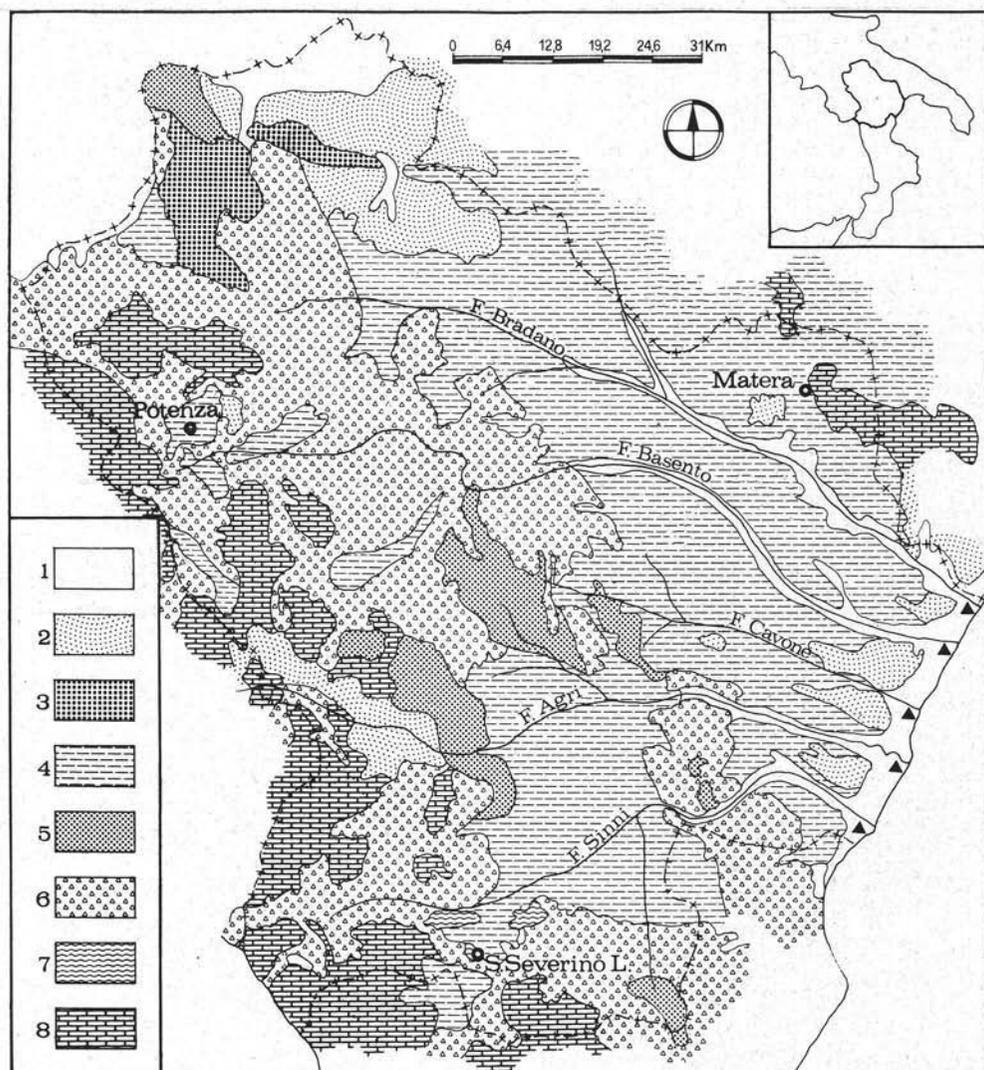


Fig. 1. — Schizzo geolitologico della Lucania, con la ubicazione delle sabbie considerate.

1. Alluvioni recenti; 2. Depositi sabbiosi pleistocenici; 3. Formazioni vulcaniche; 4. Argille e tufi pliocenici; 5. Arenarie e conglomerati miocenici; 6. Argille, marne, conglomerati e arenarie paleogeniche; 7. Pietre verdi; 8. Calcari e scisti silicei mesozoici.

adesso che, in relazione alla natura dei minerali presenti, tutti i materiali esaminati si possono distinguere in due gruppi: uno comprendente le alluvioni di Bradano, Basento e Cavone, l'altro quelle di Agri e Sinni.

Schematicamente, le sabbie del primo gruppo si possono ritenere essenzialmente costituite da:

— frammenti di rocce carbonatiche e di arenarie;

- aggregati di materiali di alterazione, di idrossidi di ferro, di argille varicolori e di argilliti;
- granuli isolati di quarzo, ortoclasio, microclino, plagioclasti oligoclastici, muscovite, pirosseni augitici e diopsidici, anfiboli orneblendici e barkevikitici, granati ugranditici (melanite) e pirlaspitici, biotite, ematite e ilmenite.

Le sabbie del secondo gruppo contengono anche:

- frammenti di quarzoareniti, di quarziti, di scisti silicei, di rocce verdi e di gneiss;
- granuli di feldspato sodico, sericite, pirosseni enstatitici, anfiboli della serie tremolite-actinolite e serpentino.

Di contro sono prive di:

- pirosseni diopsidici, anfiboli barkevikitici e, nel caso del Sinni, anche di granati melanitici.

Ovviamente anche alcuni caratteri morfologici, come dimensioni, habitus, grado di arrotondamento e di alterazione, ecc., relativi ad alcuni costituenti comuni, distinguono le sabbie di un gruppo da quelle dell'altro.

