

FRANCESCO BALENZANO*, MICHELE DI PIERRO*

NATROJAROSITE NELLE ARGILLE VARICOLORI DELLA LUCANIA: MINERALOGIA E GENESI**

RIASSUNTO. — Anche le argille varicolori della Lucania, come quelle della Calabria, contengono natrojarosite, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Il minerale si rinviene in noduli, in concentrazioni e disperso nella massa plastica. Liberato dall'argilla si presenta in polvere giallastra che al microscopio costituisce grumi e, raramente, lamine pseudoesagonali con ω maggiore di 1,81.

Contiene quantità variabili di K e di Al, al posto di Na e Fe rispettivamente, che determinano variazioni nelle costanti della cella: K principalmente su a_0 e Al essenzialmente su c_0 . Le evidenze sperimentali indicano una genesi del minerale per ossidazione di pirite che, in granuli isolati ovvero raggruppati, è relativamente diffusa nelle argille varicolori considerate; il Na può ritenersi derivato dalla montmorillonite. Non si esclude che il minerale possa essere precipitato da soluzioni solfatiche, derivate da solubilizzazione di gesso, contenenti ferro e sodio provenienti rispettivamente dagli idrossidi di ferro e dalla Na-montmorillonite contenuti nelle argille varicolori.

ABSTRACT. — The presence of natrojarosite $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ has recently been ascertained in the multicoloured clays of Calabria; now the mineral has been observed in similar sediments in Lucania.

The natrojarosite occurs in the shape of small nodules, thin crusts and pulverulent impregnations. Under microscopic examination it appears as yellowish lumps and rarely as small thin plates having a pseudo-hexagonal outline and $\omega > 1.81$. The chemical analysis showed that the major cations are Na and Fe and that the composition of the samples examined does not differ greatly from the stoichiometric one. The variation of unit cell values are in good agreement with little amounts of K and Al as substitutes for Na and Fe respectively.

The natrojarosite was originated from the oxidation of pyrite; Na derived from exchangeable cations of clay minerals. It is probable that the mineral was formed also from the solution of gypsum; the cations derived from the iron hydroxides and the Na-montmorillonite contained in the multicoloured clays.

Premessa

In una nota precedente (ABBATICCHIO et alii, 1977) è stata accertata, nelle argille varicolori della Calabria, la presenza di natrojarosite, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, minerale assai interessante per la sua rarità e per il significato petrologico che il suo ritrovamento può assumere nell'ambito della roccia ospitante.

In questa nota viene segnalata la presenza di natrojarosite anche nelle argille varicolori della Lucania e vengono riportati ulteriori dati sulle caratteristiche mineralogiche. Sulla base di tutte le informazioni acquisite vengono, infine, avanzate alcune ipotesi sulla genesi del minerale.

* Istituto di Mineralogia e Petrografia - Facoltà di Scienze - Università di Bari. ** Lavoro eseguito col contributo finanziario C.N.R. n.° 79.0045.05.

Giacitura

La formazione delle argille varicolori della Lucania, secondo la letteratura più recente (BOENZI et alii, 1968; OGNIBEN, 1969; BOENZI et alii, 1971; CIARANFI et alii, 1973) fa parte del Complesso Sicilide ed è compresa fra il Flysch di Nocera al letto e le Tufiti di Tusa al tetto. Essa risulta costituita da argilla propriamente detta in associazione, più o meno abbondante a seconda della località e della profondità del sedimento, a materiale mediamente o affatto lapideo, in straterelli talora indisturbati e talaltra in assetto caotico, formato essenzialmente da calcari, calcari marnosi, calcari silicei e arcuarie e subordinatamente ovvero localmente da calcareniti, brecciole calcaree, siltiti, argilliti, argilloscisti e marnoscisti. L'argilla si presenta in masse plastiche policrome, generalmente a chiazze di colore rosso vinaccia, rosso mattone, grigio, grigio verde e grigio scuro, con la possibilità che uno o due colori prevalgano sugli altri. L'età della formazione sembra compresa, almeno da quanto risulta da ricerche paleontologiche condotte su alcuni materiali lapidei in essa contenuti, fra il Turoniano e l'Eocene (OGNIBEN, 1969).

