

LE ARGILLE REFRATTARIE DI ESCALAPLANO (NUORO-SARDEGNA)(****)

INDICE

RIASSUNTO	pag. 149
ABSTRACT	” 149
PREMESSA	” 149
UBICAZIONE GEOGRAFICA E CENNI GEOLOGICI	” 149
CAMPIONATURA E METODI DI STUDIO	” 150
RISULTATI E DISCUSSIONE	” 152
Analisi mineralogiche mediante diffrazione ai RX	” 152
Analisi chimiche e determinazioni geochimiche	” 153
Analisi termiche (DTA, TG)	” 156
Analisi per spettrofotometria all'IR	” 157
Osservazioni al SEM	” 158
CONCLUSIONI	” 158
BIBLIOGRAFIA	” 159

RIASSUNTO

Nel settore centro orientale della Sardegna affiorano argille di ambiente fluvio-deltizio e/o lagunare poco profondo, che da diverso tempo sono oggetto di interessi minerari per le loro proprietà refrattarie.

Esse si trovano intercalate fra un basamento regionale metamorfico del Paleozoico (Siluriano-Ordoviciano) ed una coltre carbonatico-dolomitica giurassica (formazione dei "Tacchi").

Lo studio riguarda i materiali presenti in prossimità del centro di Escalaplano. I campioni sono stati raccolti da due fronti di coltivazione distanti qualche centinaio di metri (sezioni A e B), in corrispondenza della località Fontana Piroi e sono stati studiati dal punto di vista mineralogico-petrografico, allo scopo di offrire una loro dettagliata caratterizzazione.

Attraverso XRD, analisi chimiche con determinazione di elementi in tracce, analisi termiche, IR ed osservazioni al SEM, è stato possibile riconoscere l'associazione caratteristica data dal predominio dei minerali argillosi (illite e caolinite prevalenti su smettite e strati misti irregolari del tipo I-MO) sul quarzo con tracce di feldspato (plagioclasio); talora in tracce si sono accertati anche pirite, jarosite, gesso e phillipsite.

Le analisi chimiche hanno evidenziato una presenza di Al_2O_3 oscillante fra 13.34% (camp. B09) e 33.04% (camp. B10) che mediamente risulta attestata su valori alquanto elevati collegati alla partecipazione della caolinite e che giustificano il comportamento refrattario del materiale. Inoltre anche il relativamente basso contenuto di ferro conferisce un elevato livello qualitativo per impiego industriale.

ABSTRACT

Fluvio-deltaic and/or shallow lagoon clay deposits outcropping in eastern-central Sardinia were investigated near

(*)Dipartimento Scienze della Terra, Università di Camerino.

(**)Dipartimento Scienze della Terra - Università della Calabria.

(***)Servizio Chimico del Corpo delle Miniere - Ministero Industria, Commercio e Artigianato, Roma.

(****)Lavoro svolto con il contributo 60% dell'Università di Camerino, responsabile P. MATTIAS.

the village of Escalaplano for their refractory properties. They rest on the Silurian-Ordovician metamorphic basement and are overlain by the Tacchi formation, consisting of Jurassic limestone-dolostone.

Samples were collected in two quarrying areas (A and B) near the Fontana Piroi site. These were analysed for major, minor, and trace elements, and studied using XRD, thermal, IR, and SEM analyses. The phases present include clay minerals (illite, kaolinite, smettite, and mixed-irregular layers of the I-MO type), quartz, as well as traces of plagioclase, pyrite, jarosite, gypsum, and phillipsite.

The occurrence of high Al_2O_3 contents (ranging from 13.34% for sample B09 to 33.04% for sample B10) is related to the presence of kaolinite, which also explains the refractory behaviour of this material. The low iron content of this clay formation makes it potentially attractive for industrial use.

PAROLE CHIAVE: Materiali argillosi refrattari, Sardegna, Escalaplano, Nuoro.

KEY WORDS: Refractory clays materials, Sardinia, Escalaplano, Nuoro.

PREMESSA

Il presente lavoro esamina le caratteristiche giaturali e mineralogico-petrografiche del deposito di argille refrattarie di Escalaplano, in provincia di Nuoro che, allo stato attuale risulta, dal punto di vista minerario-estrattivo, uno dei più importanti dell'isola.

Esso è coltivato solo da alcuni anni ed il suo dimensionamento, desunto da sondaggi geognostici, risulta di vaste cubature anche se non è stato del tutto delimitato.

LOMBARDI & MATTIAS (1987), CARA & MARINI (1988), MARINI *et alii* (1991) hanno riportato, oltre alla descrizione geologica del giacimento, talune indicazioni sulle caratteristiche mineralogico-petrografiche e chimiche dei materiali.

Questi ultimi sono segnalati in letteratura come "argille caolinifere", "argille refrattarie con resti di piante" ed "argille illitico-caolinitiche per ceramica e refrattari con intercalati livelli carboniosi".

Si è ritenuto opportuno approfondire e completare tali ricerche fornendo ulteriori indicazioni scaturite da più approfondite analisi su campioni provenienti da due sezioni messe in vista da ulteriori fronti di estrazione.

UBICAZIONE GEOGRAFICA E CENNI GEOLOGICI

L'area di coltivazione delle argille refrattarie rientra nel F°226- Mandas (tav. Escalaplano, I°-NO), in corrispondenza del toponimo Fontana Piroi [3°07'25"O - 39°37'10"].

Il giacimento è raggiungibile percorrendo la strada provinciale che da Escalaplano procede verso Nord; dopo circa 3 km, ci si immette in una strada in terra battuta che, con un percorso a semicerchio di altri 2 km, raggiunge il pianoro "pranu'e s'ardellu" (Fig. 1).

La coltivazione, compresa fra quota 400 e 425 m, mostra i suoi fronti estrattivi a Sud in corrispondenza delle diramazioni del Rio Piloni che si estendono per 250-300 m con altezze di 15-20 m (Figg. 2-3).

Il giacimento è collocato stratigraficamente alla base dei piastroni carbonatico-dolomitici giurassici denominati "Tacchi" nella medesima posizione di altri noti di argille refrattarie della Sardegna (MATTIAS & MEDICI, 1985a; MATTIAS & MEDICI, 1985b; MARINI *et alii*, 1991).

Le argille refrattarie poggiano sul basamento regionale dato da metamorfiti costituite essenzialmente

da gneiss porfiroidi, scisti, argiloscisti e quarziti, in alternanze talora anche minute (Ordoviciano-Siluriano).

CAMPIONATURA E METODI DI STUDIO

Sono state esaminate due sezioni A e B di 6.8 e 8.15 m di spessore; da esse provengono rispettivamente 10 e 12 campioni.

Il materiale argilloso nettamente stratificato si presenta in banchi suborizzontali e risulta talora fortemente litoide a frattura scistosa. Durante la campionatura, in alcuni livelli sono stati riconosciuti macroscopicamente, e quindi separati dal materiale raccolto, noduli di pirite (Tab. 1).

I campioni sono stati sottoposti alle seguenti ricerche:

— Analisi mineralogiche mediante XRD

Il materiale è stato esaminato in condizione di tal quale, dopo essere stato sottoposto alle usuali metodologie di preparazione dei litotipi argillosi (macinazione, vagliatura ecc.), secondo quanto ampiamente descritto in precedenti lavori, a cui si rimanda anche per le limitazioni (MATTIAS & LENZI, 1978; MATTIAS & LENZI, 1987; MATTIAS *et alii*, 1993a; MATTIAS *et alii*, 1993b).

Dopo aver preparato gli aggregati orientati, si è proceduto, mediante i ben noti trattamenti termici e con liquidi polari, alla evidenziazione delle fasi iallitiche.

— Analisi chimiche e determinazioni geochimiche

Le analisi chimiche e le determinazioni geochimiche sono state effettuate sistematicamente su tutti i campioni delle due serie. Le determinazioni sono state ottenute mediante XRF avendo utilizzato opportuni ed adatti standard di riferimento.

— Analisi termiche (DTA, TG)

L'analisi termica è stata effettuata utilizzando una apparecchiatura NETZSCH STA 409 con escursione termica fino a 1250°C, con gradiente termico di 10°C/minuto, in atmosfera naturale.

Si è operato su circa 200 mg avendo come riferimento del caolino calcinato all'incirca del medesimo quantitativo.

Oltre al tracciato relativo alla DTA si è ricavato, contemporaneamente, il tracciato della TG.

— Analisi per spettrofotometria all'IR

Tale analisi è stata effettuata mediante l'utilizzo di una apparecchiatura Perkin-Elmer mod. 883 che ha permesso un esame compreso fra 4000 cm⁻¹ e 200 cm⁻¹.

Si sono realizzate pasticche miscelando da 1.2 a 2 mg di sostanza con 160 - 200 mg di KBr, tenendo il preparato omogeneizzato per una decina di minuti sotto pressa (pressione di circa 90 kg/cm²).

— Osservazioni al SEM

Le osservazioni sono state effettuate mediante microscopio elettronico a scansione (mod. Cambridge) ed i campioni sono stati metallizzati mediante grafite con una apparecchiatura Emitech.