La magnetite è stata individuata in tutti i campioni di sabbia esaminati, anche se la sua presenza può valutarsi in quantità molto modeste, in ogni caso comprese fra 0,10 e 0,20 % in peso del campione complessivo. Mentre nelle alluvioni dei fiumi Bradano, Basento e Cavone questo minerale costituisce granuli isolati, nelle sabbie del Sinni si trova invece in forma di minute granulazioni contenute entro frammenti litici riferibili al disfacimento delle rocce ofiolitiche affioranti nell'Appennino lucano. Si tratta di concentrazioni irregolarmente disperse nella massa, ma generalmente intercluse nel cemento fra i granuli di serpentino. Nelle sabbie del fiume Agri, infine, si trova contemporaneamente, ed in quantità confrontabili, sia in granuli isolati e sia entro frammenti di rocce ofiolitiche di caratteristiche del tutto simili a quelle ora viste per le alluvioni del Sinni.

Per la separazione sono state adoperate due tecniche diverse a seconda del modo di presentarsi della magnetite.

Ove il minerale era presente in granuli isolati, questi ultimi, separati con l'ausilio di una calamita e raggruppati in classi granulometriche relativamente ristrette, sono stati sottoposti dapprima a centrifugazione in liquido di Clerici ( $d = 4,04$ ) e poi all'azione di un campo magnetico regolabile mediante reostato.

Nell'altro caso i granuli a maggiore suscettività magnetica sono stati ridotti, mediante frantumazione in umido, ad una granulometria compresa fra 50 e 100 micron. È stata quindi nuovamente separata la frazione più magnetica e successivamente, con la tecnica di cui sopra, la magnetite.

La purificazione finale è stata eseguita per selezione manuale al microscopio binoculare ed ulteriore controllo ai raggi X.

Nel caso delle sabbie dell'Agri, in cui la magnetite è presente sia in granuli isolati e sia in granulazioni entro frammenti di rocce, si è resa necessaria una preventiva separazione manuale, al microscopio binoculare, dei granuli nei confronti dei frammenti.

### Osservazioni al microscopio

Le osservazioni al binoculare e in sezione lucida hanno posto in evidenza che la magnetite costituente granuli isolati si differenzia significativamente da quella contenuta entro i frammenti di rocce.

La prima, indipendentemente dal campione e dal fiume di appartenenza, si presentava in granuli di colore nero opaco e a lucentezza semimetallica, talvolta informi e talaltra con accenno alla combinazione del rombododecaedro con l'ottaedro, con maggiore sviluppo del primo rispetto al secondo. Molto più raramente i granuli mostravano habitus solo ottaedrico ovvero solo rombododecaedrico. In ogni caso presentavano spigoli da subarrotondati ad arrotondati e dimensioni lineari comprese fra 0,1 e 0,3 mm. Al microscopio in luce riflessa, tutti i campioni mostravano in larghissima prevalenza granuli omogenei, sicuramente riferibili a magnetite titanifera, con basso potere riflettente e colore di riflessione rosa-brunastro. In qualche raro granulo si potevano individuare smistamenti di ilmenite ovvero di ematite od anche dei due minerali contemporaneamente. Nel primo caso i granuli presentavano una locale e ben evidente microtessitura a grata dovuta ad essoluzioni di finissime lamelle di ilmenite ovvero di ematite, disposte parallelamente a direzioni cristallografiche della magnetite (prevalentemente //  $\{111\}$ ), a formare una rete a maglie pressochè regolari. Nel secondo invece i granuli mostravano la sovrapposizione di due microtessiture del tipo sopraspacificato, una dovuta alle lamelle di ilmenite e l'altra invece a quelle di ematite. In qualche raro granulo si potevano infine notare anche processi di irregolare martitizzazione con formazione di ematite in larghe lamelle non orientate dipartentisi dai bordi della magnetite.

La magnetite separata da frammenti di rocce si presentava, anche in questo caso indipendentemente dal campione e dal fiume di appartenenza, in granuli piuttosto minuti (0,05-0,1 mm), di colore nero opaco e lucentezza semimetallica. Non è stata possibile alcuna osservazione circa l'eventuale morfologia degli originari cristalli anche a causa della frantumazione spinta necessaria per giungere ad una completa purificazione. Al microscopio in luce riflessa appariva anch'essa costituita da granuli omogenei; però, a differenza della precedente, con potere riflettente moderato e colore di riflessione grigio-brunastro. Appariva inoltre completamente priva di essoluzioni orientate di ilmenite o di ematite risultando visibili, in rari granuli, solo fenomeni di martitizzazione di tipo irregolare del tutto analoghi a quelli sopra descritti per la magnetite in granuli isolati.

In definitiva, a differenza di quanto osservato per il minerale costituente granuli isolati, le sue caratteristiche ottiche sembravano più simili a quelle delle magnetiti propriamente dette che a quelle delle magnetiti titanifere. Inoltre numerose osservazioni ai più forti ingrandimenti consentiti al microscopio davano l'impressione che alcuni granuli fossero interessati anche da microgranulazioni di maghemite in pseudomorfo su magnetite.