La natrojarosite si rinviene, nelle argille varicolori della Lucania in tre differenti tipi di giacitura: noduli, concentrazioni lenticolari ed infine dispersa nell'argilla.

Nel primo caso forma noduli rotondeggianti o allungati, con dimensioni lineari variabili da pochi millimetri a qualche centimetro, di colore giallo ocra, teneri o mediamente consistenti che, per debole pressione, si risolvono in una polvere giallastra quasi impalpabile. Essi contengono spesso nel loro interno concentrazioni rossastre di idrossidi di ferro (goethite e limonite); qualcuno dei noduli, fra i più sviluppati, mostra anche un nucleo o frammenti, irregolarmente sparsi, di pirite fortemente alterata. I noduli, specialmente i più grossi, si possono trovare isolati nella massa plastica ma spesso sono invece raggruppati a formare piccoli adunamenti che conferiscono una caratteristica macchiettatura giallastra all'argilla che li contiene.

Nel secondo tipo di giacitura il minerale costituisce invece letticelli, piccole lenti o spalmature, lunghe qualche centimetro e spesso poste l'una in continuazione diretta dell'altra per una lunghezza di qualche metro. Queste concentrazioni sono ubicate di preferenza lungo il contatto fra le argille varicolori e gli straterelli di argilliti o di calcari che, a differenza degli analoghi tipi più comuni contenuti nelle argille varicolori che presentano un colore grigio più o meno chiaro, mostrano di regola colore grigio scuro, addirittura tendente al nero, verosimilmente dovuto a forti impregnazioni di sostanze bituminose. Pertanto la natrojarosite in simile giacitura forma delle caratteristiche concentrazioni giallastre che ben si evidenziano fra i colori policromi delle argille varicolori e quelli grigio scuri o neri dei suddetti materiali lapidei. Come i noduli, anche le concentrazioni, una volta separate dalla roccia, si presentano in masserelle terrose che si riducono facilmente in polvere finissima nella quale è possibile riconoscere anche qualche frammentino di gesso.



Fig. 1. — Affioramenti delle argille varicolori e ubicazione delle mineralizzazioni a natrojarosite e dei campioni esaminati.

Nel terzo tipo di giacitura, che ricorda molto da vicino quella incontrata nelle argille varicolori della Calabria, la natrojarosite si rinviene in minutissime concentrazioni giallastre irregolarmente disperse, a mo' di picchiettature, entro la massa argillosa per uno spazio variabile da pochi centimetri cubici a quasi un metro cubo. Talora le pigmentazioni si concentrano a formare, in superficie, vere e proprie chiazze di colore giallastro che molto spesso si confondono con quelle policrome della massa argillosa. Il minerale, liberato dall'argilla, si presenta in polvere giallastra che contiene anche tracce di gesso e di dickite. Non è però possibile stabilire se si tratta di un'associazione in paragenesi ovvero di un miscuglio derivante da una non perfettamente selettiva separazione della natrojarosite dall'argilla che la contiene.

In ciascuno dei tre tipi di giacitura l'argilla interessata da natrojarosite non differisce significativamente, dal punto di vista mineralogico, da quella non mineralizzata. Sia l'una che l'altra risultano costituite da montmorillonite generalmente di tipo calcio-magnesio, ma localmente anche di tipo sodico, caolinite (e dickite), illite, clorite, strati misti illite-montmorillonite, quarzo, feldspati, calcite, idrossidi di ferro e, in alcuni campioni, anche da gesso, con forte prevalenza talora di montmorillonite e talaltra di caolinite (e dickite) su tutti gli altri. Le eventuali differenze che si possono rilevare fra l'argilla con e quella senza natrojarosite sono dello stesso ordine di quelle che si riscontrano, nell'ambito della stessa argilla non mineralizzata, fra campioni prelevati da punti diversi dello stesso affioramento. D'altra parte la natrojarosite o si trova separata dall'argilla che la contiene mediante una superficie ben netta, come nel caso del minerale in concentrazioni, ovvero sfuma gradatamente in essa per uno spazio molto limitato, come nel caso degli altri due tipi di giacitura, lasciando supporre pertanto che la mineralizzazione sia piuttosto localizzata e che l'eventuale effetto mineralizzante abbia poco o niente interessata l'argilla circostante.

