

MARIO BERTOLANI

## IL CAOLINO DI CAMPIGLIA MARITTIMA

COMPOSIZIONE MINERALOGIA E GENESI

**Summary.** — The Kaolin from Campiglia Marittima (Lephorn) seems to be related to the latest hydrothermal actions. These have repeatedly acted on the associated loams and rocks of the cretaceous « Posydonomia » and « Scaglia » formations. The loams are the most copious of the original materials. They contain in the siltsic fraction sericite chlorite and quartz, though they might be some slightly feldspathic facies. The hydrothermal actions incline to eliminate chlorite, besides calcite and to enrich the original sediments with Muscovite or, as it usually happens with an hydrated mica of the illitic type. As the alkalinity of the thermal waters decreases the products of the transformation become distinctly kaolinic, while the mobilized potash is usually kept in the alunite as a sulphate.

**Riassunto.** — Il « caolino » di Campiglia Marittima (Livorno) appare legato alle ultime azioni idrotermali, che hanno ripetutamente agito sulle marne e rocce ad esse associate della formazione cretacea a « Posydonomia » e della Scaglia. Le marne, che rappresentano il materiale di partenza più diffuso, contengono nella parte siltosa sericite, clorite e quarzo; vi possono essere però anche facies debolmente feldspatiche. Le azioni idrotermali tendono a eliminare, oltre alla calcite, la clorite e ad arricchire i primitivi sedimenti in muscovite o, in maggior numero di casi, in una mica idrata di tipo illitico. Con la diminuzione di alcalinità delle acque termali i prodotti di trasformazione passano decisamente a tipi caolinitici, mentre il potassio mobilizzato viene generalmente trattenuto sotto forma di solfato nell' alunite.

### Generalità.

Nello studio delle mineralizzazioni del Campigliese (Bertolani 1958) ho avuto occasione di citare, tra i minerali formati nelle ultime fasi idrotermali, illite e caolinite, identificati per via röntgenografica nei « caolini » della parte sud-occidentale del giacimento. Questi « caolini » erano stati segnalati da Savelli nel 1935 (Savelli 1935), che attribuiva loro, in base a confronto di spettrogrammi col caolino di Zettlitz e con caolino della Sardegna, natura caolinitica e halloysitica. Per la genesi Savelli era convinto di una derivazione per via idrotermale dal granito di Botro ai Marmi.

Più tardi Ventriglia, nella sua classificazione dei minerali argillosi (Ventriglia 1948), prendeva in esame campioni di Valle Pozzatello, vi determinava la presenza di caolinite, illite e halloysite, e, penso sulla fede di Savelli, confermava la genesi da « graniti a mica bianca », classificandoli nelle « endosialliti », ossia tra i minerali argillosi trasformati in posto da rocce magmatiche.

Le osservazioni eseguite in occasione delle ricerche sulle mineralizzazioni del Campigliese mi avevano indicato invece che le masse caoliniche si trovavano in corrispondenza della formazione sedimentaria indicata da Giannini come « marne a Posydonomia » (Giannini 1955). Ho ritenuto quindi opportuno eseguire ulteriori ricerche per stabilire con maggiore approssimazione, in base a dati microscopici, röntgenografici, termodifferenziali, chimici e di giacitura, la composizione mineralogica e la genesi di queste masse caoliniche.

Sento qui il dovere di ringraziare il Prof. Paolo Gallitelli, Direttore dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Bologna, per gli utili suggerimenti che gentilmente mi ha dato.

#### **Aspetto ed estensione delle rocce caolinizzate.**

La formazione in cui compaiono fenomeni di caolinizzazione più o meno intensi, coincide con gli affioramenti di marne e calcari marnosi a Posydonomia di Giannini della parte meridionale del Campigliese, aseritte al Dogger (Giannini 1955). La caolinizzazione, accompagnata quasi ovunque da silicizzazione e da venute di ossidi di ferro e manganese, ha reso assai difficile per il Giannini una netta distinzione tra questi terreni e gli « Scisti policromi » (Scaglia rossa). Infatti l'intensa mineralizzazione, dovuta ad azioni idrotermali, ha profondamente trasformato le rocce originarie. I lembi silicizzati, spesso legati a un particolare ambiente di sedimentazione, frequente nella scaglia (Giannini, Pieruccini, Trevisan 1950), non sono riconoscibili in molti casi da quelli dovuti a silicizzazione secondaria per via idrotermale, qui particolarmente abbondante. Anche gli ossidi di ferro e manganese, che nella scaglia danno il caratteristico aspetto policromo, possono, in seguito a venute secondarie idrotermali, fare assumere un'apparenza assai simile alle marne a Posydonomia. Tuttavia dal punto di vista petrografico e in particolare per gli scopi delle presenti ricerche, il fatto che le rocce in questione appartengano a questo o a quel periodo geologico non assume grande importanza; infatti, come ha avuto occasione di affermare

Giannini stesso, « il limite fra le due formazioni non è praticamente mai marcato sul terreno da un cambiamento litologico apprezzabile ».

Le azioni idrotermali sono molto intense in tutta la zona di M. Valerio, dove non esistono lembi di roccia usciti indenni dall'azione delle acque calde, che evidentemente hanno investito l'intera formazione mantenendola a lungo al disotto del livello piezometrico della falda idrotermale. Anche oggi a quota 27, al piede di M. Valerio, abbiamo la fuoriuscita delle acque termominerali, utilizzate nello stabilimento di Caldana (Merciai 1904, Porlezza, Pirrone 1957) <sup>(1)</sup>; inoltre nella coltivazione del giacimento di cassiterite di M. Valerio, effettuata durante l'ultima guerra, si sono incontrate queste acque nei livelli più profondi (Stella 1955). I fenomeni di caolinizzazione più intensi si trovano al contatto tra le rocce calcaree del Lias (e in piccola parte del Trias) e le masse argilloso-marnose del Dogger. Le numerose faglie che Giannini ha individuato nella zona di M. Valerio, e che si possono osservare con molta evidenza attraverso le numerose breccie e liscioni nella zona di contatto, hanno facilitato la salita di acque termali moderatamente mineralizzate, che hanno agito più intensamente in detta zona di contatto, ma sono penetrate, approfittando specialmente dei piani di scistosità, in tutta la formazione argilloso-marnosa con un'impregnazione minuta, irregolare e discontinua.