### Determinazione della costante reticolare

Le ricerche roentgenografiche e quelle chimiche sono state condotte su 12 campioni, 8 rappresentati da magnetite in granuli isolati e 4 invece da magnetite separata da frammenti di rocce. Si sono utilizzati 10 campioni di sabbia, due per

TABELLA 1

*Parametro della cella e densità, misurata e calcolata,  
della magnetite alluvionale*

Campioni		$a_0$ (Å)	$D_{\text{mis.}}$	$D_{\text{calc.}}$
granuli isolati	Bradano 1	$8,406 \pm 0,006$	5,049	5,052
	Bradano 2	$8,404 \pm 0,002$	5,031	5,010
	Basento 1	$8,402 \pm 0,005$	5,005	5,039
	Basento 2	$8,398 \pm 0,004$	5,003	5,003
	Cavone 1	$8,404 \pm 0,003$	5,035	5,020
	Cavone 2	$8,392 \pm 0,005$	5,021	5,038
	Agri 1	$8,400 \pm 0,005$	5,020	5,019
	Agri 2	$8,400 \pm 0,003$	5,018	5,024
da frammenti di rocce	Agri 1	$8,400 \pm 0,004$	5,032	5,020
	Agri 2	$8,395 \pm 0,003$	5,039	5,069
	Sinni 1	$8,401 \pm 0,005$	5,035	5,033
	Sinni 2	$8,400 \pm 0,005$	5,037	5,040

ciascun fiume; nel caso dell'Agri la magnetite in granuli isolati è stata considerata distinta da quella contenuta entro frammenti di rocce. I due campioni per ciascun fiume sono stati prelevati alla foce: uno in vicinanza del mare, quasi all'altezza della spiaggia interna, e l'altro nell'entroterra a circa 500 m dal precedente.

Le ricerche roentgenografiche sono state eseguite utilizzando un diffrattometro per polveri Philips con radiazione  $\text{CuK}\alpha$  filtrata su Ni, eliminando, mediante analizzatore d'impulsi, la radiazione di fluorescenza del Fe, ed impiegando NaF e Si elementare come standard interni. Il calcolo di  $a_0$  è stato condotto mediando aritmeticamente sui valori relativi a tutti i riflessi (circa 20) presenti in ciascun

diffrattogramma. Nella Tabella 1 vengono riportati i valori della costante  $a_0$  e quelli delle densità, calcolate e misurate col metodo del picnometro.

La costante reticolare varia da 8,392 a 8,406 Å con max. di frequenza intorno a 8,400 Å. Sotto questo punto di vista non esistono significative differenze fra le magnetiti in granuli isolati e quelle da frammenti di rocce. Anche i valori delle densità si mantengono in un intervallo abbastanza ristretto e non si notano significative differenze fra i due gruppi.

### Analisi chimica

Per tutti i campioni gli elementi contenuti in quantità ponderabili sono rappresentati da Fe, Ti, Mn, Mg e Al, per le cui determinazioni sono stati adoperati gli stessi metodi analitici utilizzati per altre magnetiti (L. DELL'ANNA e M. DI PIERRO, 1974).

Dai dati della Tabella 2 si nota che tutti i campioni contengono  $TiO_2$ , appartenendo quindi alla famiglia delle magnetiti titanifere. Inoltre, in tutti i campioni, il contenuto di  $Fe_2O_3$  risulta sempre troppo elevato in relazione a quello di FeO, nè l'incipiente martitizzazione osservata in qualche granulo di magnetite è sufficiente a giustificare questi elevati contenuti di  $Fe^{III}$ . Come conseguenza, in tutti i campioni non viene mai soddisfatto il rapporto stechiometrico metalli/ossigeno: la somma dei cationi, calcolata in base a 32 ossigeni, risulta sempre inferiore a 24.

Comunque il primo risultato che immediatamente si evince dai dati di Tabella 2 è la significativa differenza di composizione chimica fra tutte le magnetiti in granuli isolati e quelle da frammenti di rocce. Ciò è valido sia per gli ossidi principali che per quelli meno rappresentati. Per esempio il contenuto di  $TiO_2$  varia da 6,85 a 8,04 % (valore medio 7,49 %) nelle magnetiti in granuli, mentre oscilla fra 1,86 e 3,66 % (valore medio 2,50 %) in quelle da frammenti litici.

Questi risultati sono in accordo con le osservazioni in sezione lucida, indicanti per le prime un più evidente carattere di magnetite titanifera.

Se i risultati delle analisi chimiche vengono espressi (Tabella 2) come moli per cento 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  $TiO_2$ ) si osserva che i punti rappresentativi dei campioni esaminati (diagramma di fig. 2) cadono tutti nell'area del triangolo  $R_3O_4$ - $RTO_3$ - $R_2O_3$ , nelle adiacenze del punto rappresentativo della magnetite propriamente detta. Ciò trova riscontro nella composizione molecolare di ciascuno di essi che, calcolata secondo A.F. BUDDINGTON e D.H. LINDSLEY (1964), appare in ogni caso espressa da  $Fe_3O_4$ ,  $FeTiO_3$  ed  $Fe_2O_3$ , con la completa assenza di  $Fe_2TiO_4$ .

Dallo stesso diagramma di fig. 2 si nota che i punti rappresentativi delle magnetiti in granuli isolati si trovano localizzati in un'area vicina ma nettamente separata da quella relativa alle magnetiti ricavate da frammenti di rocce. Così la composi-

TABELLA 2 — Risultati analisi chimica, numero di cationi per 32 ossigeni

G R A N U L I I S O L A T I						
	Bradano 1	Bradano 2	Basento 1	Basento 2	Cavone 1	Cavone 2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	0,38	0,63	0,51	0,59	0,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,02	61,83	59,34	61,57	59,44	62,31
TiO <sub>2</sub>	6,99	7,49	7,33	8,03	7,65	6,85
MgO	0,34	0,37	0,41	0,41	0,57	0,58
FeO	31,45	28,65	31,07	28,69	30,78	29,08
MnO	0,96	1,24	1,05	0,93	0,79	1,01
	100,06	99,96	99,83	100,14	99,82	100,29
Al	0,106	0,134	0,223	0,178	0,208	0,162
Fe <sup>+3</sup>	13,580 15,267	13,875 15,689	13,402 15,280	13,743 15,712	13,387 15,317	13,957 15,652
Ti	1,581	1,680	1,655	1,791	1,722	1,533
Mg	0,152	0,164	0,183	0,181	0,254	0,257
Fe <sup>+2</sup>	7,908 8,305	7,145 7,622	7,799 8,249	7,117 7,532	7,704 8,158	7,239 7,751
Mn	0,245	0,313	0,267	0,234	0,200	0,255
	23,572	23,311	23,529	23,244	23,475	23,403
RO	49,64	46,75	49,35	46,26	48,92	47,42
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,91	42,92	40,76	42,74	40,76	43,20
TO <sub>2</sub>	9,45	10,30	9,89	11,00	10,32	9,38