Nella cartina di fig. 1 sono state riportate le località in cui è stata individuata la natrojarosite in mineralizzazioni facilmente osservabili in campagna, con i relativi tipi di giacitura. Comunque il minerale è molto diffuso nelle argille varicolori della Lucania perchè, in mineralizzazioni di limitate entità, è presente anche in molte altre località che non sono state segnate sulla cartina.

Caratteristiche mineralogiche

Su sei campioni separati da argille varicolori della Lucania (fig. 1), due per ogni tipo di giacitura, sono state condotte ricerche chimiche, roentgenografiche e termiche (¹).

Al microscopio la natrojarosite si presenta in piccoli grumi con polarizzazione di aggregati, di colore giallo carico; solo raramente i grumi si risolvono in frammenti di lamine, che appaiono di un colore giallo molto tenue, con indice di rifrazione ω , almeno dalle limitate osservazioni che si sono potute eseguire, in ogni caso superiore a 1,81.

I risultati dell'analisi chimica, riportati nella tab. 1 unitamente a quelli della natrojarosite della Calabria, indicano una composizione stechiometrica però con una significativa presenza di K (da 0,44 a 1,80 % in peso di K_2O) al posto di Na

(¹) Na, K, Fe e Al sono stati determinati mediante spettroscopia di assorbimento atomico; SO_3 è stato dosato come $BaSO_4$; l'acqua è stata determinata infine col metodo di Penfield.

Le riprese roentgenografiche sono state eseguite utilizzando un diffrattometro per polveri Philips con radiazione $CuK\alpha$ filtrata su Ni.

La DTA è stata eseguita con una apparecchiatura Leeds e Northrup, termocoppie Pt-PtRh; velocità di riscaldamento $10^\circ C/min$.

La TG è stata eseguita con una termobilancia Cahn RG; termocoppie Pt-PtRh; velocità di riscaldamento $10^\circ C/min$; atmosfera controllata di azoto (0,06 l/min); quantità di sostanza 30 mg circa.

e di Al (da 0,63 a 1,87 % in peso di Al_2O_3) al posto di Fe. La distribuzione di questi due componenti meno rappresentati sembra relativamente condizionata dal tipo di giacitura; infatti la natrojarosite in noduli appare la più povera in Al mentre quella in concentrazioni differisce da quella dispersa per un significativo depauperamento in K.

TABELLA 1

Analisi chimica della natrojarosite delle argille varicolori della Lucania e della Calabria

	L U C A N I A						C A L A B R I A*		
	Concentrazioni		Noduli		Dispersa		Casignana		Platì
	Camp.1	Camp.2	Camp.3	Camp.4	Camp.5	Camp.6	Camp.1	Camp.2	Camp.3
K_2O	0,44	0,58	0,61	1,65	1,80	0,81	0,45	1,04	0,84
Na_2O	6,17	6,01	6,01	5,27	5,18	5,87	6,02	5,82	5,84
Fe_2O_3	48,30	47,02	48,02	48,42	47,56	47,87	49,15	49,33	49,11
Al_2O_3	1,20	1,87	0,79	0,63	1,68	1,32	tr.	tr.	tr.
SO_3	33,41	33,29	33,81	32,96	32,68	33,16	33,26	32,75	32,95
H_2O^+	11,23	11,02	11,07	10,89	11,05	11,17	11,02	11,13	10,85
	100,75	99,79	99,71	99,82	99,95	100,20	99,90	100,07	99,99