Le azioni più evidenti sono quelle dovute ad acque modestamente termali e mineralizzate, che dopo aver portato sostanze alcaline, hanno variato il loro pH fino ad una notevole acidità, producendo abbondante silicizzazione. Queste acque, attraversando giacimenti metalliferi, preesistenti, hanno mobilizzato ioni Fe, Mn, Pb, Zn, As e ricostituito, al contatto o all'interno della massa argilloso-marnosa, depositi di limonite, ematite, siderite, e, in minor misura, di calamina, pirolusite, angle-site, adamina, scorodite, ecc.

Alcune vecchie cave, poste lungo la strada da Palmentello a Botroi ai Marmi, hanno messo in luce l'esistenza di masse caoliniche sotto una

---

(<sup>1</sup>) Le acque termali sgorgano in due gruppi di sorgenti posti alla base del rilievo di Campiglia. Il gruppo più importante, chiamato « il cratere », ha una temperatura di 43°4 C, una portata di 50 litri al minuto primo (Merciai 1904) e la seguente composizione chimica per litro, espressa in grammi (Porlezza, Pirrone 1957): Na' 0,0322, K' piec. quant., Li' p. quant., Mg'' 0,0003, Ca'' 0,4829, F'' 0,0010, Cl' 0,0398, SO'' 1,4383, HCO<sub>3</sub> 0,1635 = gr. 2,2580 — CO<sub>2</sub> libera 0,0591, H<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> 0,0552, HBO<sub>3</sub> presente. E' classificata come acqua solfato-calcica-magnesiacca-bicarbonato-ipertermale.

coltre terroso-ciottolosa di alcuni metri. Analogamente accade al di là della via Aurelia, in corrispondenza del Podere Lotrine, dove il caolino viene estratto anche oggi con regolare concessione, unitamente a quarzo, generalmente in sferoidi. Altre cave di caolino, nelle quali si utilizzava spesso anche quarzo, esistono anche al podere Sassogrosso e negli stessi cantieri di S. Barbara, in corrispondenza della vecchia miniera di cassiterite.

La formazione marnosa, che porta più o meno evidenti i segni di azioni idrotermali, si stende anche a E di M. Valerio al Poggio Angelica e nell'alta valle del Temperino. In quest'ultima zona, specialmente in corrispondenza del taglio fresco dovuto alla costruzione di una nuova strada, si possono osservare, accanto a rocce caolinizzate dove la mineralizzazione a ossidi e solfati indica l'azione di acque termali, rocce ancora inalterate o poco alterate. Si tratta di marne grigie, compatte, fossilifere, a frattura scheggiata.

Per le ricerche ho prelevato i campioni sia nella valle del Temperino, dove ho potuto cogliere i vari termini di passaggio tra le marne inalterate e i prodotti profondamente caolinizzati, sia nella zona sud-occidentale: al cantiere S. Barbara, alla grande cava abbandonata a E di Palmentello nella valle Pozzatello, al Podere Sassogrosso in un piccolo assaggio di ricerca eseguito qualche anno fa.

Ho sottoposto a ricerche microscopiche, röntgenografiche, termodifferenziali e chimiche, sette campioni di valle Temperino, che presentavano diverso grado di idrotermalizzazione: precisamente il campione  $T_1$  si poteva considerare una marna inalterata, il  $T_2$  una marna leggermente mineralizzata, il  $T_4$  un'argilla tanto idrotermalizzata da aver perduto completamente il carbonato di calcio e così via fino al  $T_7$ , che aveva l'aspetto di un vero e proprio caolino. Ho eseguito uguali ricerche anche su un campione della cava di valle Pozzatello, su due campioni del podere Sassogrosso e su uno del cantiere S. Barbara. I risultati di dette ricerche sono esposti brevemente qui di seguito.

### **Ricerche microscopiche.**

Campione  $T_1$  (Valle Temperino). Roccia grigia a frattura scheggiata, con vene di calcite. Sono visibili sulle superfici di frattura impronte di fossili. Al microscopio in sezione sottile la grana appare minuta, formata prevalentemente da calcite, con pochi granuli di quarzo, di clorite e di muscovite, tutti di chiara genesi primaria, ossia

sedimentati insieme alla calcite. Si scorge inoltre altra calcite, in questo caso secondaria, per la giacitura in vene, ed ossidi di ferro. Questa roccia, trattata con acido cloridrico diluito freddo, lascia un abbondante residuo, costituito da un minerale minutamente lamellare a birifrazione media ed estinzione pressochè retta, da un minerale granulare a bassa birifrazione e da quarzo.

Determinazioni coi liquidi a indice noto hanno dato per il minerale minutamente lamellare i seguenti valori:

$$n_{\alpha} = 1,556 \quad n_{\gamma} = 1,595$$

che concordano bene, unitamente alle altre caratteristiche ottiche, con gl' indici di rifrazione della muscovite.

Il minerale granulare, molto minuto, presenta invece un indice medio di 1,57 e potrebbe rientrare fra i minerali del gruppo della clorite.

T<sub>2</sub> (id.). Roccia di colore roseo, zonata, mineralizzata. Al microscopio in sezione sottile tessitura molto minuta, formata da calcite, con qualche cristallo o qualche aggregato di clorite, muscovite e quarzo. Numerose le chiazze ferruginose, generalmente limonitiche, irradiantesi da minerali di ferro alterati. Vi è una torbidità diffusa, dovuta probabilmente alla parte siltosa.

Il residuo lasciato dopo trattamento con HCl diluito freddo è abbondante. Vi si riconosce il quarzo, la muscovite e un minerale granulare probabilmente cloritico, con bassa birifrazione e indice di rifrazione medio 1,57.

T<sub>3</sub> (id.). Roccia parzialmente scistosa, incrostata da patine ferromanganesifere brune. Vi sono parti dure e straterelli teneri.

Al microscopio in sezione sottile si scorgono vene di quarzo e di minerale opaco ferruginoso, che legano una massa quarzoso-argillosa in cui il quarzo assume struttura sferulitica. Potrebbe trattarsi in questo caso di noduli di selce originari, ulteriormente mineralizzati a quarzo per azione idrotermale.

T<sub>4</sub> (id.). Roccia rossastra, fratturata, tenera. Al microscopio in sezione sottile aggregato minuto eterogeneo, pseudomorfo su minerale lamellare di maggiori dimensioni. L'indice di rifrazione e la birifrazione presentano valori medi. Si nota inoltre qualche cristallo di quarzo e numerose vene o isole di minerale opaco ferruginoso. Rare la biotite e la clorite.