zione molecolare delle prime appare (cfr. Tabella 3) significativamente più ricca di FeTiO<sub>3</sub> e più povera di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nei confronti delle seconde. In definitiva la magnetite in granuli isolati è più ricca di TiO<sub>2</sub> e meno ossidata, per quanto tutte le magnetiti esaminate siano da considerarsi come titanomaghemiti secondo A.F. BUDDINGTON, J. FAHEY e A. VLISIDIS (1963).

Una ricerca mediante fluorescenza X ha permesso di riscontrare tracce di Cr, Ca, Zn, Cu e Ni; i primi tre sono presenti in tutti i campioni mentre gli altri due in alcuni di essi, senza però alcun ordine preferenziale. Non appare possibile evidenziare alcuna corrispondenza fra tipo di magnetite (in granuli isolati, ovvero da frammenti litici) e distribuzione di costituenti minori.

e per cento dei rapporti molari della magnetite alluvionale esaminata

DA FRAMMENTI DI ROCCE					
Agri 1	Agri 2	Agri 1	Agri 2	Sinni 1	Sinni 2
0,39	0,47	0,44	0,53	0,36	0,39
59,69	60,28	71,25	68,54	68,47	70,04
8,04	7,53	1,94	1,86	3,66	2,54
0,80	0,63	1,79	1,38	0,84	1,00
30,44	30,05	24,51	26,83	26,43	25,61
0,86	0,91	0,32	0,37	0,41	0,43
100,22	99,87	100,25	99,51	100,17	100,01
0,137	0,166	0,154	0,189	0,127	0,138
13,365 15,301	13,559 15,418	15,949 16,537	15,582 16,194	15,388 16,337	15,783 16,493
1,799	1,693	0,434	0,423	0,822	0,572
0,355	0,281	0,794	0,621	0,374	0,446
7,575 8,147	7,512 8,024	6,098 6,973	6,779 7,495	6,602 7,080	6,414 6,969
0,217	0,231	0,081	0,095	0,104	0,109
23,448	23,442	23,510	23,689	23,417	23,462
48,79	48,39	45,10	47,42	45,21	44,96
40,44	41,40	52,09	49,90	49,54	51,35
10,77	10,21	2,81	2,68	5,25	3,69

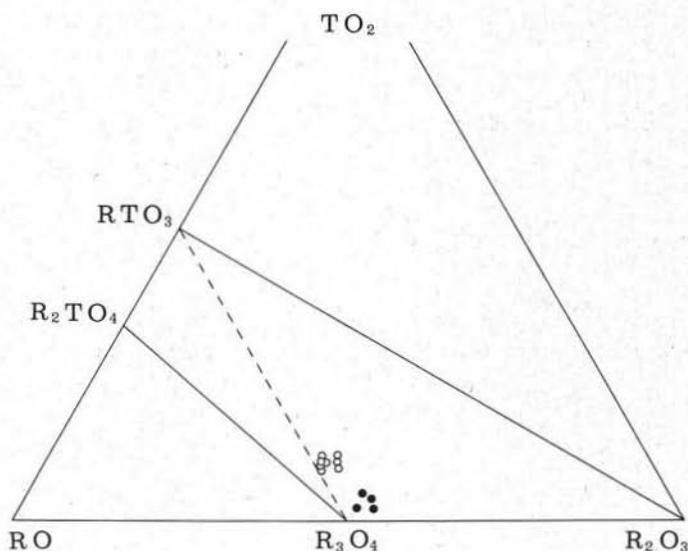


Fig. 2. — Diagramma ternario  $TO_2$ - $R_2O_3$ - $RO$ .  $TO_2$  = % in moli di  $TiO_2$ ;  $R_2O_3$  = % in moli di  $(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ ;  $RO$  = % in moli di  $(MgO + FeO + MnO)$ ;  $TO_2 + R_2O_3 + RO = 100$  % in moli. I cerchi vuoti rappresentano la magnetite in granuli isolati; quelli pieni la magnetite da frammenti di rocce.

TABELLA 3

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)

Campioni		Moli %			
		$Fe_3O_4$	$Fe_2TiO_4$	$FeTiO_3$	$Fe_2O_3$
granuli isolati	Bradano 1	80	/	19	1
	Bradano 2	72	/	20	8
	Basento 1	78	/	20	2
	Basento 2	70	/	22	8
	Cavone 1	76	/	21	3
	Cavone 2	75	/	19	6
	Agri 1	75	/	21	4
	Agri 2	76	/	20	4
da frammenti di rocce	Agri 1	84	/	4	12
	Agri 2	89	/	4	7
	Sinni 1	79	/	10	11
	Sinni 2	82	/	6	12

