

PRIMA SEGNALEZIONE DI TODOROKITE E BIRNESSITE IN UN FILONCELLO PRESSO IL MONTE CIRCEO, LAZIO MERIDIONALE(*)**

	INDICE		pag.
RIASSUNTO			47
ABSTRACT			47
INTRODUZIONE			47
DESCRIZIONE MICROSCOPICA			47
DIFFRATTOMETRIA AI RAGGI X			48
DATI ANALITICI			48
CONCLUSIONI			49
BIBLIOGRAFIA			49

RIASSUNTO

Un filoncello contenente minerali di Mn nei calcari cretacei del M. Circeo (Lazio meridionale) è stato analizzato otticamente, ai raggi X, e alla microsonda elettronica a dispersione di energia. Le mineralizzazioni a Mn presenti nei pori del calcare scuro costituente il filoncello costituiscono una massa criptocristallina non risolvibile otticamente. Tuttavia, la struttura saccharoide del calcare in prossimità del contatto e la presenza in esso di idioblasti di dolomite calcifera indicano ricristallizzazione a temperature relativamente alte. Dall'analisi diffrattometrica risulta la presenza dei massimi picchi della todorokite ($d=9,74\text{Å}$ e $4,84\text{Å}$) e della birnessite ($d=7,23\text{Å}$ e $3,61\text{Å}$) oltre che dei picchi della calcite. Le analisi alla microsonda, infine, forniscono valori variabili da punto a punto, con contenuti di Mn e Ca rispettivamente minori e maggiori di quelli riportati nella letteratura sia per la todorokite sia per la birnessite. Contenuti notevoli di Ba e Cu suggeriscono un'origine idrotermale, probabilmente da porre in relazione col vulcanismo del Lazio meridionale.

ABSTRACT

A small vein containing Mn minerals in the Cretaceous limestone of Mt. Circeo, Southern Latium, was analyzed optically, by X-ray diffraction, and by an energy dispersion electron microprobe. The Mn mineralization found in the pores of the dark limestone which makes up the vein constitutes a cryptocrystalline mass which cannot be determined optically. However, the saccharoidal texture of the limestone near the contact and the presence in it of Ca-bearing dolomite idioblasts indicate recrystallization at relatively high temperatures. X-ray data disclose the presence of the higher peaks of todorokite ($d=9.74\text{Å}$ and 4.84Å) and birnessite ($d=7.23\text{Å}$ and 3.61Å) in addition to the calcite peaks. Finally, the microprobe analyses give variable values for each spot, the Mn and Ca contents being

(*)Istituto di Geologia, Università di Camerino.

(**)Istituto di Geologia Applicata, Facoltà di Ingegneria, Università "La Sapienza", Roma.

(***)Ricerca finanziata con i fondi del Ministero della Pubblica Istruzione (60%) e del CNR (contributo n. 82.02555.05).

lower and higher respectively than those reported in the literature for both todorokite and birnessite. Relatively high Ba and Cu contents suggest a hydrothermal origin, probably related to the volcanic activity of Southern Latium.

PAROLE CHIAVE: Todorokite, birnessite, M. Circeo, diffrattometria ai raggi X, analisi alla microsonda, mineralizzazioni idrotermali.

KEY WORDS: Todorokite, birnessite, Mt. Circeo, x-ray diffraction, EMP analyses, hydrothermal mineralization.

INTRODUZIONE

Lo scopo del presente rapporto è la segnalazione di mineralizzazioni a manganese nei calcari cretacei del Monte Circeo (Lazio meridionale). La mineralizzazione qui descritta consiste in un filoncello dello spessore medio di 1 cm nel calcare, la cui estensione laterale e in profondità non è stata seguita che per pochi metri a causa della natura accidentata del terreno.

Il calcare è micritico, color nocciola chiaro, notevolmente fratturato. Il filoncello è di colore nero e ingloba talora minuti frammenti di calcare chiaro. I contatti col filoncello sono netti. Lungo questi, per uno spessore medio di 1 mm, risultano evidenti fenomeni di ossidazione che conferiscono un colore giallorossiccio al calcare.

Il filoncello è stato studiato microscopicamente a luce riflessa in sezione lucida, mediante diffrattometria delle polveri ai raggi x, ed inoltre è stato analizzato in più punti alla microsonda elettronica a dispersione di energia Jeol del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università "La Sapienza" di Roma.

DESCRIZIONE MICROSCOPICA

In prossimità del contatto, il calcare incassante la vena mostra fenomeni di ricristallizzazione, evidenziati da una struttura saccharoide e giunti tripli con angoli tra i granuli prossimi a 120° . Alcuni cristalli sono euedrali con abito rombico, rilievo maggiore, e colore leggermente più scuro rispetto alla massa. A distanze superiori a circa 0,5 cm dal contatto, le dimensioni dei granuli variano da 100 a 600 μm , ma al contatto stesso, dove sono evidenti fenomeni di fratturazione e, come accennato dianzi, ossidazione, sono notevolmente minori (10-200 μm).