Coi liquidi a indice noto si hanno i seguenti valori per il minerale micaceo:

$$n\beta = 1,580 \quad n\gamma = 1,588$$

T<sub>5</sub> (id.). Roccia rosso cupo, tenera, fissile. Al microscopio in sezione sottile le patine ferruginose la rendono quasi opaca. Si scorge che la tessitura è minutamente granulare e qua e là emergono laminette di mica e granuli di quarzo.

Con trattamento con HCl 20% caldo si allontana la patina ferruginosa dal minerale micaceo che presenta i seguenti indici di rifrazione:

$$n\beta = 1,570 \quad n\gamma = 1,578$$

Detti valori sono assai bassi per una tipica muscovite e meglio si adattano a un termine illitico. Potrebbe sorgere l'idea che tale basso indice fosse provocato dal trattamento con acido, tuttavia, pur non potendo escludere un'influenza in questo senso, si vedrà in seguito che il minerale in questione è proprio classificabile come illite.

T<sub>6</sub> (id.). Roccia variegata, dura, compatta. Al microscopio questo campione risulta formato quasi esclusivamente da quarzo, sia in vene e cristalli abbastanza grandi, sia in aggregati microcristallini, che presentano struttura sferulitica. Il quarzo appare molto ricco d'inclusi liquidi e gassosi, disposti in serie di minute bollicine. Nelle vene sono presenti anche minerali feriferi. E' questo un caso di completa silicizzazione per via idrotermale. In tal caso appaiono superflue determinazioni con altri metodi, data la facile identificazione del quarzo per sola via microscopica.

T<sub>7</sub> (id.). Materiale bianco-neve, con qualche patina giallastra, poco coerente, farinoso. Non è possibile ricavarvi sezioni sottili. L'osservazione microscopica permette il riconoscimento di un minerale micaceo in minute laminette con  $n\alpha = 1,560$ ,  $n\gamma = 1,593$ . Accanto al minerale micaceo vi è quarzo, poca clorite con  $n\beta = 1,61$  ed ematite.

T<sub>8</sub> (Cava di valle Pozzatello). Materiale bianco con patine giallastre poco coerente. Al microscopio si scorge un solo minerale a basso potere birifrattivo, che presenta un indice di rifrazione medio sull'1,567. Rara la calcite.

T<sub>9</sub> (Podere Sassogrosso). Campione giallastro, scabro, poco coerente. L'osservazione microscopica del campione polverizzato rivela la presenza di quarzo, di caolinite, di poca calcite e di un minerale lamel-

lare a indice di rifrazione medio e potere birrifrattivo piuttosto elevato, molto simile alla muscovite, ma con la sostanziale diversità di presentare allungamento negativo. Gl'indici di rifrazione sono:  $n_{\omega} = 1,575$ ,  $n_{\varepsilon} = 1,593$ ,  $\varepsilon - \omega = 0,018$ . Si tratta di alunite, alla cui identificazione ha avuto una parte preponderante la curva di analisi termica differenziale.

T<sub>10</sub> (Cantiere S. Barbara). Campione bianco neve con qualche spalmatura giallastra. E' del tutto incoerente. Presenta un minerale argilloso candidico a basso potere birifrattivo con indice medio 1,562, un minerale lamellare di tipo micaceo con  $n_{\alpha} = 1,563$ ,  $n_{\gamma} = 1,583$ , qualche granulo di quarzo ed alcuni residui di feldspato con  $n_{\alpha} > 1,54$ .

### Ricerche röntgenografiche

Ho sottoposto i campioni sopra elencati, ad eccezione del T<sub>6</sub>, sufficientemente determinato per via microscopica come quarzo idrotermale, a sedimentazione frazionata. Dei campioni T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub>, contenenti abbondante carbonato di calcio, è stata eseguita la sedimentazione del residuo argilloso, previo trattamento prolungato con HCl diluito freddo.

La granulometria ottenuta su campioni di gr. 20, riferita a corrispondenti particelle sferiche, è la seguente:

	> 30 $\mu$	30-12 $\mu$	12-5 $\mu$	5-1 $\mu$	1-0,1 $\mu$	0,1 $\mu$	< 0,1 $\mu$
T <sub>1</sub>	4,8	3,7	4,0	3,2	2,0	2,0	1,2
T <sub>2</sub>	9,7	5,1	2,4	2,1	0,5	—	—
T <sub>3</sub>	7,6	6,3	2,2	2,5	0,1	0,1	0,2
T <sub>4</sub>	10,8	3,0	2,0	1,8	1,7	0,3	0,4
T <sub>5</sub>	10,0	3,2	1,8	1,8	1,3	0,7	1,2
T <sub>7</sub>	11,5	1,8	1,7	1,7	0,9	0,5	1,0
T <sub>8</sub>	8,0	9,6	0,6	0,9	0,5	0,2	0,2
T <sub>9</sub>	3,8	6,5	5,2	3,5	0,6	0,2	0,2
T <sub>10</sub>	12,8	4,8	1,0	0,8	0,6	—	—

Buona parte di queste frazioni sono state sottoposte ad esame diffrattometrico con apparecchio Hilger e Watt e radiazione CuK $\alpha$ . Tale esame aveva lo scopo principale di fornire le prime indicazioni specialmente sul tipo di minerali argillosi presenti e di cogliere le variazioni dovute alla differenza granulometrica delle varie frazioni.

I risultati ottenuti hanno permesso di classificare i campioni in

due diverse categorie: quelli di tipo micaceo e quelli di tipo candidico. Appartengono alla prima categoria tutti i campioni di valle Temperino, sia inalterati o poco alterati, sia profondamente trasformati. I campioni candidici invece provengono da valle Pozzatello, da S. Barbara e dal Sasso Grosso, località tra loro vicine e prossime al contatto coi calcari mesozoici.

Tra i campioni non caolinitici alcuni presentano interferenze riferibili alla clorite (13,94 Å, 7,06 Å e 4,70 Å) e tale attribuzione è stata confermata da ulteriori ricerche. Si tratta dei campioni inalterati o poco alterati. Le interferenze della clorite compariranno anche, come vedremo, sia pure assai deboli, nel campione T<sub>9</sub>.

La mancanza delle interferenze a 7 Å e a 3,52 Å, caratterizza il gruppo dei campioni T<sub>4</sub>, T<sub>5</sub>, T<sub>7</sub>, dove è scarsissima la clorite e manca la caolinite. Molto intense invece in questi campioni le interferenze a 10 Å e a 5 Å, caratteristiche di minerali di tipo muscovitico o illitico.