### Alcune considerazioni sulla cristallochimica delle magnetiti esaminate

La distribuzione dei cationi fra posizioni tetraedriche e ottaedriche non è ancora del tutto chiara per le magnetiti titanifere e le informazioni al riguardo sono piuttosto contrastanti. Ad es. T.F.W. BARTH e E. POSNJAK (1932) facevano notare che la distribuzione di  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Ti^{4+}$  nei vari termini della serie isomorfa  $Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4$  non si poteva ritenere definita. Per S. AKIMOTO (1954) e, più recentemente, per S.D. JENSEN e P.N. SHIVE (1973) la struttura delle titanomagnetiti è quella tipica degli antispinelli, con  $Fe^{3+}$  egualmente distribuito fra posizioni tetraedrica e ottaedrica, e con  $Fe^{2+}$  e  $Ti^{4+}$  in posizione ottaedrica. Tuttavia, secondo L. NÉEL (1955),  $Fe^{3+}$  occupa di preferenza la posizione tetraedrica, mentre secondo A. STEPHENSON (1969) la distribuzione di  $Fe^{2+}$  e di  $Fe^{3+}$  dipende dalla temperatura

di formazione: disordinata nei minerali di alta e con una preferenza di  $\text{Fe}^{3+}$  verso le posizioni tetraedriche in quelli di bassa temperatura. Nel caso specifico del  $\text{Ti}^{4+}$ , quando sembrava che tutti i risultati concordassero per la posizione ottaedrica di tale catione, R. H. FORSTER e F. O. HALL (1965) evidenziarono che in alcuni campioni di ulvospinello  $\text{Ti}^{4+}$  era presente anche in posizione tetraedrica.

Le stesse contraddizioni, e forse anche in maniera più accentuata, si possono rilevare circa la distribuzione dei cationi meno rappresentati, per i quali rimandiamo direttamente alla copiosa letteratura esistente al riguardo (ad es. R. CHEVALLIER, J. BOLFA e S. MATHIEU, 1955; S. AKIMOTO, T. KATSURA e M. YOSHIDA, 1957; W. A. DEER, R. A. HOWIE e J. ZUSSMAN, 1962; R. G. BURNS, 1970).

In una recente e pregevole ricerca di M. Z. STOUT e P. BAYLISS (1975) il problema della distribuzione cationica nelle magnetiti titanifere, a nostro avviso, si complica ulteriormente. Infatti i suddetti AA. hanno trovato in un cristallo naturale di titanomagnetite un nuovo modello di distribuzione cationica:  $\text{Fe}^{2+}$  si distribuisce nelle posizioni tetraedriche e ottaedriche nel rapporto di 2:1,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  occupano solo posizioni ottaedriche e, fra gli elementi minori,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  si collocano solo nelle posizioni ottaedriche mentre  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  solo in quelle tetraedriche.

Data la discordanza dei modelli finora proposti, abbiamo di proposito evitato, nella tabulazione dei risultati chimici relativi alle nostre magnetiti (Tabella 2), qualsiasi accenno alla distribuzione cationica (infatti i cationi individuati sono stati riuniti secondo i tradizionali gruppi isomorfogeni). Comunque, a parte che alcuni fra i modelli proposti non sono applicabili ai nostri campioni, riteniamo che la distribuzione dei cationi nelle titanomaghemititi (come nel nostro caso) sia ancor più complicata di quella relativa alle titanomagnetiti. A nostro avviso, la distribuzione cationica dipende anche dai processi ossidativi che hanno eventualmente interessato il minerale durante o dopo la sua formazione e può risultare, di conseguenza, fortemente condizionata dalle lacune reticolari.

A proposito di quest'ultime, è noto che la loro presenza 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). Il fatto che nelle titanomaghemititi qui esaminate il valore di  $a_0$  risulta indipendente dalla composizione chimica (manca infatti qualsiasi correlazione fra valori di  $a_0$  e dati chimici) fa ritenere che il tipo prevalente di lacune vari a seconda dei campioni. In particolare, tenendo conto che  $a_0$  si mantiene su valori pressochè costanti (molto prossimi a quello della magnetite stechiometrica:  $8,3963 \pm 0,0005$ ; E. Z. BASTA, 1957) e che i contenuti degli ossidi meno rappresentati non sono in quantità tali da provocare sensibili variazioni in questo parametro, ci sembra giustificato ammettere che i campioni più ricchi di  $\text{TiO}_2$  (che sono anche più ricchi di  $\text{FeO}$ ) abbiano, rispetto agli altri, una natura più spiccatamente keno-ottaedrica.

All'ipotesi di lacune prevalentemente di tipo ottaedrico si era già in precedenza pervenuti per la gran maggioranza (13 campioni su 18) delle magnetiti, tutte sensibilmente titanifere, contenute entro i prodotti vulcanici del Monte Vulture (L. DELL'ANNA e M. DI PIERRO, 1974).

### Provenienza delle magnetiti esaminate

Circa la provenienza delle magnetiti in granuli isolati possiamo fare solo delle ipotesi. Durante lo studio mineralogico delle alluvioni contenenti questo tipo di magnetite, e in particolar modo di quelle dei fiumi Bradano, Basento e Cavone, abbiamo potuto notare che le caratteristiche mineralogiche di molti minerali pesanti, e tutti in associazione con la magnetite (ad es. pirosseni, anfiboli e granati), apparivano del tutto simili a quelle degli analoghi minerali presenti nelle rocce vulcaniche del Monte Vulture. Se escludiamo a priori, per ovvi motivi, una loro provenienza diretta da queste rocce, dobbiamo conseguentemente ammettere che la loro presenza nei materiali esaminati sia dovuta all'erosione di sedimenti recenti, affioranti nei bacini idrografici dei fiumi considerati, ed alla cui formazione abbiano contribuito materiali derivanti dall'attività del suddetto vulcano. Naturalmente ciò sarebbe valido anche per la magnetite che sempre si accompagna con i minerali sopra citati. Facciamo notare che associazioni di simili minerali (compresa la magnetite) sono state individuate in diverse calcareniti pleistoceniche della regione pugliese-lucana contenenti minerali sicuramente provenienti da tale vulcano (L. DELL'ANNA, C. L. GARAVELLI e G. NUOVO, 1968 *a* e *b*).