Lucania - Camp.1 : $(\text{K}_{0,05}, \text{Na}_{0,95})(\text{Al}_{0,04}, \text{Fe}_{0,96})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Camp.2 : $(\text{K}_{0,06}, \text{Na}_{0,94})(\text{Al}_{0,06}, \text{Fe}_{0,94})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Camp.3 : $(\text{K}_{0,06}, \text{Na}_{0,94})(\text{Al}_{0,03}, \text{Fe}_{0,97})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Camp.4 : $(\text{K}_{0,17}, \text{Na}_{0,83})(\text{Al}_{0,02}, \text{Fe}_{0,98})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Camp.5 : $(\text{K}_{0,19}, \text{Na}_{0,81})(\text{Al}_{0,05}, \text{Fe}_{0,95})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Camp.6 : $(\text{K}_{0,08}, \text{Na}_{0,92})(\text{Al}_{0,04}, \text{Fe}_{0,96})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Calabria - Camp.1 : $(\text{K}_{0,05}, \text{Na}_{0,95})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Camp.2 : $(\text{K}_{0,10}, \text{Na}_{0,90})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Camp.3 : $(\text{K}_{0,08}, \text{Na}_{0,92})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

*Abbaticchio P. et alii, 1977.

Indipendentemente dal tipo di giacitura però, la natrojarosite mostra anche, mediante analisi di fluorescenza X, la costante presenza in tracce di Sr, Ti, Zr, Mn e As, probabilmente sostituenti il primo del Na, gli altri tre del Fe e l'As dello S.

Rispetto a quella della Lucania, la natrojarosite della Calabria presenta solo un relativo arricchimento di Fe_2O_3 , verosimilmente determinato dalla quasi totale assenza di Al_2O_3 .

I risultati dell'analisi roentgenografica sono sintetizzati nella tab. 2 in cui compaiono i valori dei parametri della cella esagonale e di quella romboedrica morfologica. Ricerche su composti sintetici, condotte da BROPHY et alii (1962) e da BROPHY e SHERIDAN (1965), hanno evidenziato che le dimensioni della cella elementare delle soluzioni solide alunite-jarosite e jarosite-natrojarosite-idroniojarosite variano in funzione della natura dei cationi trivalenti (Al^{3+} e Fe^{3+}) e di quelli monovalenti (K^+ , Na^+ , H_3O^+). Però mentre i primi influenzano le dimensioni di a_0 e lasciano

pressochè inalterate quelle di c_0 , i secondi invece agiscono solo su c_0 lasciando quasi costante a_0 . Così passando dall'alunite, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, alla jarosite, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, a_0 si sposta da 6,976 Å a 7,288 Å mentre nella serie delle jarositi c_0 del composto di K uguale a 17,192 Å si riduce a 16,980 Å per la natrojarosite e addirittura a 16,620 Å per la idroniojarosite. Inoltre la variazione di a_0 è piuttosto lineare mentre quella di c_0 è meno regolare.

TABELLA 2

Costanti reticolari (in Å) e densità (g/cm³) della natrojarosite delle argille varicolori della Lucania e della Calabria

	L U C A N I A						C A L A B R I A		
	Concentrazioni		Moduli		Dispersa		Casignara		Plati
	Camp.1	Camp.2	Camp.3	Camp.4	Camp.5	Camp.6	Camp.1	Camp.2	Camp.3
Cella esagonale (Z=3)									
a_0	7,318 ± 0,003	7,310 ± 0,005	7,285 ± 0,003	7,287 ± 0,004	7,283 ± 0,003	7,283 ± 0,003	7,304 ± 0,003	7,299 ± 0,005	7,305 ± 0,003
c_0	16,64 ± 0,01	16,63 ± 0,01	16,65 ± 0,01	16,73 ± 0,01	16,74 ± 0,01	16,66 ± 0,01	16,60 ± 0,01	16,61 ± 0,01	16,62 ± 0,01
Cella romboedrica morfologica (Z=4)									
a_0	10,11 92° 46'	10,10 92° 45'	10,08 92° 35'	10,10 92° 24'	10,09 92° 22'	10,08 92° 34'	10,09 92° 47'	10,08 92° 44'	10,09 92° 44'
$D_{\text{calc.}}$	3,11	3,11	3,14	3,15	3,14	3,14	3,15	3,16	3,15
$D_{\text{mis.}}$	3,14	3,14	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15