Nei campioni candidici possono mancare le interferenze del minerale micaceo, come nel campione T<sub>8</sub>, dove assumono grande intensità quelle della caolinite (7,13 Å, 3,56 Å), accanto a deboli interferenze della calcite a 3,84 Å e a 3,03 Å, minerale che era stato individuato in piccolissime quantità anche per via microscopica, e nel campione T<sub>9</sub>, dove compaiono invece a 4,91 Å, 3,49 Å e 2,98 Å le interferenze della alunite e a 3,24 Å quella del feldspato. Nel campione T<sub>10</sub>, accanto alle interferenze della caolinite, compaiono anche quelle del minerale micaceo e quelle del feldspato.

Il quarzo, presente in quasi tutti i campioni, raggiunge percenti elevatissimi nel campione T<sub>3</sub>, quasi esclusivamente quarzoso. Tuttavia, nei campioni argillosi, il quarzo tende a sparire nelle frazioni corrispondenti a diametri inferiori a 1 $\mu$ . Vengono arricchite invece, circa con uguale incremento, caolinite, clorite e minerali micacei.

Per un'ulteriore conferma ai dati diffrattometrici ho eseguito nelle frazioni inferiori ai 0,01 $\mu$ , che, come si è detto, sono quelle che risultano maggiormente impoverite di quarzo, alcuni spettrogrammi Debye e di aggregato. Gli esami sono stati effettuati con camera di 114,6 cm. di diametro e radiazioni Fe K $\alpha$  su scagliette orientate. I risultati non sono stati sostanzialmente diversi da quelli ottenuti con le diffrattometrie, tuttavia nel campione T<sub>9</sub> è comparsa una debolissima interferenza a 13,97 Å, che conferma la presenza di piccole quantità di clorite in detto campione. La clorite però scompare nelle frazioni più fini. Un prepa-

rato eseguito sulla frazione di  $1-0,1\mu$ , arroventata a  $620^\circ$ , non ha mostrato la benchè minima traccia d'interferenza nell'ambito dei  $14 \text{ \AA}$ .

Negli spettrogrammi Debye del campione  $T_9$  si sono potute identificare con ancora maggiore sicurezza le principali interferenze dell'alunite, che compare sia nelle frazioni grossolane, sia in quelle minute. In un campione di  $1-0,1$ , sono state determinate le seguenti:

d (Å)	I
5,65	d
4,91	m
3,46	d
2,97	f
2,88	d
2,48	d
2,29	m
2,18	d
1,90	m
1,74	md

Tracce dell'interferenza  $13,9 \text{ \AA}$  della clorite sono comparse nelle frazioni anche finissime dei campioni  $T_5$  e  $T_7$ . Per poter stabilire con maggiore sicurezza che il minerale presente era effettivamente una clorite e che le interferenze non erano da assegnare a un termine montmorillonitico, i campioni  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_5$  e  $T_7$  (frazione di  $0,1\mu$ ) sono stati trattati con glicerina e su essi sono stati effettuati altri spettrogrammi di aggregato. In detti spettrogrammi le interferenze a  $14 \text{ \AA}$  e a  $7 \text{ \AA}$ , attribuite alla clorite, non hanno subito spostamenti, confermando così esatta l'attribuzione.

Stabilita così la presenza, in alcuni campioni, di clorite e l'assenza in tutti di montmorillonite; individuata nel campione  $T_9$  l'alunite, restava ancora incerta l'attribuzione del minerale micaceo a illite o a sericite. La posizione delle interferenze è praticamente la stessa. Secondo Mackenzie (Mackenzie 1954) le interferenze  $1,64 \text{ \AA}$  e  $2,85 \text{ \AA}$  sono nette nella muscovite, diffuse nella illite; le interferenze  $4,5 \text{ \AA}$  e  $2,56 \text{ \AA}$  hanno intensità media o media-forte nella muscovite, forte o molto forte nell'illite; l'interferenza  $3,09 \text{ \AA}$  è poco frequente nella muscovite, molto frequente nell'illite. Molti autori, tra cui Gallitelli (Gallitelli 1955) utilizzano anche, per mettere in luce una tendenza al disordine retico-

lare, la sensibile sfumatura verso l'interno dello spettro dell'interferenza 10 Å.

Anche nel mio caso si sono verificate alcune delle sopra indicate differenze, specialmente là dove i campioni erano costituiti quasi esclusivamente da aggregati micacei. Ad esempio nei campioni  $T_4$  e  $T_5$ , che, come vedremo meglio in seguito, sono da considerarsi di natura illitica, le interferenze a 1,64 Å e a 2,85 Å sono meno nette che nel campione  $T_7$ , che anche per altra via risulterà essenzialmente muscovitico. L'interferenza a 10 Å nei primi due campioni è più sfumata verso l'interno dello spettro che nel terzo. Ancor più evidente è l'aspetto più marcato e netto di molte interferenze della muscovite del campione  $T_7$  rispetto a quelle dell'illite dei campioni  $T_4$  e  $T_5$ . Questo fatto si osserva bene anche nelle diffrattometrie dove l'intensità delle interferenze 9,87 Å, 5,00 Å e 3,33 Å appare assai maggiore nel campione  $T_7$  di quanto lo sia nei campioni  $T_4$  e  $T_5$ .

Il dubbio che il diverso stato di aggregazione del minerale micaceo nei tre campioni possa avere influenzato, con una diversa orientazione, l'intensità delle interferenze, è stato poi tolto dalla concordanza delle altre determinazioni: termodifferenziali e chimiche.

### Ricerche termodifferenziali.

Le analisi termiche differenziali sono state eseguite sulle porzioni minute di tutti i campioni, ad eccezione del  $T_6$ , che, come si è già detto, è risultato esclusivamente quarzifero. Sono state seguite le norme indicate da Gallitelli, Cola, Alietti (Gallitelli, Cola, Alietti 1954) ed è stato utilizzato un intervallo di temperatura tra 50° e 1000°C.

Nel campione  $T_1$  l'analisi è stata eseguita sulla porzione inferiore a 0,1 $\mu$  del residuo argilloso, dopo trattamento con HCl molto diluito freddo. E' ben visibile il pronunciato minimo endotermico a 605°, attribuibile alla clorite, che è posta in evidenza anche dal flesso da 800° a 860°. E' da escludere la caolinite per la mancanza assoluta di un massimo in prossimità dei 1000°. La perdita d'acqua avviene, quasi esclusivamente, all'inizio. La curva d'analisi termica conferma quindi la presenza di clorite, già identificata per via microscopica e röntgenografica; resta invece, come era da aspettarsi, pressochè insensibile al minerale micaceo. Se tuttavia detto minerale fosse stato di tipo illitico, vi sarebbe stato da aspettarsi almeno un pronunciato flesso per perdita d'acqua sui 110-120°.