La vena è formata da una matrice estremamente porosa di calcare nero con struttura saccharoide e dimensioni massime dei granuli di circa 1 mm (Fig. 1). I minerali di manganese sono concentrati nei pori, il

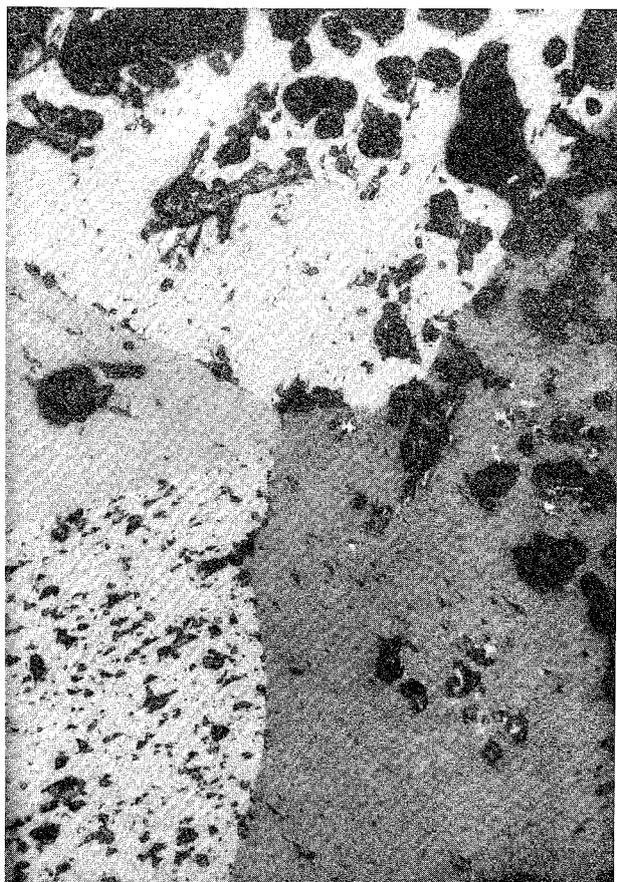


Fig. 1 - Luce riflessa, polaroids parzialmente incrociati. Cristalli di calcite scura nella vena del M. Circeo. I pori scuri rappresentano concrescimenti di todorokite e birnessite, probabilmente con altre fasi presenti. Il campo della foto è circa $670 \times 460 \mu\text{m}$.

che rende le operazioni di pulitura e lucidatura delle sezioni piuttosto ardue. La massa è criptocristallina, con struttura apparentemente colloforme. Ciò, oltre alla difficoltà di ottenere superfici completamente lisce nelle zone a mineralizzazione di Mn, rende la valutazione delle proprietà ottiche dei minerali presenti estremamente incerta.

DIFFRATTOMETRIA AI RAGGI X

Un frammento estratto dal filoncello è stato macinato in un mortaio di agata e posto in acido acetico diluito per circa 12 ore al fine di eliminare la parte carbonatica. La polvere residua è stata analizzata al diffrattometro, rivelando la presenza di picchi caratteristici della todorokite ($d = 9,74\text{A}$, $d = 4,84\text{A}$, di intensità relativa 100 e 40 rispettivamente) e della birnessite ($d = 7,23\text{A}$ e $d = 3,61\text{A}$, di intensità relativa 100 e 10 rispettivamente). Solo il massimo picco della birnessite è abbastanza netto, tutti gli altri essendo piuttosto ampi e di intensità modesta rispetto al rumore di fondo. Appare chiaro che il grado di cristallinità delle fasi presenti non è molto elevato. D'altro canto, è possibile che l'azione dell'acido o la macinatura abbiano alterato la struttura dei minerali presenti. Un diffrattogramma effettuato sul medesimo materiale prima

del trattamento con acido acetico ha prodotto solamente i picchi della calcite, largamente dominanti sui massimi picchi della todorokite e della birnessite.

DATI ANALITICI

Sono state eseguite 14 analisi alla microsonda elettronica a dispersione di energia. Tali analisi hanno rivelato che i granuli di carbonato nero presenti nella vena sono costituiti da CaCO_3 virtualmente puro, con 0,88% MgO e 0,21% MnO (media di 4 analisi puntiformi).