Anche la cella elementare della natrojarosite presente nelle argille varicolori, sia della Lucania che della Calabria, sembra risentire della presenza di K al posto di Na e di Al al posto di Fe, nel senso che, in accordo con i risultati delle ricerche sopracitate, si registra un relativo allargamento di c_0 con l'aumento di K_2O ed una sensibile contrazione di a_0 con quello di Al_2O_3 . Però contrariamente a quanto osservato nei composti sintetici, la variazione di c_0 è molto più regolare di quella di a_0 . Infatti la correlazione lineare positiva fra i contenuti percentuali di K_2O ed i valori di c_0 è rappresentata da un r pari a 0,8464 corrispondente ad un L.d.P. uguale a 1‰ per l'ipotesi nulla mentre quella negativa fra le percentuali di Al_2O_3 e le dimensioni di a_0 è rappresentata da un r uguale a 0,1190 che è un valore molto ma molto al di sotto della significatività statistica.

Naturalmente, dalle considerazioni testè riportate, si evince che la natrojarosite della Lucania e quella della Calabria presentano, dal punto di vista roentgenografico, un comportamento uniforme. I dati riportati nella tab. 2 evidenziano inoltre che, sia per l'una che per l'altra, le densità roentgenografiche coincidono con le densità misurate col picnometro.

I risultati dell'analisi termica sono riportati nella fig. 2; essi si riferiscono a due campioni (camp. 1 e 4) rappresentativi dei sei esaminati perchè, data l'uniformità di comportamento si è preferito evitare inutili ripetizioni. Le curve