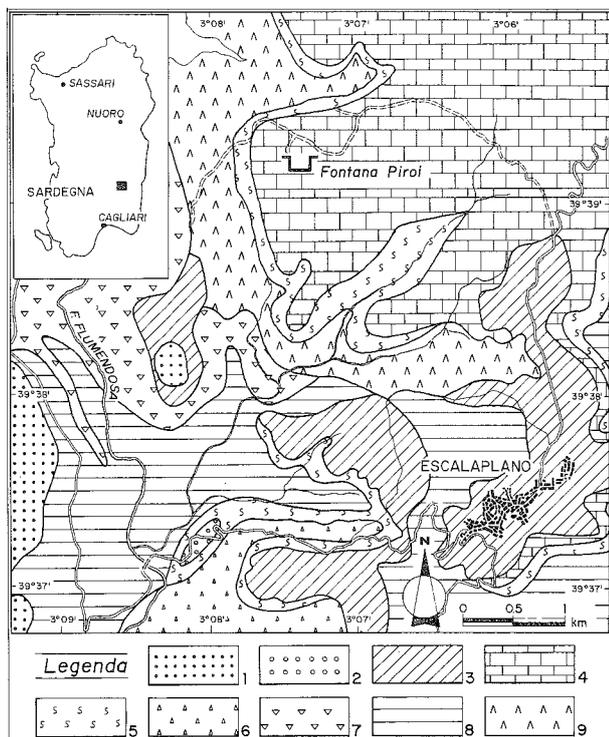


Fig. 1 - Schema geologico semplificato dell'area.

Legenda:

1. = Basalti olivini in colate ("Giare") (Pleistocene inf.);
2. = Sabbie e ghiaie del Miocene superiore (Pliocene?);
3. = Conglomerati, ghiaie e sabbie più o meno cementate passanti ad arenarie nelle porzioni sovrastanti. Talora alla base sono presenti marne fossilifere (Pre-Elveziano);
4. = Calcari fossiliferi e calcari dolomitici con alla base argille e conglomerato ("Tacchi") (Giurassico);
5. = Marne e carniole, facies lacustri e palustri; **argille refrattarie** palustri. Conglomerato continentale, talora ben stratificato poggiante in netta discordanza sul basamento del Paleozoico (Permo-Trias);
6. = Porfiriti riolitiche, dacitiche e trachitiche e loro tufi (Permo-Trias);
7. = Gneiss porfiroidi, scisti sericitici porfiroidi, da vulcanismo lavico e piroclastico, prevalentemente sottomarino e precedente al diastrofismo ercinico (Devoniano);
8. = Scisti neri e grigiocuri grafitici a graptoliti, banchi di radiolariti nere (Gothlandiano);
9. = Arenarie, quarziti, filladi, arenarie scistose, argiloscisti più o meno filladici, in alternanza, talora anche minuta (Ordoviciano inf.).

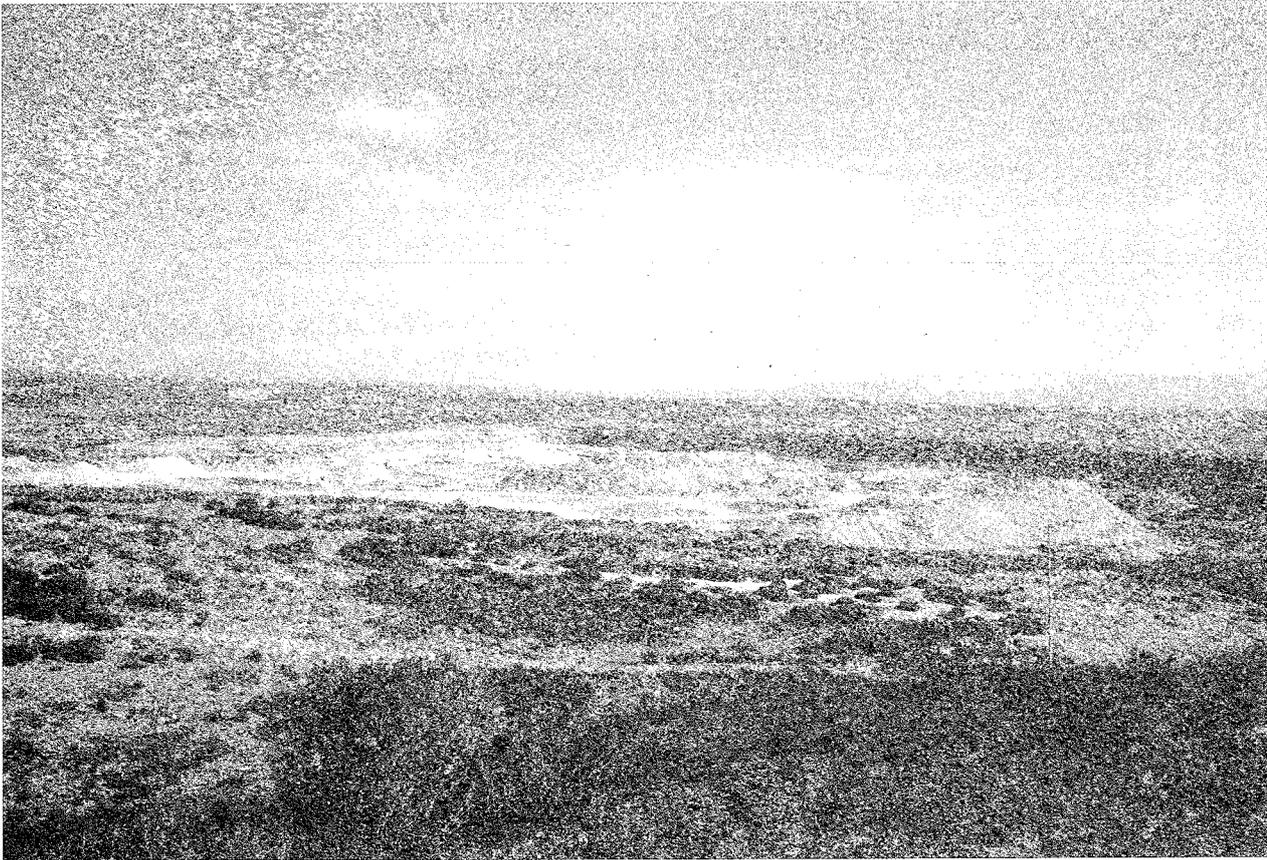


Fig. 2 - L'area estrattiva delle argille refrattarie di Fontana Piroi presso Escalaplano (NU).



Fig. 3 - Fronte di coltivazione. Al di sopra dei livelli argillosi è presente una copertura concordante carbonatico-dolomitica giurassica ("Tacchi") il cui spessore condiziona l'attività estrattiva.

Tab. 1 - Descrizione macroscopica dei campioni. Fra parentesi le sigle e denominazioni utilizzate nelle pratiche di coltivazione

Camp.	Descrizione	Spessore (cm)
SEZ. A	Copertura calcareo-dolomitica	
A10	arg. fortemente arrossata	80
A09	arg. chiazzata (livello Leonardi)	120
A08	arg. grigia debolmente litoide (AS/3)	60
A07	arg. grigia litoide con frattura scistosa molto fitta (AS2)	50
A06	arg. grigia litoide con frattura scistosa (AS1)	70
A05	arg. nera fittamente scagliettata (liv. fondamentale)	30
A04	arg. scura con frattura scistosa	70
A03	arg. grigia con frattura concoidale	70
A02	arg. grigia alquanto litoide	50
A01	arg. laminata nera con impronte carboniose	80
SEZ. B	Copertura calcareo-dolomitica	
B12	arg. grigia chiara a masse sferoidali	70
B11	arenaria argillosa con pirite	40
B10	arg. nera con chiazze gialle	70
B09	arg. biancastra (GMG)	120
B08	arg. grigia a frattura arrotondata (AS2)	50
B07	arg. grigia un po' litoide (AS1)	40
B06	arg. nera fittamente scagliettata (liv. fondamentale)	30
B05	arg. nera (C4)	50
B04	arg. grigia massiva (F)	120
B03	arg. grigia con frattura concoidale	100
B02	arg. sabbiosa grigia molto litoide	60
B01	arg. grigia mediamente litoide ("antica")	65

RISULTATI E DISCUSSIONE

Analisi mineralogiche mediante diffrazione ai RX

Dalla lettura dei tracciati diffrattometrici si sono ricavate le stime qualitative e semiquantitative.

Sono stati identificati: minerali argillosi (illite, caolinite, smettite e strati misti irregolari del tipo I-MO), quarzo e tracce di feldspati (plagioclasio) e jarosite, pirite, gesso; in taluni campioni si è osservata anche la presenza di tracce di phillipsite.

In tab. 2 si espongono i dati mineralogici relativi ai campioni delle due sezioni con la composizione delle fasi argillose.

La percentuale dei minerali argillosi oscilla fra il 50-55% (camp. B02) ed il 90-95% (camp. A01, A05, B04, B05, B10) ove si è notata anche una corrispondenza con le colorazioni più scure dell'aspetto macroscopico.

Fra le fasi siallitiche, quasi sempre, si ha il predominio dell'illite sulla caolinite. Quest'ultima mostra i valori più elevati nei campioni A01, A02, A05, A09, B02 e B10 con oscillazioni tra il 30 ed il 55%.

Nel campione più ricco in caolinite (B10), si è rinvenuta pure la più elevata partecipazione di smettite, che del resto si rinviene in quantità nettamente inferiori anche in altri campioni delle due serie.

Gli strati misti debbono intendersi costituiti da sequenze irregolari di termini illitico-smettitici, come risulta dai dati ricavati dal trattamento termico.

Le fasi "inerti" sono rappresentate quasi unicamente dal quarzo che oscilla fra il 5% (B10) ed il 45% (B02). Quest'ultimo campione assume anche macroscopicamente un aspetto sabbioso.

Tab. 2 - Composizione mineralogica semiquantitativa ricavata dalla XRD, sul materiale talquale (M.A. = complesso di minerali argillosi e di fasi fillosilicatiche; IL = illite; K = caolinite; SM = smettite; ST = strati misti del tipo I-MO; Qz = quarzo; Fd = feldspato (plagioclasio); J = jarosite; P = pirite; G = gesso; Ph = phillipsite; rapporto I_{002}/I_{001} dell'illite; tr = tracce; te = tracce evidenti; % in peso).