La mineralizzazione a Mn contenuta nei pori del calcare nero ha fornito analisi tutt'altro che omogenee (Tab. 1) e, in genere, più povere in Mn e più ricche in Ca rispetto ai valori riportati dalla letteratura per la todorokite e la birnessite (BURNS E BURNS, 1979). Ciò può essere dovuto: (1) ad un arricchimento in Ca dei minerali di Mn presenti, da collegare alla natura della roccia incassante; o (2) ad inomogeneità del materiale analizzato, probabilmente costituito da concrescimenti di fasi diverse con dimensioni dei granuli minori del diametro del pennello elettronico della microsonda ($1 \mu\text{m}$). E' anche probabile che tali fasi si siano formate in condizioni di disequilibrio in presenza di fluidi con composizione, temperatura, e, più in generale, condizioni chimico-fisiche variabili nel corso della deposizione.

Sono degni di nota, in relazione alla genesi della vena, i contenuti relativamente alti di Ba e Cu nella parte mineralizzata (Tab. 1). Questi sembrano indicare un'origine idrotermale possibilmente legata, più o meno direttamente, a fenomeni vulcanici (HEWETT *et alii*, 1963; ZANTOP, 1981). Una tale origine è compatibile con la vicinanza dell'apparato vulcanico laziale e con la struttura distensiva dei terreni della Pianura Pontina.

Infine, anche alcuni cristalli con colore e rilievo diversi da quelli della calcite nel calcare incassante sono stati analizzati con la microsonda. Essi risultano contenere percentuali considerevoli di MgO e tracce di

Tabella 1 - Analisi alla microsonda elettronica della parte mineralizzata nei pori del calcare, filoncello del M. Circeo.

	1	2	3
SiO_2	0,30	0,23	0,25
TiO_2	0,02	—	0,20
Al_2O_3	0,32	0,63	0,68
Cr_2O_3	0,03	—	0,04
FeO	0,76	0,23	0,40
MnO	52,38	62,17	53,82
MgO	3,64	2,48	4,69
CaO	7,05	4,14	5,00
BaO	1,80	1,95	1,77
Na_2O	1,05	0,87	0,79
K_2O	1,10	0,99	1,07
Totale	68,45	73,69	68,71
Cu (ppm)	1420	2360	2280

MnO e FeO oltre al CaO, che è prevalente. La massima percentuale di MgO ottenuta in una delle analisi è di 19,53, con il 33,44% di CaO. Tale contenuto di MgO è solamente di poco inferiore a quello teorico della dolomite (21,86% MgO e 30,42% CaO). Pertanto, è probabile che i cristalli in questione siano di dolomite con eccesso di CaO, formata a temperature relativamente alte in seguito all'azione termica legata alle mineralizzazioni. Tuttavia, poiché i contenuti di MgO non sono omogenei tra i cristalli, una stima della loro temperatura di formazione appare impossibile. Il raggiungimento di alte temperature, peraltro, è testimoniato dalle caratteristiche strutturali del calcare, che risulta ricristallizzato, e dall'abito idioblastico dei cristalli in esame.

CONCLUSIONI

L'esame diffrattometrico del campione sopra descritto rivela la presenza di concrescimenti di todorokite e birnessite nella matrice calcarea scura costituente il filoncello. La deposizione sembra avvenuta in condizioni di temperatura tali da causare fenomeni di ricristallizzazione nel calcare nelle immediate adiacenze del contatto col filoncello, probabilmente con formazione di dolomite calcifera.

Peraltro, le analisi alla microsonda della parte manganesifera del filoncello non sono in grado di fornire dati precisi sulla composizione dei minerali di Mn

presenti, a causa delle dimensioni di questi ultimi e, probabilmente, di variazioni composizionali riflettenti condizioni variabili nei fluidi mineralizzanti. Le concentrazioni relativamente alte di Ba e Cu nei minerali di Mn sono in accordo con un'origine idrotermale collegata più o meno direttamente a possibili estensioni dell'adiacente apparato vulcanico laziale.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano il Prof. Annibale Mottana del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università "La Sapienza" di Roma per aver letto criticamente il manoscritto, ed il Dr. Ciro Giampaolo del medesimo Dipartimento per aver eseguito le analisi alla microsonda.

BIBLIOGRAFIA

- BURNS, R.G., V.B. BURNS (1979) *Manganese Oxides*. In "Marine Minerals", Reviews in Mineralogy, volume 6, R.G. Burns (Ed.), M.S.A., Blacksburg, Va., 1-46.
- HEWETT, D.F., M. FLEISCHER, N. CONKLIN (1963) *Deposits of the Manganese Oxides: Supplement*. Econ. Geol. 58, 1-51.
- ZANTOP, H. (1981) *Trace Elements in Volcanogenic Manganese and Iron Oxides: The San Francisco Manganese Deposits, Jalisco, Mexico*. Econ. Geol. 76, 545-555.