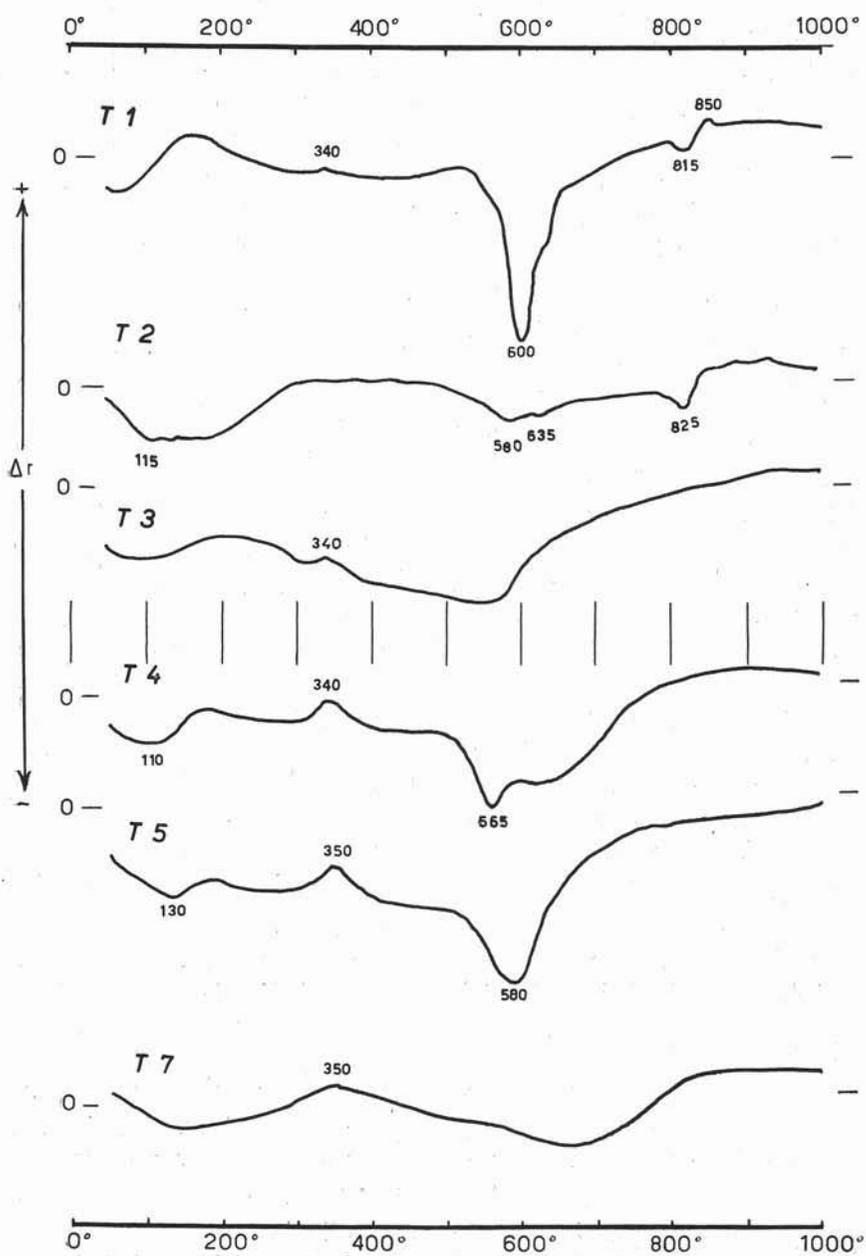


Fig. 1.

Il campione  $T_2$  mostra assai meno evidenti il minimo e il flesso della clorite, complicati, sembrerebbe, da un minimo della illite a  $580^\circ$ . Questa attribuzione è convalidata dalla perdita d'acqua massima a  $110^\circ$ . La minore evidenza delle caratteristiche della clorite è in buon accordo con le altre osservazioni, che ci indicano, per questo campione, un aumento quantitativo del minerale micaceo a spese appunto della clorite.

Il campione  $T_3$ , eminentemente quarzoso, non ha una curva molto utilizzabile ai fini diagnostici delle modestissime frazioni argillose in esso contenute, inferiori quantitativamente anche agli ossidi di ferro.

Nei campioni  $T_4$  e  $T_5$ , sempre privi di caolinite, la clorite è in quantità minima, come hanno dimostrato le esili tracce negli spettrogrammi di aggregato. Quindi le variazioni delle curve di analisi termica differenziale sono dovute esclusivamente al minerale micaceo e a qualche ossido di ferro e manganese. Rispetto alle curve precedenti vediamo che qui la maggior perdita d'acqua avviene dopo i  $110^\circ$  ed esiste un minimo, abbastanza sentito, rispettivamente a  $565^\circ$  e  $580^\circ$ . Questo andamento è in buon accordo con le curve di analisi termica relative a illiti (Galles del Sud e Illinois), riportate da Mackenzie (Mackenzie 1957) e con quella dell'Andreattite studiata da Pellizzer e Guidetti (Pellizzer, Guidetti 1959). L'attribuzione del minerale micaceo di questi campioni a un tipo illitico è in buon accordo coi dati ottici e conferma le impressioni riportate nella lettura degli spettrogrammi Debye e delle diffrattometrie.

Il campione  $T_7$  risulta costituito in modo pressochè totale da minerale micaceo. Nelle porzioni minute scompaiono il quarzo e l'ematite, mentre la clorite è appena avvertibile in buoni spettrogrammi di aggregato.

La curva di analisi termica non presenta minimo e massimi accentuati, che comunque non arrivano come intensità a quelli del materiale illitico dei campioni  $T_4$  e  $T_5$ . E' da pensare quindi, e le prove chimiche lo confermeranno, che il minerale micaceo sia prevalentemente costituito da un termine muscovitico.

La curva del campione  $T_8$  è veramente caratteristica della caolinite. Il minimo endotermico a  $615^\circ$  e il massimo esotermico a  $960^\circ$  sono pronunciatissimi. La perdita d'acqua avviene prima dei  $110^\circ$ . Tra le impurità, la calcite, presente nelle frazioni fino a  $1\mu$ , provoca un caratteristico picco endotermico a  $930^\circ$  e forse anche il flesso a  $450^\circ$ .