Camp.	M.A.	[IL K SM ST]					Qz	Fd	Altri	I_{002}/I_{001}
		IL	K	SM	ST					
Sezione A										
A10	80-85	65-70	25	—	<5	10-15	tr	P,G,Ph	0.40	
A09	80-85	60	30-35	—	<5	10-15	tr		0.66	
A08	60-65	80	15	—	<5	35-40	tr	P(?),Ph	0.30	
A07	70-75	75	20	?	<5	25-30	tr	P,G(?)	0.55	
A06	75-80	65	25	?	5-10	15-20	tr	G,Ph	0.54	
A05	90-95	55-60	30-35	5-10	te	5-10	tr	J,P(?),G,Ph	0.77	
A04	85-90	60-65	30	5-10	te	10-15	tr	J,P,G,Ph	0.70	
A03	80-85	70	25-30	—	te	15-20	tr	P,G,Ph	0.33	
A02	80-85	65	35	—	te	15-20	tr	P(?),Ph	0.72	
A01	90-95	50-55	35-40	5-10	tr	5-10	tr	P(?),Ph	0.50	
B12	60-65	60-65	15-20	?	10-15	30-35	tr	J,P,G	0.48	
B11	60-65	70-75	15-20	tr	te	30-35	tr	J(?),P	0.35	
B10	90-95	25-30	50-55	10-15	tr	5	tr	P,Ph	n.d.	
B09	60-65	75	20	?	<5	35-40	tr	G	0.47	
B08	80-85	60-65	20-25	—	<5	15-20	tr	P	0.47	
B07	80-85	65-70	20-25	—	<5	15	tr		0.50	
B06	90	60	25-30	—	~10	10	tr	P(?),G(?),Ph	0.43	
B05	90-95	50-55	30	~5	~10	5-10	tr	J,G	0.27	
B04	90-95	70-75	15-20	tr	te	5-10	te		0.45	
B03	75-80	70	25	—	<5	15-20	tr	Ph	0.52	
B02	50-55	55-70	35	<5	<5	40-45	tr	Ph	0.73	
B01	70-75	60	30	?	~10	20-25	tr	Ph	0.43	

I feldspati sempre presenti in tracce, sono caratterizzati dal plagioclasio predominante sul K-feldspato.

Nei livelli basali delle due sezioni si è accertata la presenza, sempre in tracce, di phillipsite mentre la jarosite si rinviene nella porzione centrale della serie A ed in quella sommitale della serie B. Il gesso si è riscontrato preferibilmente nelle porzioni mediana e superiore delle due sequenze.

La pirite non mostra una collocazione preferenziale rinvenendosi in entrambe le sezioni. Occorre segnalare che sono presenti nel materiale argilloso, talora, noduli ed arnioni di cristalli di pirite con dimensioni anche centimetriche.

Nella tabella 2 si espone anche il rapporto I_{002}/I_{001} dell'illite che risulta compreso fra 0.27 (camp. B05) e 0.77 (camp. A05). Tale rapporto viene interpretato da Esquevin (1969) come funzione della relazione Al/Fe + Mg dello strato ottaedrico.

Nella figura 4 sono collocati i campioni delle due serie in funzione del rapporto I_{002}/I_{001} e della larghezza del picco a 10 Å, allo scopo di ottenere indicazioni sulla evoluzione diagenetica o metamorfica subita dalla struttura "micacea". Da essa si ricava che la maggior parte dei campioni appartengono a termini fengitico-muscovitici, mentre tutti ricadono nei settori caratteristici dell'anchizona e della diagenesi; risultati perfettamente in accordo con la natura ed i processi subiti dal materiale.

Analisi chimiche e determinazioni geochimiche

I valori dei principali ossidi e quelli di alcuni elementi in tracce vengono riportati nelle tabelle 3 e 4.

La SiO_2 varia da 46.06% (A05) a 77.67% del campione B09 che la XRD ha indicato anche come il più ricco in quarzo.

L' Al_2O_3 oscilla fra il 13.34% (B09) ed il 33.04% del campione B10, quest'ultimo, come evidenziato dalla

XRD, a maggiore contenuto di caolinite. Altri valori elevati si sono riscontrati nei campioni A05 (31.19%), B06 (29.80%), B05 (29.65%), A01 (27.80%), A04 (27.60%) ove sempre è abbondante la caolinite.

L' Fe_2O_3 oscilla fra 0.36% (B02) e 2.32% (B12) mentre l' FeO varia fra 0.13% (B12) e 0.58% del campione A02. In particolare si è notata una discreta correlazione diretta fra il Fe totale e l' Al_2O_3 , escludendo alcuni campioni delle porzioni sommitali delle due sezioni, ove l'eccesso in Fe potrebbe essere collegato eventualmente al solfuro ed alla jarosite (Fig. 5).

Il più basso valore del K_2O , 1.85%, si ha nel campione B02 mentre quello massimo, 4.33%, nei campioni A10 e B08. Tali oscillazioni sono riconducibili alla variabilità della presenza dell'illite fra i minerali argillosi, visto che il K-feldspato è in tracce del tutto trascurabili.

La perdita al fuoco (p. al f.) oscilla fra 3.29% (A08) e 14.76% dell'A05, valori giustificabili con l' H_2O^- , l' H_2O^+ e con il contributo dello SO_3 dovuto alle tracce di solfati (gesso e jarosite) e solfuro di ferro evidenziati anche mediante la XRD.

Non si può escludere, ma anzi è del tutto ragionevole supporre, che i valori più elevati della p. al f. siano riconducibili anche a sostanza organica (frustoli carboniosi), relazionabile pure alla colorazione nerastra osservabile direttamente.

Dalla figura 6 si ricava, inoltre, che il contenuto di Fe totale è direttamente proporzionale ai valori della p. al f., ad eccezione dei campioni A09, A10, B09 e B12, che si discostavano già dall'allineamento tendenziale nel grafico di figura 5.

Una netta proporzionalità è risultata anche dal confronto fra la perdita al fuoco e l' Al_2O_3 (Fig. 7).

I rimanenti ossidi, MgO , MnO , CaO , TiO_2 , Na_2O , P_2O_5 , seppure con piccole oscillazioni, hanno mostrato una partecipazione relativamente costante.

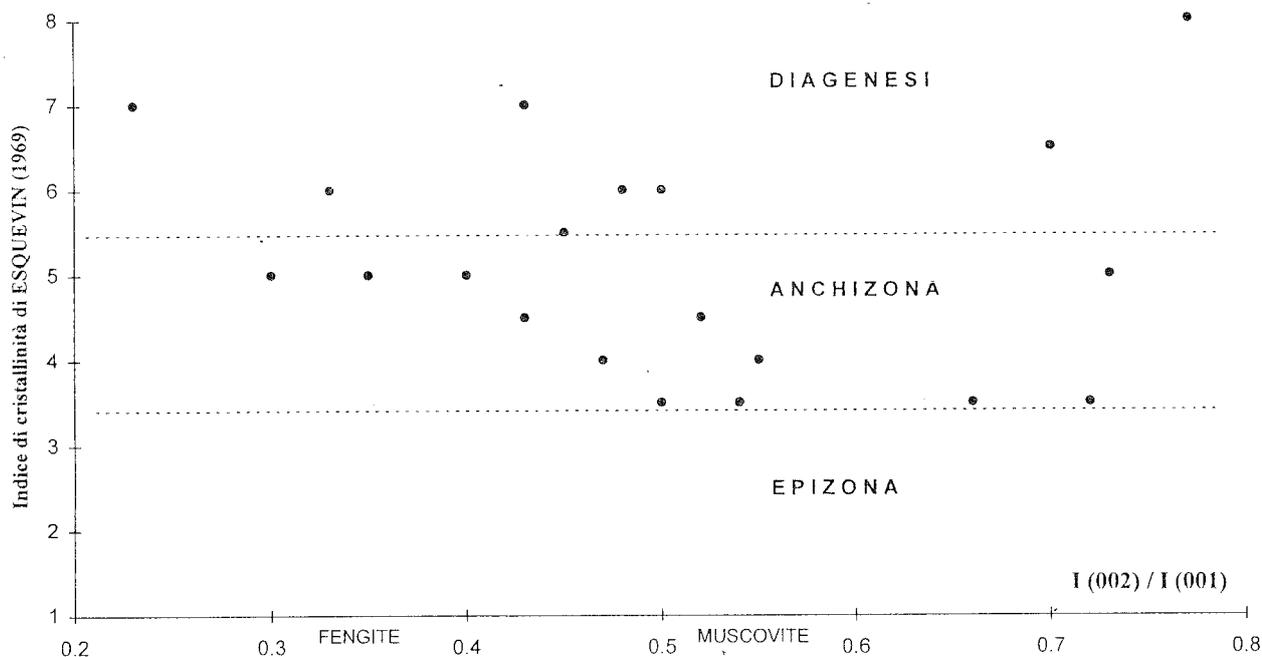


Fig. 4 - Applicazione del diagramma di ESQUEVIN (1969) per i materiali appartenenti alle due sezioni dell'area mineraria di Fontana Piroi. La composizione dello strato ottaedrico ricavato dal rapporto I_{002}/I_{001} funzione di Al/Fe + Mg, risulta compresa fra termini fengitici e muscovitici. I campioni sono una serie omogenea appartenente ai settori dell'anchizona e della diagenesi.