Comunque l'ipotesi sembra avere conferma dai risultati finora conseguiti sulle magnetiti esaminate. Nella Tabella 6, la media dei dati analitici (con relativi rapporti molari e composizione in termini di  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2TiO_4$ ,  $FeTiO_3$  ed  $Fe_2O_3$ ) conseguiti per la magnetite in granuli isolati è stata messa a confronto con quella già ottenuta per la magnetite contenuta nelle vulcaniti e piroclastiti del monte Vulture (L. DELL'ANNA e M. DI PIERRO, 1974). Le strette analogie fra i due tipi di materiali risultano con immediata evidenza per quanto concerne la composizione chimica; ed esse possono estendersi anche all'aspetto morfologico, alle caratteristiche in sezione lucida, al parametro della cella, alla presenza di elementi in tracce, ecc. (cfr. L. DELL'ANNA e M. DI PIERRO, 1974).

Per quanto riguarda l'altro tipo di magnetite (in granulazioni entro frammenti di rocce serpentinosi) è immediato il riferimento ai lembi isolati di rocce ofiolitiche che affiorano in un'area di circa 400 Km<sup>2</sup> nell'alto bacino del fiume Sinni (L. VEZZANI, 1968).

Dal punto di vista petrografico, queste rocce sono costituite principalmente da serpentine e da diabasi, talvolta con aspetto massiccio e talaltra con le caratteristiche proprie delle lave spilitiche (A. LO GIUDICE, 1968).

TABELLA 4

*Risultati analisi chimica, numero di cationi per 32 ossigeni, percento dei rapporti molari e composizione molecolare (sec. A.F. Buddington e D.H. Lindsley, 1964) della magnetite delle rocce ofiolitiche*

	Camp.1	Camp.2	Camp.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	0,74	0,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70,29	69,45	70,82
TiO <sub>2</sub>	2,15	1,90	1,70
MgO	0,63	0,65	0,53
FeO	25,84	26,70	25,53
MnO	0,32	0,41	0,65
	99,81	99,85	99,78
Al	0,206	0,263	0,195
Fe <sup>+3</sup>	15,903 16,595	15,745 16,438	16,062 16,642
Ti	0,486	0,430	0,385
Mg	0,282	0,292	0,238
Fe <sup>+2</sup>	6,497 6,861	6,727 7,124	6,435 6,839
Mn	0,082	0,105	0,166
	23,456	23,562	23,481
RO	44,54	45,78	44,54
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,30	51,45	52,95
TO <sub>2</sub>	3,16	2,77	2,51
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	82	86	84
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	/	/	/
FeTiO <sub>3</sub>	6	5	4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	9	12

La composizione mineralogica delle prime risulta dall'associazione di serpentino lamellare e fibroso con relitti di pirosseno, piccole quantità di anfibolo tremolitico, titanite, ematite e magnetite. La composizione dei diabasi è invece rappresentata da una associazione di clorite e zoisite, accompagnate da fenocristalli di pirosseni e anfiboli, e da rari feldspati e serpentino (A. Lo GIUDICE, 1968).

TABELLA 5

*Parametro della cella e densità, misurata e calcolata, della magnetite delle rocce ofiolitiche*

Campioni	$a_0$ (Å)	$D_{\text{mis.}}$	$D_{\text{calc.}}$
Camp. 1	$8,397 \pm 0,005$	5,045	5,056
Camp. 2	$8,400 \pm 0,004$	5,066	5,063
Camp. 3	$8,399 \pm 0,004$	5,065	5,063

La provenienza diretta della magnetite alluvionale qui considerata da quella contenuta nelle rocce di cui sopra, ha trovato conferma nell'esame diretto della magnetite contenuta in queste ultime.

Un saggio preliminare su vari campioni di serpentine e di diabasi, prelevati da diversi lembi affioranti nell'alto bacino del fiume Sinni, aveva rivelato presenza di magnetite in quantità apprezzabili solo nelle prime, in accordo del resto con la natura dei frammenti litici alluvionali contenenti magnetite in proporzioni notevoli. Lo studio del minerale è stato quindi limitato a tre campioni di serpentine. I tre campioni sono stati prelevati rispettivamente al km 44 della Provinciale S. Severino Lucano-Francavilla sul Sinni (camp. 1); nelle adiacenze del campo sportivo di S. Severino (camp. 2) e nei pressi di Tompa della Guardia (camp. 3).

Le osservazioni al binoculare e al microscopio in luce riflessa, unitamente alle caratteristiche mineralogiche generali (cfr. Tabelle 4 e 5), non lasciano dubbio circa l'identità fra questa magnetite e quella contenuta entro i frammenti litici separati dalle alluvioni dei fiumi Agri e Sinni.

Le analogie fra la magnetite in granuli isolati e quella delle rocce del Vulture da un lato, e fra la magnetite entro frammenti di rocce e quella delle ofioliti dall'altro, nonchè le differenze fra il gruppo delle prime e quello delle seconde, risulta abbastanza evidente dai risultati esposti in Tabella 6. Anche dalla fig. 3, in cui la composizione chimica di tutte le magnetiti cui si fa riferimento è stata rappresentata in diagrammi triangolari  $TO_2-R_2O_3-RO$ , si evince una medesima conclusione.

Qualche riserva avanziamo circa la provenienza della magnetite entro frammenti di rocce contenuta nelle alluvioni del fiume Agri.