Il campione  $T_9$  è quello su cui le ricerche termodifferenziali si sono dimostrate particolarmente necessarie per rivelarne la composizione.

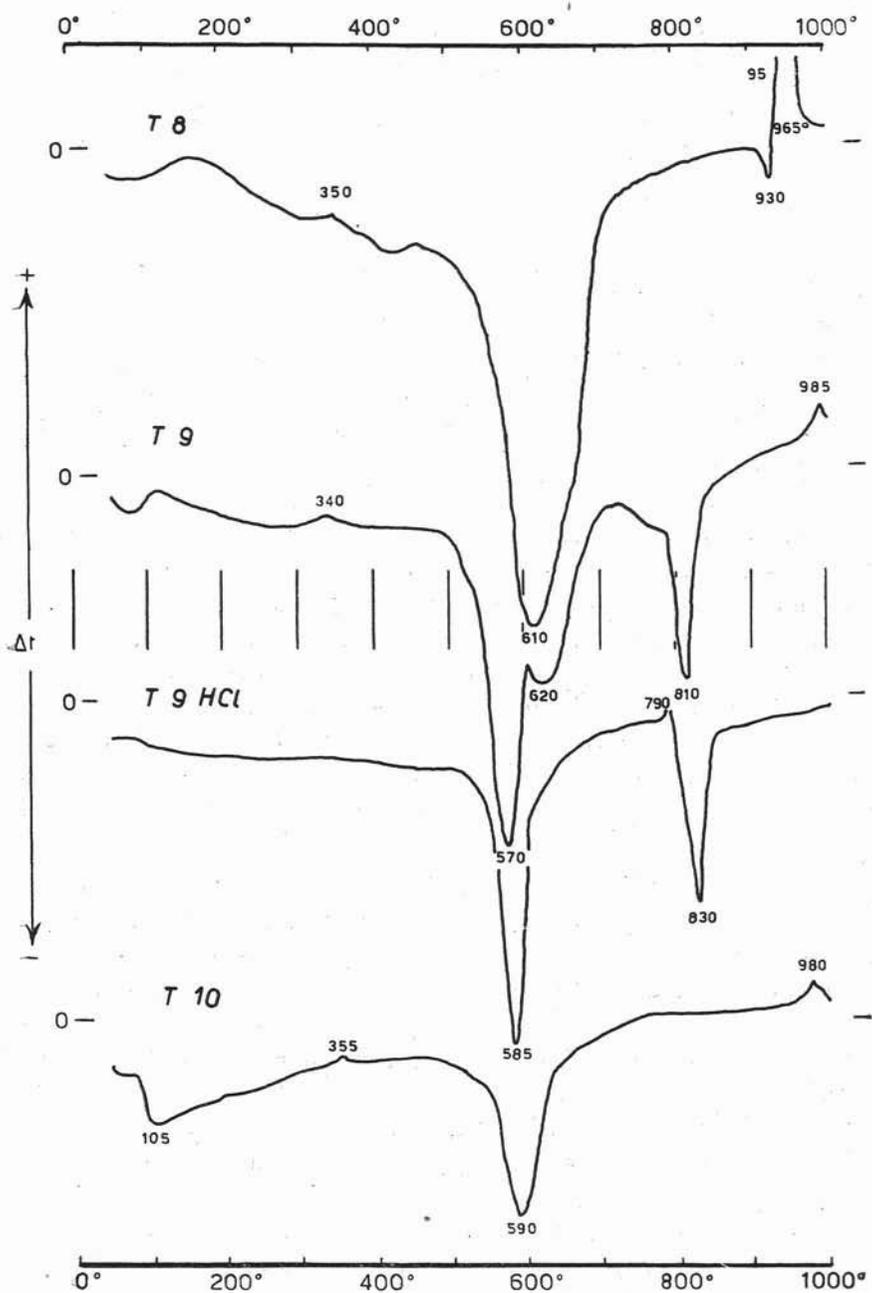


Fig. 2.

Il caratteristico andamento con tre minimi endotermici a 570°, 620°, 820° e un massimo esotermico a 980° ha indicato la presenza di caolinite (minimo a 620° e massimo a 980°) e di alunite (i due grandi picchi a 570° e 820°). Approfittando del fatto che l'alunite non è solubile in HCl, il materiale è stato trattato a caldo con HCl a media concentrazione per la durata di due ore. La curva di analisi termica, eseguita sulla porzione insolubile, è quella caratteristica dell'alunite. L'andamento è preciso a quello della classica alunite della Tolfa, eseguita per confronto e simile a quello dell'alunite di Almeria (Spagna), analizzata da Cocco (Cocco 1952), che tuttavia non pone in evidenza il massimo esotermico a 790°, dovuto alla formazione di  $\beta$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che, secondo Mackenzie (Mackenzie 1957) è una delle caratteristiche distintive tra alunite KAl<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, in cui è ben sviluppato, e jarosite KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, dove è ridotto o manca.

Il campione T<sub>10</sub>, in cui erano stati identificati per via microscopica e röntgenografia caolinite e minerale micaceo, ha una curva di analisi termica differenziale in cui sono manifesti i segni della presenza di caolinite: il minimo endotermico a 590° e il massimo esotermico a 980°. La perdita d'acqua iniziale è sensibile. La presenza di caolinite accanto a minerale micaceo rende però problematico riconoscere, per la sovrapposizione dei rispettivi picchi sui 600°, se il minerale micaceo è un termine illitico, come potrebbe far pensare l'indice massimo di rifrazione  $n_{\gamma}$ , che s'aggira sul valore di 1,589.

### Ricerche chimiche.

Sono state eseguite analisi chimiche quantitative sui campioni T<sub>1</sub>, T<sub>5</sub>, T<sub>7</sub>, T<sub>8</sub>, T<sub>9</sub>. Inoltre esistevano già due analisi eseguite al tempo delle mie ricerche sui giacimenti metalliferi del Campigliese, ma allora non pubblicate, su campioni provenienti dalla cava grande di caolino di valle Pozzatello e dal podere Sassogrosso. Ho indicato queste due analisi rispettivamente T<sub>8</sub> bis e T<sub>9</sub> bis. Il campione T<sub>8</sub> bis è simile di aspetto al T<sub>8</sub>, ma la sua composizione è sensibilmente diversa. Il campione T<sub>9</sub> bis è invece diverso anche di aspetto dal T<sub>9</sub>; si presenta bianco e pulverulento.