Tab. 3 - Analisi chimiche

Camp.	A01	A02	A03	A04	A05	A06	A07	A08	A09	A10
SiO ₂	54.01	60.24	59.99	55.34	46.06	59.15	70.56	74.65	65.15	58.29
TiO ₂	1.27	1.28	1.24	1.14	1.01	1.33	1.14	1.23	1.18	1.22
Al ₂ O ₃	27.80	24.93	25.07	27.60	31.19	25.47	18.71	16.55	21.53	25.34
Fe ₂ O ₃	1.49	0.83	1.18	0.96	1.96	0.87	0.78	0.46	1.36	1.87
FeO	0.32	0.58	0.21	0.55	0.23	0.49	0.22	0.25	0.36	0.20
CaO	0.23	0.15	0.17	0.17	0.21	0.10	0.07	0.06	0.08	0.11
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	1.16	1.10	1.12	1.12	1.20	1.13	0.85	0.79	1.04	1.28
K ₂ O	3.59	3.65	3.68	3.22	3.12	4.22	2.89	2.52	3.70	4.33
Na ₂ O	0.24	0.21	0.21	0.22	0.26	0.23	0.19	0.17	0.20	0.21
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
p. al f.	9.89	7.01	7.10	9.65	14.76	6.99	4.57	3.29	5.38	7.13
Totale	100.02	100.00	99.99	100.04	99.99	100.01	100.00	100.63	100.00	100.00

Camp.	B01	B02	B03	B04	B05	B06	B07	B08	B09	B10	B11	B12	1	2	3	4
SiO ₂	65.45	77.37	63.07	58.21	51.70	49.71	58.45	60.63	77.67	46.60	72.53	63.35	64.88	55.42	59.60	61.47
TiO ₂	1.09	1.02	1.33	1.24	1.20	1.18	1.30	1.29	0.90	1.20	1.16	1.10	0.90	1.40	1.50	1.31
Al ₂ O ₃	22.17	14.61	22.90	25.86	29.65	29.80	25.86	25.40	13.34	33.04	17.31	21.30	22.10	27.90	30.00	24.11
Fe ₂ O ₃	0.84	0.36	0.92	0.96	1.26	1.74	1.02	1.03	1.27	1.60	0.81	2.32	1.46	2.28	2.45	1.54
FeO	0.18	0.29	0.32	0.44	0.52	0.30	0.33	0.32	0.28	0.21	0.35	0.13	0.90	1.40	1.50	1.31
CaO	0.11	0.09	0.13	0.16	0.19	0.21	0.11	0.12	0.06	0.19	0.08	0.10	0.22	0.23	0.25	0.21
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	0.01	0.01	0.01				
MgO	1.01	0.72	1.06	1.15	1.22	1.15	1.10	1.12	0.67	1.04	0.87	1.14	0.74	0.97	1.04	0.81
K ₂ O	3.18	1.85	3.57	4.06	3.48	3.34	4.19	4.33	1.93	2.00	2.61	3.00	3.05	4.80	5.16	3.61
Na ₂ O	0.21	0.19	0.22	0.21	0.23	0.28	0.24	0.22	0.15	0.26	0.20	0.22	0.20			0.23
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01				
SO ₃													0.29			
p. al f.	5.74	3.47	6.45	7.68	10.53	12.25	7.38	5.53	3.72	13.83	4.08	7.32	6.42	7.00		6.72
Totale	100.01	100.00	99.99	99.99	100.01	99.97	100.10	100.10	100.00	99.99	100.02	100.00	100.26	100.00	100.00	100.01

Tab. 4 - Determinazioni di elementi in tracce (in ppm)

Camp.	V	Cr	Ni	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce
A10	145	110	29	254	76	51	341	31	697	35	56
A09	140	99	23	203	61	53	344	27	600	41	54
A08	98	67	21	118	43	62	595	35	365	57	130
A07	100	77	41	144	48	54	418	27	468	51	93
A06	159	117	38	251	80	63	339	35	753	78	171
A05	190	154	70	293	78	40	211	26	569	70	105
A04	162	129	51	239	74	50	328	27	622	69	141
A03	162	120	37	236	73	54	329	31	656	62	115
A02	154	114	37	237	74	58	345	30	643	61	126
A01	183	139	44	255	80	52	300	29	674	44	93
B12	124	89	38	148	49	42	394	27	458	34	60
B11	100	71	23	117	42	57	697	29	380	40	66
B10	199	163	89	171	57	36	280	35	359	38	53
B09	69	49	16	86	27	40	495	25	244	32	59
B08	157	116	33	260	77	53	309	33	741	32	63
B07	165	120	35	258	80	57	298	36	774	67	123
B06	191	146	98	292	82	47	277	33	630	85	179
B05	176	143	67	271	78	50	290	25	595	89	190
B04	169	125	34	271	79	53	312	36	752	45	70
B03	145	108	30	217	70	62	403	37	648	45	76
B02	94	59	18	84	35	51	611	28	268	51	105
B01	123	88	33	185	58	52	447	26	517	55	108

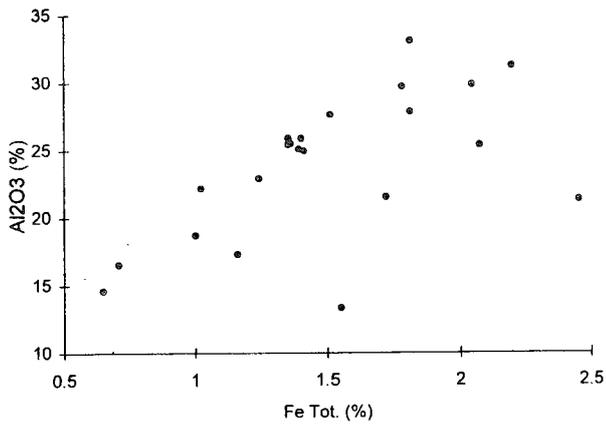


Fig. 5 - Rapporto fra il Fe totale e l'Al₂O₃.

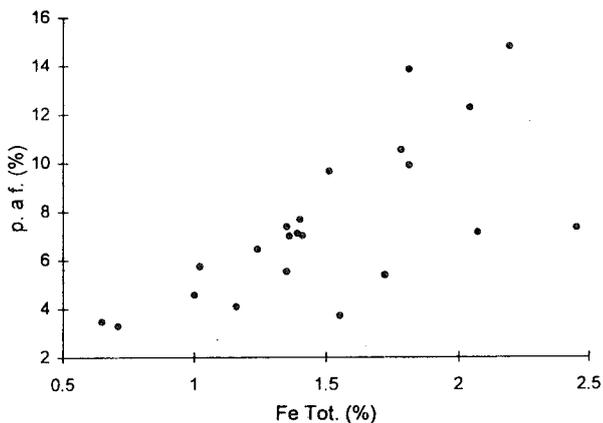


Fig. 6 - Rapporto fra il Fe totale e la perdita al fuoco (p. al f.).

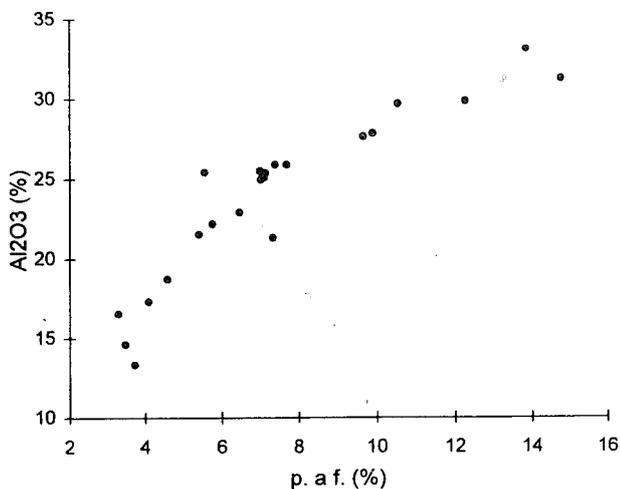


Fig. 7 - Rapporto fra la perdita al fuoco e l'Al₂O₃.

Significativa è la scarsa presenza sia di Na₂O che di CaO, entrambe esclusivamente riconducibili alle tracce di feldspato (plagioclasio) e per il sodio anche alla phillipsite.

In tab. 3 si riportano anche le analisi chimiche ricavate dalla letteratura per tale zona.

1) Arg. di "pranu S'Ariddellu" (camp. medio), da BIFFI, 1987;

2) Arg. refrattaria di Escalaplano, da URAS, 1974;

3) Camp. 2 dopo la cottura, da URAS, 1974;
4) Arg. refrattaria (livello F), da MARINI *et alii*, 1991.

L'esame degli elementi in tracce ha mostrato un andamento omogeneo per le due serie ed i relativi campi di oscillazione vengono riportati in figura 8.

In essa si nota che solo Rb, Ba e Zr hanno elevate oscillazioni, mentre gli altri elementi mostrano limitate variazioni.

I valori del Rb e del Ba, oltre ad essere in diretta relazione fra loro (Fig. 9) sono anche in accordo con il tenore del K₂O (Figg. 10 e 11). Con riferimento a quanto evidenziato circa la relazione fra il K₂O e l'ilite, si può supporre che il Ba ed il Rb si trovino all'interno della struttura fillosilicatica ad eventuale parziale sostituzione del K.

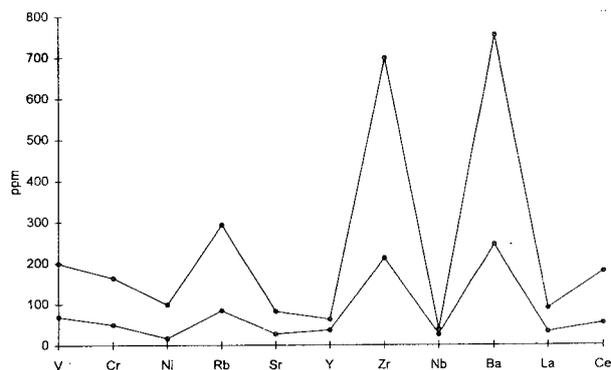


Fig. 8 - Campi di variazione dei valori degli elementi in tracce nei campioni appartenenti alle due sequenze.