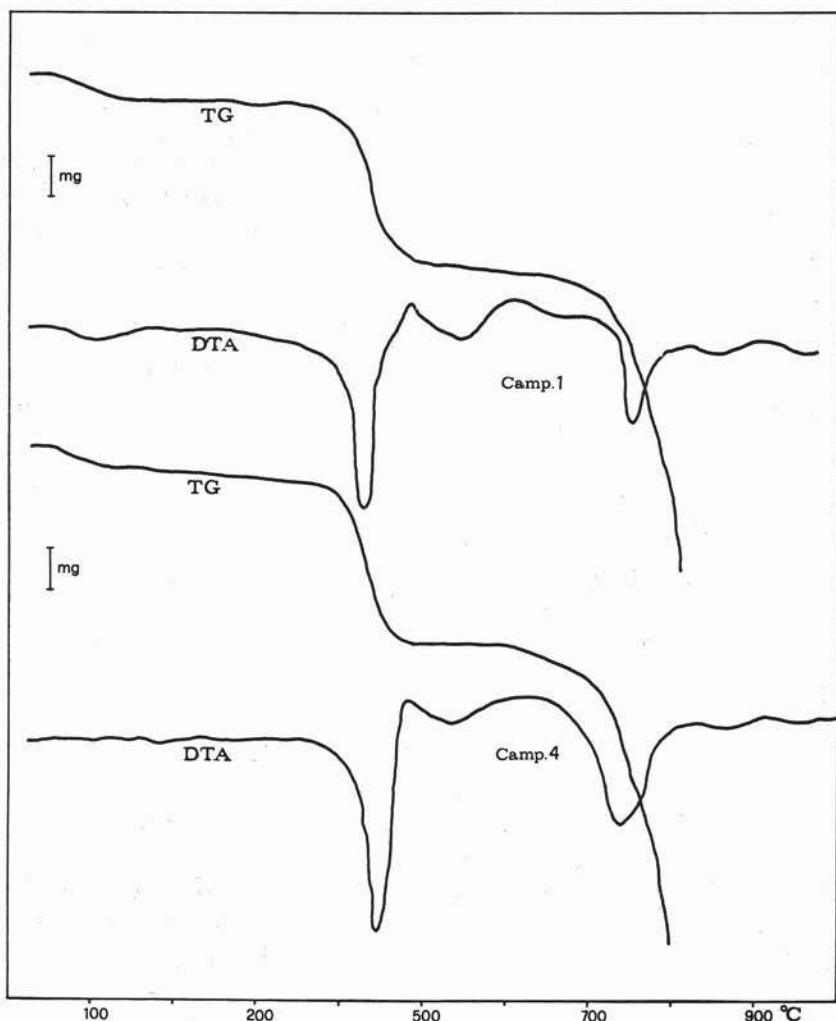


Fig. 2. — Curve TG e DTA di due campioni di natrojarosite.

DTA e TG, unitamente allo studio roentgenografico dei prodotti ottenuti alle varie temperature hanno evidenziato che:

- fra 400° e 470° C, in corrispondenza del primo picco endotermico, la natrojarosite perde 6H₂O (ca. 11 % in peso) secondo la reazione $\text{Na}_2[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ però mentre $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ si presenta parzialmente cristallino, Fe_2O_3 si trova completamente allo stato amorfo;
- a 485° C, in corrispondenza del piccolo picco esotermico, Fe_2O_3 cristallizza; a questa temperatura anche $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ha completato la sua cristallizzazione;
- a temperature successive inizia la desolforazione del composto $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

che intorno ai 750° C, in corrispondenza dell'altro grande picco endotermico, appare decomposto secondo la reazione $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$. Questa desolfurazione però si realizza attraverso una serie di reazioni intermedie dello stesso tipo di quelle trovate da ABBATICCHIO et alii (1977) per la natrojarosite della Calabria, probabilmente responsabili delle gobature, che si notano nelle DTA, e delle irregolarità della perdita di peso, che si manifestano nelle TG, fra 500° e 700° C;

— dopo 850° C e fino a 1000° C continuano le trasformazioni, in realtà poco controllabili e con formazione anche di Na_2S .

Anche dal punto di vista del comportamento termico, il minerale della Lucania e quello della Calabria non presentano differenze sostanziali.

Genesi

Secondo la letteratura (WARSHAW, 1956; BROPHY et alii, 1962; BROPHY e SHERIDAN, 1965; PALACHE et alii, 1966; ALAIMO e FERLA, 1975; ABBATICCHIO et alii, 1977), tutti i termini della serie $\text{K}^+ - \text{Na}^+ - \text{H}_3\text{O}^+$ jarosite, si formano da soluzioni idrotermali ovvero da soluzioni supergeniche, ricche di Fe^{3+} , SO_4^{2-} ed alcali. In alcuni casi Fe^{3+} ed SO_4^{2-} deriverebbero da ossidazioni di pirite mentre gli alcali, in tale circostanza, si originerebbero per reazione dell'acido solforico sui minerali della roccia che contiene pirite ovvero che ospita la mineralizzazione a jarosite.

La formazione di un termine jarositico piuttosto che di un altro dipende dalla natura e dai rapporti di abbondanza degli alcali presenti in soluzione nonché dalla temperatura e pressione di formazione (BROPHY et alii, 1962; BROPHY e SHERIDAN, 1965; POSNJAK MERWIN, 1922).

Nel caso della natrojarosite le condizioni chimico-fisiche di formazione del minerale da soluzioni mediantemente acide contenenti, secondo la letteratura più recente, Fe^{3+} , SO_4^{2-} ed Na^+ a circa 25° C ed 1 atm. di pressione (cfr. PEREZ DEL VILLAR et alii, 1979) si realizzano facilmente negli ambienti naturali.