Nel campione T<sub>1</sub>, che è la marna non trasformata, ho eseguito la analisi sul residuo argilloso, dopo trattamento con HCl diluito freddo, determinando a parte la percentuale di carbonato di calcio. Sugli altri

campioni l'analisi si riferisce alla roccia non trattata chimicamente, nè sottoposta a sedimentazione frazionata.

	T <sub>1</sub> (*)	T <sub>5</sub>	T <sub>7</sub>	T <sub>8</sub>	T <sub>9</sub>	T <sub>8bis</sub>	T <sub>9bis</sub>
SiO <sub>2</sub>	59,88	55,60	60,58	38,68	59,76	57,16	59,12
TiO <sub>2</sub>	0,60	2,04	1,24	0,08	0,76	0,63	0,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,15	22,07	20,41	44,77	16,76	26,17	24,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64	8,09	4,89	0,80	1,05	0,40	0,50
FeO	4,29	0,14	0,41	0,14	0,13	0,08	0,15
MnO	0,10	0,27	0,02	—	—	—	—
CaO	0,44	0,52	0,34	0,62	0,23	0,46	0,58
MgO	6,14	0,06	1,60	0,04	0,20	0,60	0,65
Na <sub>2</sub> O	0,85	0,90	0,18	0,52	1,25	1,54	0,26
K <sub>2</sub> O	1,75	3,85	5,53	0,29	2,20	4,25	5,45
SO <sub>2</sub>	—	—	—	—	4,29	2,10	0,98
S	0,40	—	—	0,08	—	—	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—	0,40	—	—	—
H <sub>2</sub> O+	6,54	4,92	3,95	14,01	14,05	6,30	6,00
H <sub>2</sub> O-	0,80	1,49	0,88	0,38	0,18	1,00	1,12
	100,58	99,95	100,03	100,81	100,86	100,69	100,12
—O	0,20			0,04			
	100,38			100,77			

(\*) CaCO<sub>3</sub> = 68,66%.

Tra l'analisi del sedimento argilloso della marna T<sub>1</sub>, ossia della roccia non trasformata dalle azioni idrotermali, e le altre più o meno profondamente trasformate, si nota: un generale impoverimento di Mg, dovuto alla demolizione della clorite. Una percentuale variabile di ferro, dovuta a maggiore o minore rideposizione dei suoi sali nelle rocce trasformate, questa volta però sotto forma di ferro trivalente, mentre nella marna si trattava, nella grande maggioranza, di ferro bivalente, anche esso legato alla clorite. Una stabilità del calcio, presente sempre in percenti molto bassi. Il sodio, che parte da un valore di Na<sub>2</sub>O = 0,85 nel campione T<sub>2</sub>, arriva come massimo a 1,54 nel campione T<sub>8</sub> bis e a un minimo di 0,18 nel campione T<sub>7</sub>. Il potassio invece subisce arricchimenti, spesso anche notevoli (da 1,75 K<sub>2</sub>O nel T<sub>1</sub> a 5,53 nel T<sub>7</sub>), oppure, nel solo caso del T<sub>8</sub>, forte impoverimento (K<sub>2</sub>O = 0,29). Tranne nel predetto campione T<sub>8</sub>, in tutti gli altri è sempre assai spiccato il predominio del potassio sul sodio. La percentuale di acqua è sempre maggiore

nei campioni caolinitici, è particolarmente bassa nel campione sericitico T<sub>7</sub>.

Anche l'allumina tende a aumentare, passando da un valore 18,15 nel campione cloritico-sericitico a un massimo 44,77 nel campione caolinitico T<sub>8</sub>. Si nota invece una diminuzione nel campione alunitico T<sub>9</sub>. Lo zolfo si trova sia sotto forma di solfato, sia allo stato di solfuro; quest'ultimo caso è più raro, perchè di solito i solfuri, formati in un primo tempo, non hanno resistito all'azione termale successiva.

In vista di una conferma della presenza di illite in alcuni campioni e di sericite in altri, ho eseguito determinazioni quantitative di K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O in campioni ultrafini (< 0,1 $\mu$ ), dove il minerale micaceo risulta all'analisi röntgenografica sufficientemente puro, non comprendendo più interferenze del quarzo o dell'ematite. Sono stati scelti il campione T<sub>5</sub>, classificato come illitico e il campione T<sub>7</sub> di tipo, come si è visto, sericitico. I risultati ottenuti sono i seguenti:

	T <sub>5</sub> (0,1)	T <sub>7</sub> (0,1)
K <sub>2</sub> O	4,10	7,68
Na <sub>2</sub> O	1,09	0,28
	} 5,19	} 7,96
H <sub>2</sub> O +	7,40	6,20
H <sub>2</sub> O —	1,72	1,20
	} 9,12	} 7,40

Come si vede la differenza è nettamente sensibile. Il minerale micaceo del campione T<sub>7</sub> è molto vicino alla muscovite, tutt'al più, secondo la classificazione di Mackenzie (Mackenzie 1954), può venir considerato un'idromuscovite. Il minerale micaceo del campione T<sub>5</sub>, che presenta un contenuto in alcali assai modesto, non v'è dubbio che rientri nel campo delle illiti nel senso di Brindley (Brindley 1951) e di Grimm (Grimm 1953).

### Conclusioni.

Le presenti ricerche sul «caolino» di Campiglia consentono le seguenti precisazioni:

I cosiddetti caolini sono costituiti da minerali muscovitici, illitici, caolinitici e alunitici, secondo le paragenesi sopra indicate. In nessun caso nanno rapporti diretti col granito aplitico di Botro ai Marmi, quindi non derivano, come è stato affermato, da graniti a mica bianca,

ma da minerali appartenenti sia alla formazione sedimentaria delle « marne a Posydonomia » sia a quella della « scaglia », sottoposti a successive azioni idrotermali. L' accertamento di tale genesi non giustifica quindi più la classificazione proposta da Ventriglia di « endosialiti », termine riservato ai minerali argillosi derivati da rocce magmatiche.

Le rocce non trasformate contengono, accanto alla calcite, un minerale micaceo di tipo muscovitico, clorite e quarzo. L' azione idrotermale porta alla distruzione del carbonato di calcio e della clorite, con arricchimento del minerale micaceo, che, il più delle volte, diviene il costituente di gran lunga predominante. La mica risulta o di tipo illitico o di tipo muscovitico e idromuscovitico. Al contatto tra le formazioni marnose e i calcari, accanto al minerale micaceo si ha caolinite, sulla cui genesi, non avendo elementi sufficienti per sostenere l' ipotesi di una derivazione dalle miche, potrebbe aver significato la presenza di residui feldspatici osservati in alcuni campioni. In certe posizioni scompare il minerale micaceo e resta la caolinite a volte però accompagnata da alunite.