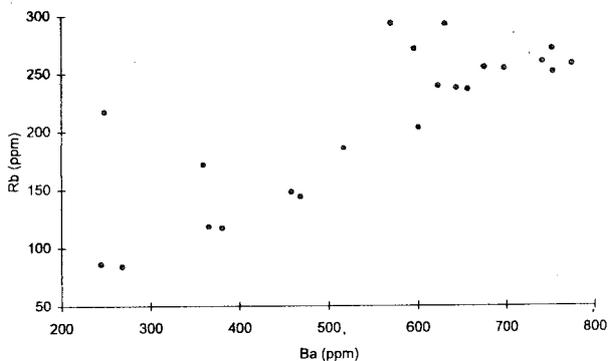


Fig. 9 - Correlazione fra il Ba e Rb.

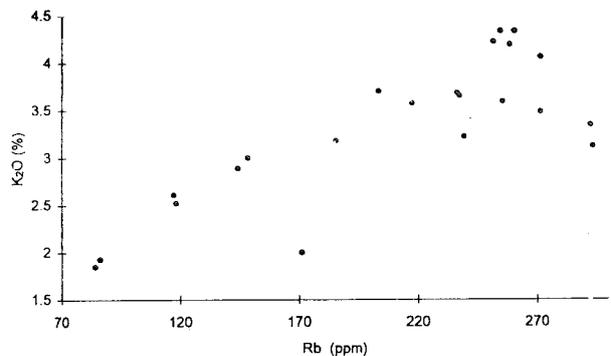


Fig. 10 - Correlazione fra Rb e K₂O.

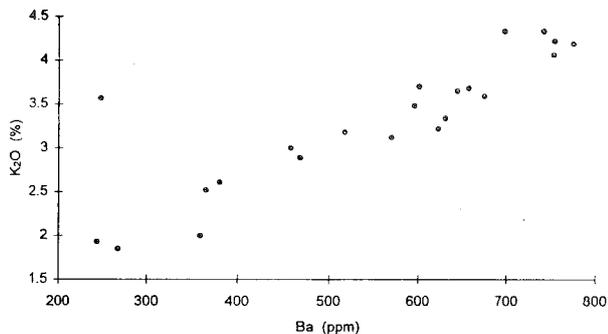


Fig. 11 - Correlazione fra Ba e K₂O.

Lo Zr, collegato al minerale zirconio (non evidenziato dalla XRD) ha mostrato una correlazione caratteristica sia con il quarzo che con la SiO₂. Infatti come è noto sia il quarzo che lo zirconio risultano particolarmente resistenti agli agenti esogeni, indicando una origine detritica comune per i due minerali (Figg. 12 e 13).

Analisi termiche (DTA, TG)

I campioni A01, A02, A04, A06, A07, A08, B02, B05, B07, B08, B10 e B12 sono stati sottoposti ad indagine termica ed i tracciati relativi alla DTA si hanno in figura 14; quelli relativi alla TG, invece, sono esposti in figura 15.

— DTA:

Le curve concordano con la natura caolinitica del materiale; infatti, in tutte, è presente il picco endotermico caratteristico a circa 550°C, spesso con andamento dissimetrico seguito da un effetto esotermico a circa 1000°C.

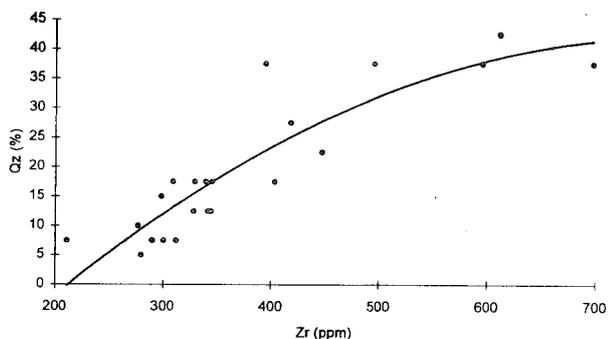


Fig. 12 - Andamento caratteristico fra Zr e quarzo.

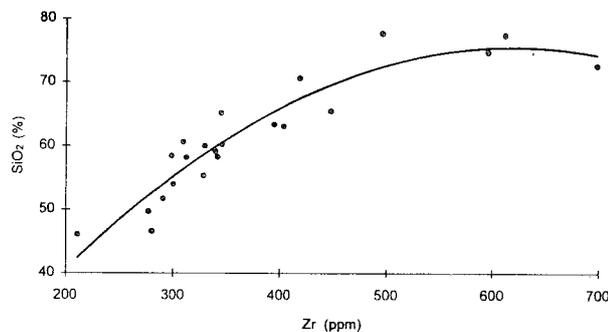


Fig. 13 - Andamento caratteristico fra Zr e SiO₂.

In particolare, per tutti i campioni si ha un primo picco endotermico, tra 120 e 140°C circa, con lento andamento di crescita e di decrescita, relativo all'emissione di acqua non di costituzione, che solitamente è molto piccolo o assente nelle curve termogravimetriche delle varie kanditi; nei campioni in esame si presenta come un effetto notevole, che raggiunge in alcuni casi perdite del 2-3% nelle curve termogravimetriche. Questo comportamento è dovuto, probabilmente, all'apporto delle argille smettitiche, oltre che a quello delle illiti.

In alcune curve infatti si nota, in modo evidente, la codatura del picco endotermico principale corrispondente alla desossidrilazione che avviene nella regione tra 540 e 575°C per i campioni in esame e che ne determina il netto andamento dissimetrico.

Nelle curve dei campioni A01, A02, B02, B10 e B12, essa si manifesta con un piccolo picco disgiunto rispetto all'effetto principale, a probabile conferma del contributo dovuto alla porzione smettitica.

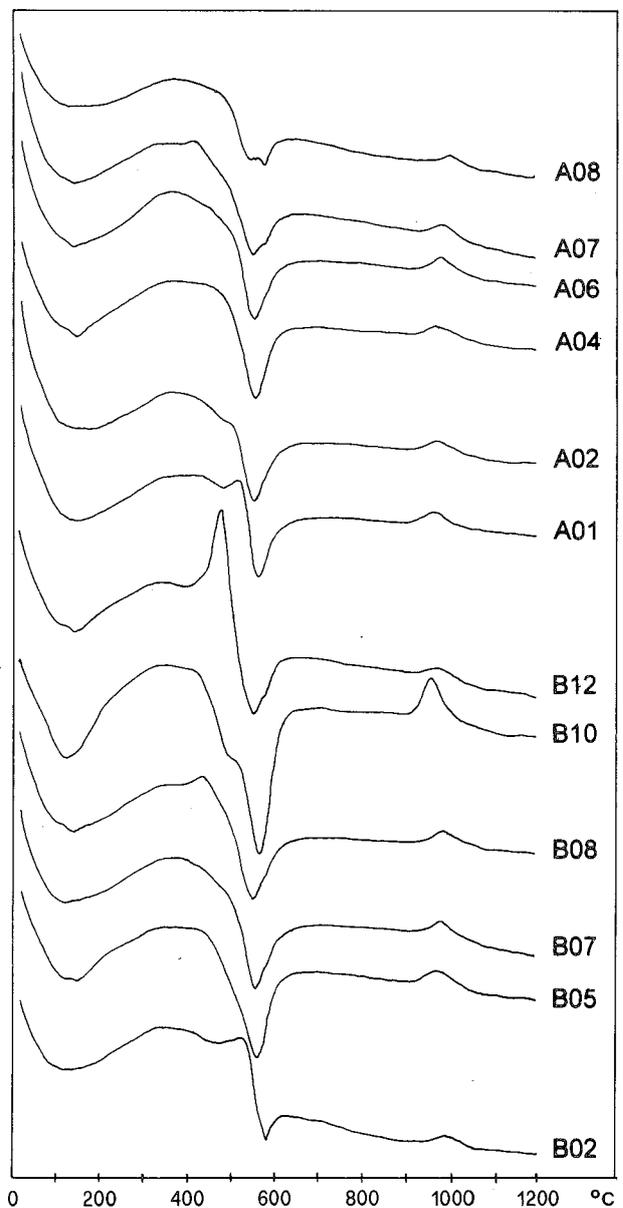


Fig. 14 - Curve della DTA di campioni appartenenti alle due sezioni.

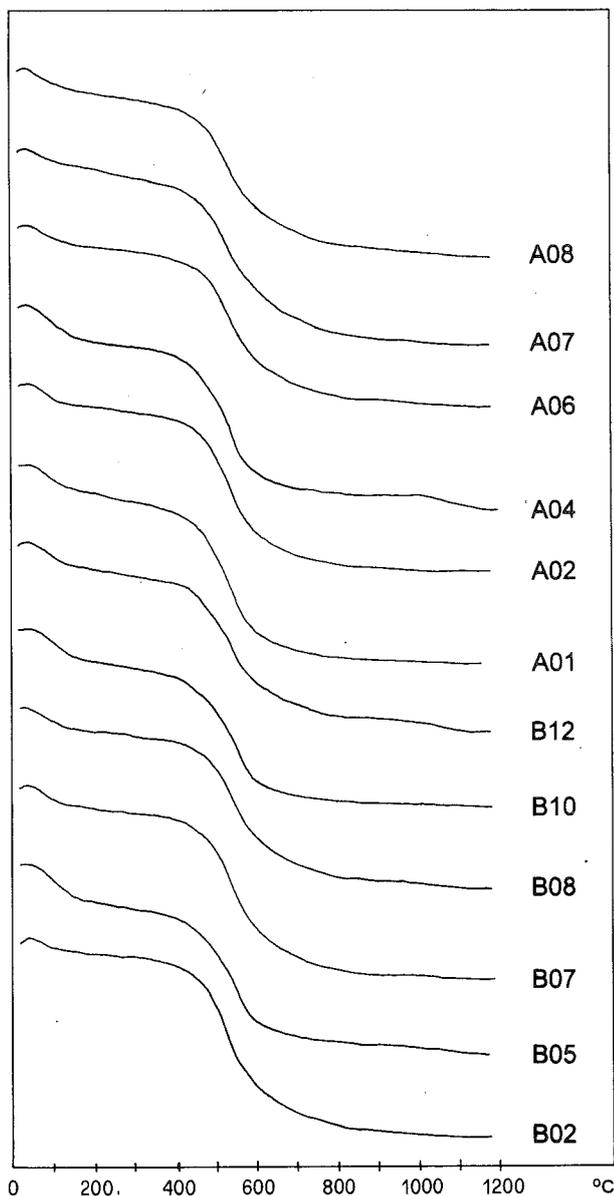


Fig. 15 - Curve della TG di campioni appartenenti alle due sezioni.