Le notizie riportate in letteratura, unitamente alle osservazioni di campagna e ai risultati delle ricerche di laboratorio, ci consentono di avanzare alcune ipotesi circa l'origine della natrojarosite presente nelle argille varicolori della Lucania.

Il minerale in noduli deriva sicuramente da ossidazione di pirite. Lo testimoniano: a) la presenza, in alcuni dei ritrovamenti più consistenti, di un nucleo ovvero di piccole scaglie di pirite profondamente alterata; b) la presenza di goethite, che come è noto, rappresenta l'ultimo stadio di ossidazione del ferro della pirite; ed infine c) la natura quasi esclusivamente ferrifera della natrojarosite con questo tipo di giacitura. D'altra parte noduli di pirite, in granuli isolati ovvero in piccole concentrazioni, simili a quelli da cui può aver avuto origine la natrojarosite non sono infrequenti nelle argille varicolori della Lucania, come risulta da osservazioni di campagna e da recenti segnalazioni di PIERI e RICCHETTI dell'Istituto di Geologia e Paleontologia dell'Università di Bari (comunicazioni personali).

Ad ossidazione di pirite è verosimilmente da attribuire anche la genesi della

natrojarosite in concentrazioni. Pure in questo caso, a sostegno dell'ipotesi, si può invocare la presenza, nell'interfaccia fra i materiali lapidei (costituiti da calcari e argilliti) e le masse plastiche (formate da argilla), di piccoli adunamenti di pirite che oltre tutto rappresentano una caratteristica dei soli materiali lapidei che in loco o altrove appaiono interessati da natrojarosite.

Comunque, sia nel caso dei noduli e sia in quello delle concentrazioni, si può ritenere che la natrojarosite sia il prodotto di una semplice reazione avvenuta quando gli ioni SO_4^{2-} e quelli Fe^{3+} (questi ultimi sicuramente allo stato di ioni complessi idrolizzati $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$), formati in seguito all'ossidazione della pirite, siano venuti a contatto con ioni Na^+ . L'integrità delle argille circostanti esclude che il Na^+ , necessario alla precipitazione di natrojarosite, sia stato prodotto, come risulta in letteratura, dalla reazione dell'acido solforico, anch'esso derivato dall'ossidazione della pirite, con i minerali dell'argilla. È facile supporre invece che il Na^+ sia stato fornito dalla Na-montmorillonite delle argille con il concorso di soluzioni circolanti che lo hanno scambiato con il Ca^{2+} in esse presente per dilavamento di rocce carbonatiche e per solubilizzazione di gesso. Così la pirite avrebbe fornito, per ossidazione, gli ioni Fe^{3+} ed SO_4^{2-} mentre la Na-montmorillonite, per doppio scambio e con il concorso di soluzioni circolanti, gli ioni Na^+ . Le soluzioni circolanti poi sarebbero anche responsabili delle tracce di K^+ ed Al^{3+} in sostituzione del Na^+ e del Fe^{3+} , presenti nella natrojarosite ed ancora, per l'apporto di Ca^{2+} , anche del gesso, eventualmente in paragenesi con il minerale.

Facendo riferimento ai caratteri giacitureali della natrojarosite, si può supporre che le stesse soluzioni circolanti, apportatrici degli ioni Na^+ , K^+ ed Al^{3+} , siano anche le principali responsabili dell'ossidazione della pirite o che perlomeno ne abbiano favorito il processo eventualmente innescato da altri fattori esogeni.

Per la natrojarosite dispersa si può ipotizzare una genesi simile a quella prospettata per gli altri due tipi di giacitura ammettendo però una più larga diffusione della pirite da cui può aver avuto origine il minerale ovvero, cosa più probabile, una certa dispersione del minerale, già formato, ad opera dei movimenti tettonici e franosi che, come è noto, molto spesso si verificano nelle argille varicolori.