Non ho trovato minerali a reticolo espandibile o minerali a strati misti. In particolare non mi è stato possibile individuare, malgrado ne abbia fatta accurata ricerca, la benchè minima traccia di halloysite, in precedenza segnalata per il giacimento.

Per quel che riguarda la genesi si può tener conto delle variazioni nel tempo della composizione delle acque termali che ancora esistono alle Terme di Caldana. Le venute idrotermali devono aver agito nelle successioni di tempo in modo diverso sulle rocce, analogamente a quanto Andreatta mise in evidenza a Capalbio (Andreatta 1948). Quelle più antiche, ancora mineralizzanti, come dimostrano i numerosi solfuri metallici presenti, devono aver agito in ambiente alcalino e portato in circolo ioni K in notevole concentrazione. I prodotti caratteristici di queste azioni sono i minerali di tipo sericitico o idromuscovitico, come quelli del campione T<sub>7</sub>. L' abbassamento dell' alcalinità delle soluzioni idrotermali accompagnata dalla diminuzione degli ioni trasportati e della temperatura ha fatto sì che dette acque, agendo a volte sulle stesse rocce già trasformate, a volte su altre ancora integre (la scarsa permeabilità delle marne rende irregolare la circolazione e la trasformazione), abbiano operato più come sottrazione di ioni che come apporto. Sarebbero stati quindi impoveriti di ioni potassio e arricchiti di acqua i minerali micacei, generando le illiti, che, in alcuni casi sono diventate il

minerale assolutamente dominante. E' da ricordare che in questa fase sono stati posti in circolo notevoli quantità di ioni Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, che si sono ridepositati nell'ambito delle rocce illitiche, impartendo spesso a queste colori bruni, rossi o nerastri.

In tempo successivo le acque termali si sono impoverite ulteriormente di ioni e hanno perduto completamente il primitivo carattere alcalino. E' questa la fase di deposizione del quarzo, di formazione di solfati (alunite del campione T<sub>9</sub>) e di comparsa di caolinite o mescolata con minerale micaceo (T<sub>10</sub>), o coll'alunite (T<sub>9</sub>) o quasi pura (T<sub>8</sub>).

*Istituto di Mineralogia dell'Università di Modena, 14 settembre 1961.*

#### BIBLIOGRAFIA

- ANDREATTA S., *Studio del giacimento idrotermale di minerali argillosi di Capalbio (Orbetello)*. « Mem. Acc. delle Scienze dell'Ist. di Bologna », [X], 1948.
- ANDREATTA C., *A new type of illite-hydrothermal deposit*. « Clay Minerals Bulletin », n. 3, 1949.
- ANDREATTA C., *Studio di un nuovo termine della serie illiti idromiche in giacimento idrotermale e considerazione sui passaggi miche-idromiche-montmorillonite*. « Period. di Miner. », 18, 1949.
- KAYLISS N. S., KOCH D. F. A., *Thermal decomposition of alunite*. « Aust. J. Appl. Sci. », 6, 1955, 298-305.
- BERTOLANI M., *Osservazioni sulle mineralizzazioni metallifere del Campigliese (Livorno)*. « Period. di Miner. », 27, 1958, 311-344.
- BRINDLEY G. W., *X-Ray identification and crystal structures of clay minerals*. London, 1951.
- COCCO G., *Analisi termica differenziale di alcuni solfati*. « Period. di Miner. », 21, 1952, 103-141.
- GAE G. M., *Alunite and alunitic clays*. « Journ. Amer. ceram. Soc. », 33, 1950, 208-210.
- GALLITELLI P., *Ricerche su alcune argille della formazione argilloscistosa appenninica. Le argille della zona di Varana, Sassomorello e Castelvecchio nell'Appennino Modenese*. « Atti Soc. Tosc. di Scienze Nat. », Mem., [A], 62, 1955, 88-124.
- GALLITELLI P., COLA M., ALIETTI A., *Su alcuni problemi legati alla tecnica dell'analisi termica differenziale*. « Mem. Acc. Naz. Lincei », [2], 4, 1954.
- GIANNINI E., PIERUCCINI R., TREVISAN L., *Calcari con liste di selce e diaspri. Ipotesi geologiche e geochemiche sulla loro genesi*. « Mem. Soc. Tosc. di Scienze Nat. », [A], 57, 1950.
- GIANNINI E., *Geologia dei Monti di Campiglia Marittima (Livorno)*. « Boll. Soc. Geol. Ital. », 74, 1955.
- GRIM R. E., *Clay Mineralogy*. London, 1953.

- KULP J. L., ADLER H. H., *Thermal study of jarosite*. « Amer. Journ. of Sci. », 248, 1950. 475-487.
- LEVINSON A. A., *Studies in the mica group: polymorphism among illites and hydrous micas*. « Amer. Miner. », 40, 1955.
- LOTTI B., *Geologia della Toscana*. « Mem. descr. Carta geol. d'Italia », 13, 1910.
- MACKENZIE R. C., *Los minerales de la Arcilla su identificacion y relaciones con la ciencia del suelo*. « An. de Edaf. y Fisiol. veg. », 13, n. 2, Madrid, 1954. 111-139.
- MACKENZIE R. C., *The differential thermal investigation of clays*. London, 1957.
- MERCIAI G., *Le acque termali di Caldana presso Campiglia Marittima*. 1904.
- PELLIZZER R., GUIDETTI G., *Ulteriori ricerche sull' Andreattite nuovo termine della serie illiti-idromiche*. « Rend. Soc. Miner. Ital. ».
- PORLEZZA P., PIRRONE P., *Indagini chimiche e chimico-fisiche sull'acqua termominerale di Caldana (Venturina-Livorno)*. « Atti Soc. Tosc. di Scienze Nat. », [4], 64, Pisa, 1957. 265-276.
- SAVELLI F., *Il nuovo giacimento di Caolino e Alloysite di valle Pozzanello, Tirreno*. « Atti Soc. It. Progr. Sc. », 23, 1935. 572-573.
- STELLA A., *La miniera di stagno di M. Valerio e i giacimenti del Campigliese nel quadro della Catena metallifera Toscana*. « Boll. Soc. Geol. Ital. », 74, 1955.
- VENTRIGLIA U., *Sulla costituzione mineralogica e sulla sistematica minerogenetica delle argille*. « Period. di Miner. », 17, 1948. 189-217.