L'andamento generale delle curve termodifferenziali e il basso valore di temperatura dell'effetto termico principale, compreso tra i 540°C ed i 575°C inducono a classificare questo materiale fra i "caolini" di tipo "FIRE CLAY", con un certo grado di disordine nelle sequenze fra i pacchetti.

Ciò viene confermato infatti dal picco esotermico a circa 1000°C, al quale si attribuiscono gli effetti dovuti al riarrangiamento strutturale e di cristallizzazione dei composti tipo cristobalite e mullite. Nei campioni in esame tale effetto è abbastanza limitato: il picco presenta una forma poco aguzza e netta, tranne che nel campione B10, il quale appare pertanto l'unico in stato di cristallizzazione evidente.

Nel campione B12 inoltre, si manifesta un marcato picco esotermico culminante alla temperatura di 478°C; esso può essere interpretato come dovuto alla ossidazione della pirite. Questo campione ha mostrato, infatti, anche il più elevato valore in ferro totale (2.45%).

— TG:

Le somme dei valori delle perdite in peso ricavati per ciascun campione sono in genere ben confrontabili con i valori della p. al f. delle analisi chimiche.

I tracciati hanno indicato in genere l'esistenza di due intervalli di temperature ove avvengono perdite in peso.

Il primo evento si verifica fino alla temperatura di circa 280°C, fuorché i campioni B02 e B07 che mostrano temperature leggermente inferiori (circa 240°C). Queste perdite, oscillanti fra 0.25% (B02) e 3% (B10), possono essere attribuite all' H_2O .

E' da segnalare che, per questo primo intervallo, i camp. A04 e B05 hanno mostrato una forte analogia a conferma della similitudine composizionale.

Il secondo evento di perdita avviene fra 280 e 1160°C con il suo massimo a circa 540-550°C; la perdita ha oscillato fra 2.58% (A08) e 10.61% (B10).

Il secondo settore della perdita in peso si deve interpretare come dovuto alla distruzione della eventuale materia organica e dei minerali fillosilicatici (caolinite ed illite): quest'ultimo ha comportato emissioni di acqua ossidrilica.

Analisi per spettrofotometria all'IR

L'esame è stato condotto sui 12 campioni rappresentativi delle due serie: A01, A02, A04, A06, A07, A08 e B02, B05, B07, B08, B10, B12.

I tracciati, ottenuti nel campo compreso fra 4000 cm^{-1} e 200 cm^{-1} , mostrano bande sovrapposte caratteristiche delle diverse fasi silicatiche presenti, oltre a quelle dell'acqua.

Quest'ultima ha mostrato bande oscillanti tra 3452 e 3414 cm^{-1} e fra 1635 e 1623 cm^{-1} .

Il campo fra 3700 e 3250 cm^{-1} evidenzia inoltre la presenza degli ossidrili facenti parte della struttura sia della caolinite che della illite. Tuttavia il predominio di quest'ultimo termine maschera le bande caratteristiche della caolinite.

In particolare le bande prossime a 3621, 1032, 539 e 471 cm^{-1} possono attribuirsi sia alla caolinite che alla illite, pertanto la loro trasmittanza risulta poco significativa per la distinzione delle due fasi.

Le bande 1100 e 694 cm^{-1} della caolinite si sovrappongono con quelle del quarzo che mostra ulteriori vibrazioni con le bande intorno ai valori di 539 e 471 cm^{-1} , caratteristiche anche di caolinite ed illite.

Lo spettro del campione B10, maggiormente ricco in caolinite, mostra valori di trasmittanza correlabili con i quantitativi di caolinite determinati mediante la XRD (Fig. 16).

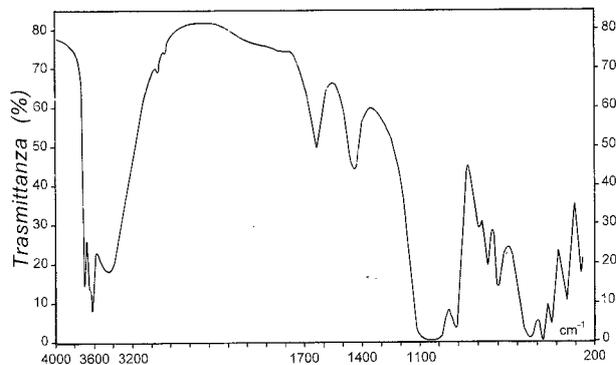


Fig. 16 - Tracciato dello spettro I.R. del camp. B10 maggiormente ricco in caolinite.

Osservazioni al SEM

Le visioni al SEM hanno accertato, in genere, domini di fasi siallitiche ove risulta molto limitata la presenza di microvacuolarità con una tendenziale disposizione anisotropa delle particelle lamellari. Si ha quindi il predominio di contatti del tipo faccia-faccia su quelli faccia-bordo. In molti casi il materiale appare fortemente sovraconsolidato e laminato (Fig. 17).

Solo di rado si riesce a riconoscere l'abito pseudoesagonale delle lamelle di caolinite poichè i bordi delle particelle sono, in genere, fortemente irregolari e frangiati; il loro dimensionamento appare alquanto vario non superando qualche μm (Figg. 18 e 19).

I termini illitici, oltre a caratterizzarsi per un assortimento granulometrico molto ampio, hanno i bordi delle lamelle del tutto frangiati con una limitata "apertura" al bordo stesso della lamella.

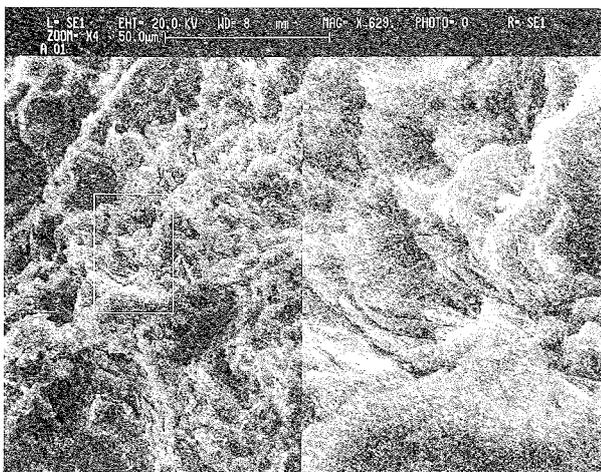


Fig. 17 - Visioni al SEM. Camp. A01. Lamine di fillosilicati con disposizione fortemente anisotropa e con limitata microporosità.

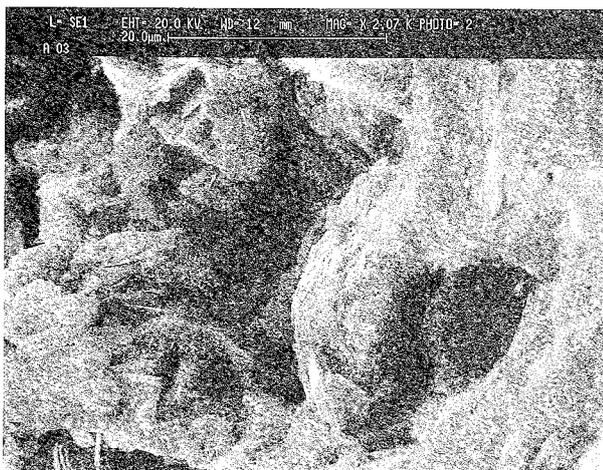


Fig. 18 - Visioni al SEM. Camp. A03. Le lamine di fillosilicati mostrano decisi contatti del tipo faccia-faccia tali da non permettere in genere, una distinzione fra i singoli cristalli. I cristalli di caolinite di piccola dimensione si caratterizzano per la forte frangiatura del contorno pseudoesagonale. Fra i domini di lamelle sono presenti anche microvacuolarità di varia dimensione.

Sono stati riconosciuti sporadicamente ciuffi di cristalli prismatici di phillipsite (Figg. 20 e 21) e occasionalmente anche prismi tozzi di feldspato, con evidente presenza di piani di sfaldatura (Fig. 22).

CONCLUSIONI

Il complesso delle informazioni desunte mediante le diverse metodologie (XRD, analisi chimiche mediante XRF, DTA, TG, IR e visioni al SEM) ha permesso di evidenziare le caratteristiche caolinitiche dei materiali argillosi, coltivati a scopo minerario per la loro refrattarietà.

Le due sequenze esaminate con particolare dettaglio mostrano nel complesso la medesima composizione mineralogica essendo presenti illite e caolinite fra i termini siallitici e quarzo come componente "inerte". Le presenze di smettite, strati misti irregolari e feldspato con phillipsite, pirite, gesso, jarosite in tracce, sono del tutto subordinate ed ininfluenti sulla composizione principale.