Sebbene questa magnetite sia indistinguibile da quella delle rocce ofiolitiche segnalate per il bacino del Sinni, non ci consta che formazioni analoghe siano

state cartografate nel bacino idrografico dell'Agri. Può dunque trattarsi di un trasporto da correnti costiere ovvero di un apporto alluvionale da affioramenti di ofioliti finora non segnalati.

TABELLA 6

*Magnetite in granuli isolati, del Vulture (L. Dell'Anna e M. Di Pierro, 1974), da frammenti di rocce, e di rocce ofiolitiche. Analisi chimica media, con relativi rapporti atomici e molari, e con relativa composizione in termini di  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2TiO_4$ ,  $FeTiO_3$  ed  $Fe_2O_3$*

	Granuli isolati	Vulture	da framm.rocce	Ofioliti
$Al_2O_3$	0,47	0,53	0,43	0,62
$Fe_2O_3$	60,56	62,48	69,58	70,19
$TiO_2$	7,49	6,49	2,50	1,92
MgO	0,51	1,18	1,25	0,60
FeO	30,03	27,97	25,85	26,02
MnO	0,97	1,25	0,38	0,46
	100,03	99,90	99,99	99,81
Al	0,166	0,186	0,152	0,220
$Fe^{+3}$	13,608 15,456	14,003 15,643	15,677 16,392	15,904 16,559
Ti	1,682	1,454	0,563	0,435
Mg	0,227	0,524	0,558	0,269
$Fe^{+2}$	7,499 7,971	6,967 7,806	6,473 7,127	6,553 6,939
Mn	0,245	0,315	0,096	0,117
	23,427	23,449	23,519	23,498
RO	48,20	47,73	45,68	44,96
$R_2O_3$	41,64	43,38	50,71	52,23
$TO_2$	10,16	8,89	3,61	2,81
$Fe_3O_4$	75	77	84	84
$Fe_2TiO_4$	/	/	/	/
$FeTiO_3$	20	17	6	5
$Fe_2O_3$	5	6	10	11

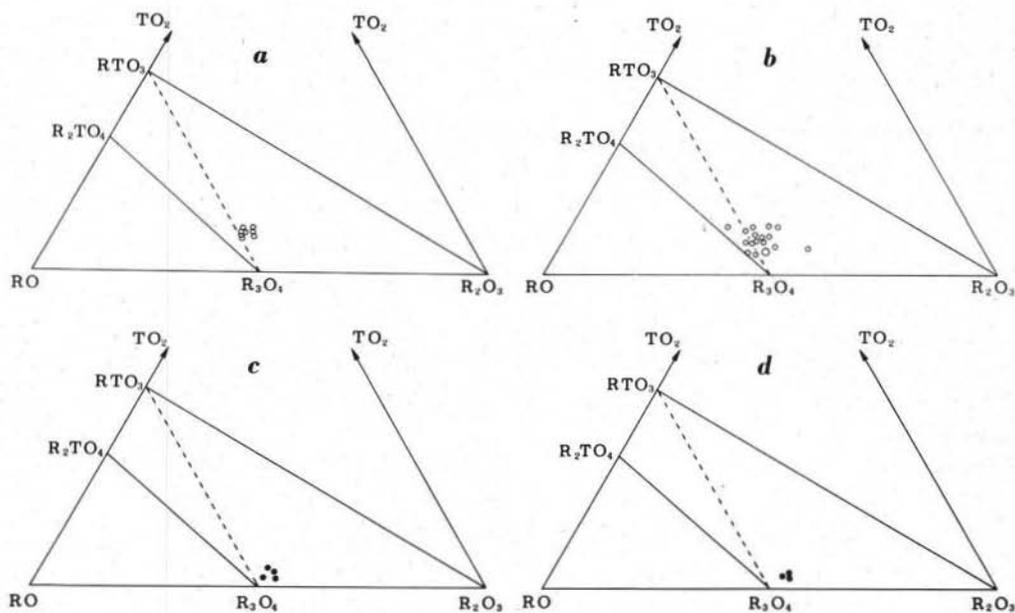


Fig. 3. — Diagramma ternario  $TO_2$ - $R_2O_3$ - $RO$ . Confronto fra magnetiti: *a*) in granuli isolati; *b*) di prodotti del Vulture (L. DELL'ANNA e M. DI PIERRO, 1974); *c*) da frammenti di rocce; *d*) di rocce ofiolitiche.

### Conclusioni

La magnetite presente nei materiali alluvionali del litorale ionico lucano si può considerare suddivisa in due gruppi: uno comprendente quella costituente granuli isolati e l'altro quella contenuta entro frammenti di rocce ofiolitiche. A parte il fiume Agri, alla cui foce si trovano frammenti ambedue i tipi di magnetite, quella in granuli isolati sembra essere l'unica presente nei materiali alluvionali dei fiumi Bradano, Basento e Cavone, mentre l'altra sembra la sola contenuta nelle sabbie del fiume Sinni.

Al microscopio in luce riflessa, la magnetite in granuli si presenta con caratteristiche tipiche delle magnetiti titanifere. Qualche granulo presenta essoluzioni di finissime lamelle ilmenitiche disposte parallelamente a  $\{111\}$  della magnetite; talvolta si possono anche osservare granuli martitizzati o in modo regolare (secondo direzioni cristallografiche) o irregolarmente con formazione di lamine ematitiche appiattite.

La magnetite da frammenti di rocce si presenta invece con caratteristiche microscopiche simili a quelle delle magnetiti propriamente dette. Mancano le esso-

luzioni ilmenitiche e quelle ematitiche orientate, e solo molto raramente si osservano processi di martitizzazione con andamento irregolare.

Non esistono differenze significative fra i valori di  $a_0$  relativi ai due tipi di magnetite; il parametro della cella è contenuto entro un intervallo abbastanza ristretto (da 8,392 a 8,406 Å), con media e massimo di frequenza intorno ad 8,40 Å.

Chimicamente, tutte le magnetiti esaminate contengono quantità non trascurabili di  $TiO_2$  e subordinate di  $MgO$ ,  $MnO$  e  $Al_2O_3$ . Facendo riferimento alla magnetite in granuli isolati,  $Fe_2O_3$  varia da 59,34 a 62,31 % (valore medio 60,56 %);  $FeO$  da 28,65 a 31,45 % (valore medio 30,03 %);  $TiO_2$  da 6,85 a 8,04 % (valore medio 7,49 %). Nella magnetite da frammenti di rocce ofiolitiche, il campo di variabilità di questi ossidi oscilla invece fra 68,47 e 71,25 % (valore medio 69,58 %) per  $Fe_2O_3$ ; fra 24,51 e 26,83 % (valore medio 25,85 %) per  $FeO$ ; fra 1,86 e 3,66 % (valore medio 2,50 %) per  $TiO_2$ .

Tutte le magnetiti esaminate sono da considerarsi quindi delle titanomaghemiti. Tuttavia, con assoluta significatività statistica, tenendo conto dei valori medi e delle dispersioni dei dati, quelle in granuli sono risultate alquanto più titanifere ed apprezzabilmente meno ossidate.

Non sussistono dubbi circa la provenienza della magnetite ricavata dai frammenti di rocce ofiolitiche: essa risulta del tutto simile a quella presente entro le rocce serpentinosi affioranti nell'Appennino lucano (zona di San Severino Lucano). Circa la provenienza della magnetite in granuli isolati, uno studio comparativo ha posto in evidenza analogie molto strette rispetto a quella dei prodotti vulcanici del Monte Vulture. Si ipotizza perciò una sua provenienza da materiali sedimentari recenti (calcareni), alla cui formazione abbiano contribuito anche minerali provenienti da tale vulcano.

Gli Autori ringraziano il Prof. C. L. GARAVELLI, Direttore dell'Istituto di Mineralogia e Petrografia di Bari, per la lettura critica del manoscritto.

#### BIBLIOGRAFIA

- AKIMOTO S. (1954) - *Thermo-magnetic study of ferro-magnetic minerals contained in igneous rocks*. J. Geomagn. Geoelec., 6, 1-14.
- AKIMOTO S., KATSURA T. e YOSHIDA M. (1957) - *Magnetic properties of  $TiFe_2O_4$ - $Fe_3O_4$  system and their change with oxidation*. J. Geomagn. Geoelec., 9, 165-178.
- BARTH T. F. e POSNJAK E. (1932) - *Spinel structure: with and without variable atom equipments*. Zeits. Krist., 82, 324-341.
- BASTA E. Z. (1957) - *Accurate determination of the cell dimension of magnetite*. Mineral. Mag., 31, 431-442.

- 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.
- BURNS R.G. (1970) - *Mineralogical applications of crystal field theory*. University Press, Cambridge.
- CHEVALLIER R., BOLFA J. e MATHIEU S. (1955) - *Titanomagnétites et ilménites ferromagnétiques*. Bull. Soc. Franç. Miner., 78, 307-346 e 365-399.
- DEER W.A., HOWIE R.A. e ZUSSMAN J. (1962) - *Rock-forming minerals*, vol. V, Longmans Ed., Londra.
- DELL'ANNA L. e DI PIERRO M. (1954) - *La magnetite dei prodotti vulcanici del Monte Vulture (Lucania)*. Rend. Soc. Ital. Mineral. e Petrol., 30, 517-542.
- DELL'ANNA L., GARAVELLI C.L. e NUOVO G. (1968 a) - *Sui cosiddetti « tufi calcarei » della regione pugliese-lucana*. Per. Mineral., Roma, 37, 657-715.
- DELL'ANNA L., GARAVELLI C.L. e NUOVO G. (1968 b) - *Ricerche sulle « calcareniti » pleistoceniche pugliesi-lucane: 1° - Composizione chimica e costituzione granulometrica della loro frazione psammitica*. Ist. Mineral. e Petrograf. Univ. Bari, Grafiche Rossi Editr., Bari.
- FORSTER R.H. e HALL F.O. (1965) - *A neutron and X-ray diffraction study of ulvöspinel, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>*. Acta Cryst., 18, 857-862.
- JENSEN S.D. e SHIVE P.N. (1973) - *Cation distribution in sintered titanomagnetites*. J. Geophys. Res., 78, 8474-8480.
- KULLERUD G., DONNAY G. e DONNAY J.D.H. (1969) - *Omission solid solution in magnetite: kenotetrahedral magnetite*. Zeits, Krist., 128, 1-17.
- LO GIUDICE A. (1968) - *La massa ofiolitica di S. Severino Lucano (Potenza)*. Atti Acc. Gioenia Sc. Nat. Catania, 20, s. 6, 173-188.
- NEEL L. (1955) - *Some theoretical aspects of rock magnetism*. Advan. Phys., 4, 191-243.
- STEPHENSON A. (1969) - *The temperature dependent cation distribution in titanomagnetites*. Geophys. J., 18, 199-210.
- STOUT M.Z. e BAYLISS P. (1975) - *Crystal structure of a natural titanomagnetite*. Can. Mineral., 13, 86-88.
- VEZZANI L. (1968) - *Rapporti tra ofoliti e formazioni sedimentarie nell'area compresa tra Viggianello, Francavilla sul Sinni, Terranova del Pollino e S. Lorenzo Bellizzi*. Atti Acc. Gioenia Sc. Nat. Catania, 19, s. 6, 109-144.