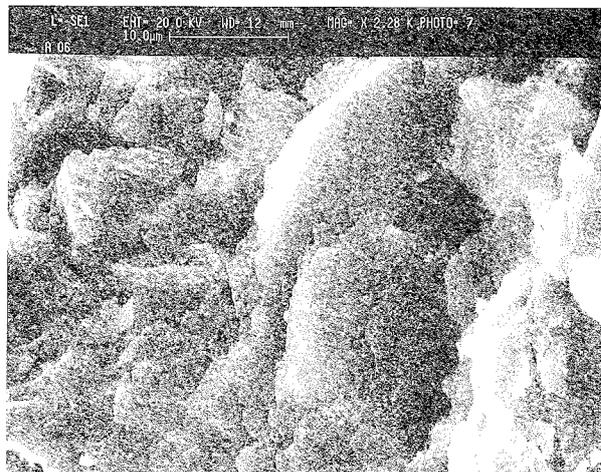


Fig. 19 - Visioni al SEM. Camp. A06. Lamine di illite di varia dimensione mostranti una decisa disposizione anisotropa con una limitata microporosità.

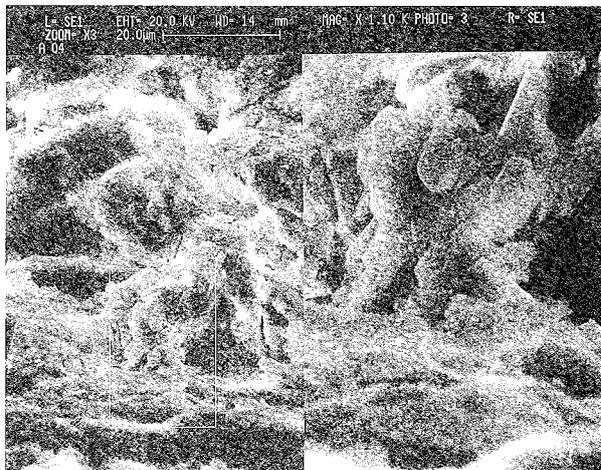


Fig. 20 - Visioni al SEM. Camp. A04. Lamine di caolinite e di illite avvolgenti cristalli prismatici di phillipsite.

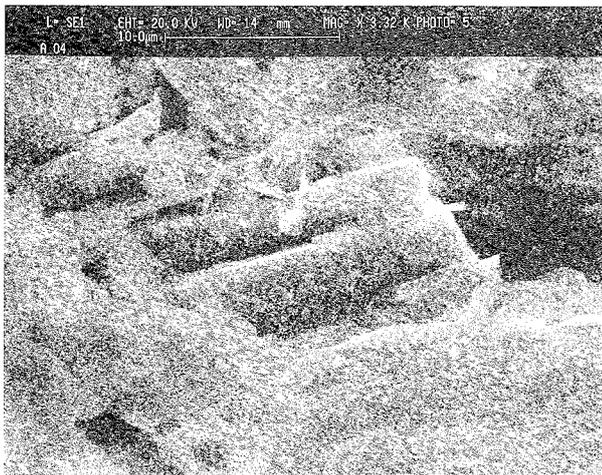


Fig. 21 - Visioni al SEM. Camp. B06. Cristalli prismatici di phillipsite, immersi in una matrice fillosilicatica.



Fig. 22 - Visioni al SEM. Camp. A04. Cristallo di feldspato con in primo piano una lamella di caolinite a contorno pseudo esagonale fortemente irregolare.

I livelli piú ricchi in caolinite ed ovviamente in Al_2O_3 sono: A05 (31,19%), A04 (27,60%) ed A01 (27,80%) per la sequenza A e B10 (33,04%), B06 (29,80%), B05 (29,65%) per la sequenza B.

Macroscopicamente questi livelli si caratterizzano per una colorazione nettamente piú scura tendente anche al nerastro, dovuta alla presenza di resti carboniosi testimoni di una flora ben sviluppata riferibile ad un clima caldo-umido (BARCA & PALMERINI, 1974).

La conservazione di questi resti, datati da DEL RIO (1976) mediante pollini (Bajociano-Bathoniano) in aree limitrofe e la presenza di pirite, fanno ipotizzare un ambiente di deposizione caratterizzato da un pH essenzialmente basico e da un Eh negativo.

Tali condizioni, peculiari di ambienti fluvio-deltizi e/o lagunari poco profondi, sono in accordo con i dati paleoambientali ipotizzati per altri depositi di argille refrattarie affioranti sempre alla base dei Tacchi (MATTIAS & MEDICI, 1985a; CARA & MARINI, 1988; MARINI *et alii*, 1991).

Circa la genesi, le fasi cristalline che costituiscono

il materiale studiato possono essere distinte in prima approssimazione in detritiche e singenetiche.

Di genesi detritica si debbono considerare caolinite, illite, quarzo e le tracce di feldspato; mentre singenetiche sono smettite, strati misti irregolari, phillipsite, pirite, gesso, jarosite.

La caolinite, in cristalli in genere piccoli ed a contorni irregolari, si può considerare come formatasi a spese di feldspati in ambiente decisamente acido, quindi erosa e sottoposta a processi di trasporto.

L'illite può essere facilmente relacionada a preesistenti termini micacei appartenenti alle formazioni scistose del basamento; senza escludere una origine legata all'alterazione dei feldspati, anche se ciò appare meno probabile viste le differenti condizioni, piú basiche, rispetto a quelle necessarie per la formazione della caolinite.

Il quarzo, sempre presente e talora concentrato in livelli sabbiosi e/o arenacei, risulta dalle visioni al SEM avvolto dalle fasi micacee e non sempre ben evidenziabile.

Interessante è la sua relazione diretta con lo Zr che è stato evidenziato nelle analisi chimiche come presente in tracce ed è riferibile a zircone ben resistente ai processi di alterazione anche se questo non è stato osservato nei tracciati XRD.

La smettite può essere interpretata come il risultato dell'adattamento di strutture micacee a condizioni di pH basico ove gli strati misti irregolari del tipo illitico - smettitico possono essere interpretati - in questo panorama - come termini di passaggio.

La pirite è legata alla presenza di sostanza organica ed a batteri anaerobici; quest'ultimi, agendo sui solfati e sui radicali solforici presenti nelle acque, li riducono a ioni solfidrici che combinandosi con idrossidi di ferro portano alla formazione dei solfuri di ferro.

La jarosite può essere interpretata come dovuta ad una alterazione successiva dei solfuri anche in ambiente subaereo in presenza di acque alcaline. Anche il gesso è giustificabile come dovuto alla solfatazione dei solfuri.

Infine risulta interessante il rinvenimento della phillipsite, in quanto conferma da un lato ancora l'ambiente basico di deposizione ove sodio e potassio prevalevano sul calcio, e nello stesso tempo evidenzia come il bacino doveva essere di dimensione alquanto limitata. La sua formazione è dovuta alla presenza di soluzioni contenenti SiO_2 , Al_2O_3 oltre ai già citati ioni alcalini.

BIBLIOGRAFIA

- BARCA S. & PALMERINI V. (1974) - *Indagine sedimentologica e significato paleoclimatico delle facies clastiche alla base dei "Tacchi"*. Rend. Sem. Fac. Sc. Univ. Cagliari, 43, 1-28, Cagliari.
- BIFFI G. (1987) - *L'impiego di argille sarde per la produzione di piastrelle in monocottura rapida a pasta bianca*. Ceramurgia, anno XVII, 2, 76-80, Faenza.
- CARA S. & MARINI C. (1988) - *Le argille del Sarcidano nel settore a Nord di Escalaplano (Sardegna Centro-Orientale)*. Quarry and Construction, 7, 39-43, Parma.
- CARUSO E. & AMATI O. (1942) - *Le argille refrattarie del Sarcidano (Nuoro)*. Ric. Sci., 13, 554-562, Roma.
- CIRILLI V. & GHANNONE A. (1941) - *Il caolino del territorio di Laconi (Nuoro)*. Ric. Sci., 12, 1272-1277, Roma.
- COCCO G. (1946) - *Ricerche mineralogiche sulle argille dell'altopiano del Sarcidano*. Rend. Sem. Fac. Sc. Univ. Cagliari, 16, 220-229, Cagliari.

- COCCO G. & FOIS A. (1947) - *Ricerche mineralogiche sul caolino di Laconi*. Rend. Sem. Fac. Sci. Univ. Cagliari, 17, 1-11, Cagliari.
- DEL RIO M. (1976) - *Analisi palinologica del Giurese della Sardegna Centrale*. Boll. Soc. Geol. It., 95, 619-631, Roma.
- DE CARLI F. (1937) - *Argilla refrattaria di Sardegna*. Ric. Sci., 8, 7-18, Roma.
- ESQUEVIN J. (1969) - *Influence de la composition chimique des illites sur la cristallinité*. Bull. Centre Rech. Pau-S.N.P.A., 3, 147-154, Parigi.
- LOMBARDI G. & MATTIAS P. (1981) - *Guidebook for the excursions in Sardinia and Central Italy*. 7th Intern. Clay Conference 6-12 Sept. 1981, Bologna e Pavia (Italia), A.I.P.E.A.It., pp. 96, Roma.
- LOMBARDI G., MATTIAS P. & URAS I. (1977) - *Guidebook for the excursions in Italy*. 8th Intern. Kaolin Symp. and Meeting on Alunite, Sept. 7- 16 1977, Madrid-Rome. pp. 48, Madrid.
- MARINI C., MATTIAS P., MEDICI C., SISTU G. & URAS I. (1991) - *The Claystone deposits in the mining basin of Sarcidano (Central Sardinia): ore and technological aspects*. Boll. Ass. Miner. Subalpina, 28, n. 1-2, 89-105, Torino.
- MATTIAS P. (1985) - *The refractory clays of Nurallao-Nuoro, Sardinia (Italy)*. Proc. 5th Meeting of the European Clay Groups (5th Euroclay Meeting) Prague, August 31-September 3, 1983, Ed. J. Konta, 301-307, Praga.
- MATTIAS P., CROCCETTI G. & BARRESE E. (1993a) - *I materiali argillosi messiniani di Formia-Spigno Saturnia, in provincia di Latina-Lazio meridionale (F°171)*. Min. Petrogr. Acta, 36, 111-127, Bologna.
- MATTIAS P., CROCCETTI G. & BARRESE E. (1993b) - *Le "argille ceramiche" di Arcevia (Ancona)*. Min. Petrogr. Acta, 36, 171-191, Bologna.
- MATTIAS P. & LENZI G. (1987) - *Aspetti mineralogici dei sedimenti a componente pelitica dell'area di Montalbano Ionico in provincia di Matera e compresi nel F°212 della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000*. Boll. Serv. Geol. d'It., 105, 137-171, Roma.
- MATTIAS P. & MEDICI C. (1985a) - *Le argille caolinifere di Nurallao e di Laconi, Nuoro (Sardegna)*. L'Ind. Mineraria, s.3, 6, 1-14, Roma.
- MATTIAS P. & MEDICI C. (1985b) - *Le argille di Nurallao-Laconi (Nuoro), Sardegna. Aspetti e considerazioni di ricerca ed estrattivi*. Atti del III Convegno Naz. su: "Attività estrattiva dei Minerali di 2^a Categoria". Bari, 17-19 Gennaio 1985, 154-158.
- MELONI M. (1947) - *Su alcuni tipi di argille del Sarcidano*. Rend. Sem. Fac. Sci. Univ. Cagliari, 17, 121-131, Cagliari.
- SCAINI G. (1942) - *Il giacimento di caolino del territorio di Laconi*. Ric. Sci., 13, 340-342, Roma.
- SERRA A. (1940) - *Sui giacimenti di "caolino" della Provincia di Sassari*. Ric. Sci., 11, 322-327, Roma.
- SERRA A. (1943) - *Materiali refrattari riguardanti le province di Sassari, Nuoro e Cagliari*. Ric. Sci., 14, 350-361, Roma.
- URAS I. (1974) - *Notizie sui caolini e le argille della Sardegna*. La Ceramica, 29, 17-26, Faenza.

NORME REDAZIONALI

1. La Rivista ha la propria sede redazionale presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Camerino e pubblica lavori originali e inediti riguardanti le Scienze della Terra.

2. I lavori, memorizzati su floppy disk con programma Wordstar su IBM o compatibili, oppure Mac Writer o Word per Mac Intosh, completi in ogni loro parte, devono essere inviati alla Redazione insieme ad una copia del dattiloscritto.

3. La decisione di pubblicare i lavori spetta alla Direzione della Rivista che si avvale del giudizio dei Referees che compongono il Comitato Scientifico.

4. Il lavoro deve essere intestato con il cognome e l'iniziale del nome dell'Autore/i e l'indicazione della struttura di appartenenza (come nota a piè di pagina, richiamata da un asterisco accanto al nome dell'Autore). Segue il titolo del lavoro e l'indicazione di eventuali Enti finanziatori (anch'essa come nota a piè di pagina richiamata da un asterisco alla fine del titolo). Seguono l'indice dei capitoli e due riassunti di cui il primo in italiano e l'altro in inglese. L'Autore deve inoltre indicare le parole chiave, in numero limitato, in italiano e in inglese.

5. I caratteri disponibili, da indicare nel dattiloscritto con sottolineature convenzionali sono: neretto , maiuscoletto  e corsivo , oltre al carattere tondo. Con la sottolineatura semplice (corsivo) vengono indicati i termini in latino e in lingua straniera (es. *seamounts, et alii* ecc.), i titoli dei lavori riportati in bibliografia e i passi del testo che l'Autore intende mettere in particolare risalto. Con la doppia sottolineatura (maiuscoletto) vengono indicati i nomi degli Autori, ogni volta che vengono citati nel testo e/o nelle note (es. Ricci Lucchi et alii, 1975).

Resta tuttavia inteso che la scelta definitiva dei caratteri è di competenza del Comitato di Redazione.

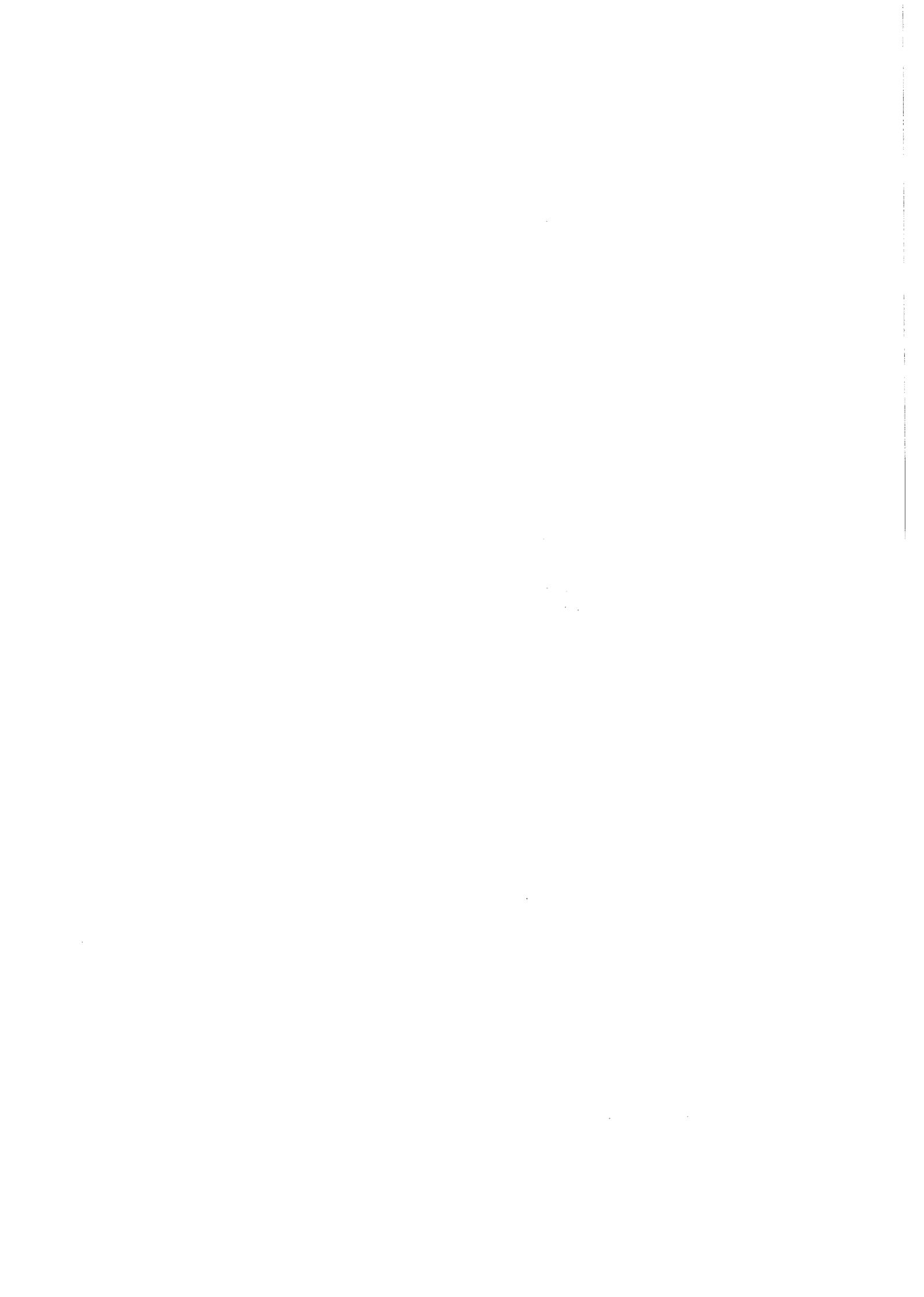
5. La bibliografia va raccolta alla fine del lavoro e va compilata come segue: Castellarin A., Colacicchi R. & Praturlon A. (1978) - Fasi distensive, trascorrenze e sovrascorrimenti lungo la linea Ancona-Anzio dal Lias medio al Pliocene. Geol. Romana, 17, 161-189.

6. Le note a piè di pagina numerate progressivamente, vanno scritte separatamente dal testo e in un file a parte.

7. Le illustrazioni devono essere sempre accompagnate da una esauriente ma breve didascalia. Sono considerate figure, e come tali contrassegnate da numeri arabi successivi, tutte quelle illustrazioni comprese nel testo tipografico, il cui formato massimo è di cm 16,8 x 24,7 compresa la didascalia. Se i disegni sono corredati di scala, essa deve essere grafica e non numerica. Sono considerate tavole fuori testo (e numerate progressivamente con numeri romani) quelle non riconducibili a formato pagina, che verranno inserite in una apposita tasca; queste ultime devono contenere il nome dell'Autore/i e il titolo (abbreviato) del lavoro al quale si riferiscono.

Ogni illustrazione deve essere richiamata nel testo.

8. E' inviata all'Autore una copia delle prime bozze; è cura del Comitato di Redazione fissare i tempi per la loro correzione e restituzione. In sede di correzione delle bozze non sono ammesse modifiche che alterino il testo originale; sono consentite solo correzioni di carattere formale. Le prime bozze corrette devono contenere la collocazione esatta delle figure e delle tabelle. L'Autore deve restituire al Comitato di Redazione, assieme alle prime bozze corrette, il testo originale. Non vengono inviate le seconde bozze.



Grafica, fotocomposizione e stampa
Centro Interdipartimentale Audiovisivi e Stampa
Università di Camerino
aprile 1996

Autorizzazione Tribunale di Camerino n. 4/82 del 17.12.1982