Per la natrojarosite in concentrazioni e dispersa non si esclude che parte del minerale sia il prodotto di una semplice precipitazione da acque circolanti provenienti da dilavamento del gesso, non infrequente nella Formazione delle argille varicolori, arricchitesi di ioni Fe^{3+} , sotto forma di complessi idrolizzati, e di Na^+ . In questa ipotesi il Fe^{3+} potrebbe derivare da parziale solubilizzazione degli idrossidi di ferro, anche essi presenti sotto varie forme anche parzialmente cristalline, mentre il Na^+ dal già ipotizzato doppio scambio del Ca^{2+} con il metallo alcalino d'interstrato della montmorillonite.

Naturalmente le ipotesi prospettate possono estendersi alla natrojarosite, di analoga giacitura, presente nelle argille varicolori della Calabria.

Conclusioni

I risultati ottenuti in questa ricerca evidenziano che la natrojarosite è presente, oltre che nelle argille varicolori della Calabria, come precedentemente accertato da ABBATICCHIO et alii (1977), anche nelle argille varicolori della Lucania.

Qui il minerale presenta una giacitura più varia perchè si trova, oltre che finemente disperso nella massa argillosa come accade in Calabria, anche sotto forma di noduli, isolati o a gruppi, ed in concentrazioni, quest'ultime di preferenza comprese fra la massa plastica ed i materiali lapidei in essa contenuti.

Per il resto invece ha un comportamento del tutto identico a quello della natrojarosite della Calabria. Infatti la natrojarosite, una volta separata dall'argilla, si presenta in polvere molto fine che al microscopio costituisce piccoli grumi con polarizzazione di aggregati e molto raramente lamine pseudoesagonali, di colore giallo molto tenue, che per la loro minutezza non permettono una completa caratterizzazione ottica del minerale; ω è comunque maggiore di 1,81. Ha una formula chimica di tipo stechiometrico ed una cella elementare, di tipo esagonale con $z = 3$ ed in cui il Na è in coordinazione 12 con sei ossigeni e sei ossidrilici, mentre il Fe in coordinazione 6 con due ossigeni e quattro ossidrilici, le cui dimensioni variano in funzione delle quantità di K e di Al presenti al posto di Na e di Fe rispettivamente. Ciò conferma, almeno entro i limiti qui evidenziati ed in accordo con quanto si verifica nei prodotti di sintesi, l'esistenza di soluzioni solide alunite-jarosite, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6-KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, e Na^+-K^+ -jarosite e l'influenza della natura dei cationi mono e trivalenti sulle dimensioni della cella elementare. Però anche nelle natrojarositi qui studiate si evidenzia che la natura del catione monovalente influenza essenzialmente c_0 mentre quella del trivalente principalmente a_0 , a conferma che i gruppi ossidrilici, in dipendenza della loro posizione nei confronti dei due tipi di cationi, sono i principali responsabili delle variazioni delle dimensioni della cella elementare. Nella struttura jarositica infatti i gruppi ossidrilici competenti al catione monovalente si trovano lungo la direzione di c cristallografico e naturalmente lungo esso si muovono e si assestano in funzione della natura del catione mentre quelli del catione trivalente invece, per la loro posizione, si muovono e si assestano lungo a cristallografico. Però mentre nei prodotti di sintesi la variazione di a_0 , in funzione della natura del catione trivalente, appare molto più regolare di quella di c_0 che cambia in relazione alla natura del catione monovalente, in quelli naturali, presenti nelle argille varicolori, invece, accade il contrario. Esiste infatti una correlazione lineare positiva fra i contenuti di K_2O ed i valori di c_0 con una probabilità pari a 1% per l'ipotesi nulla mentre la correlazione lineare negativa fra Al_2O_3 e a_0 risulta del tutto priva di significatività statistica.

Per riscaldamento, la natrojarosite fra 400°—475° C perde $6H_2O$ e si trasforma nei composti $Na_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$, parzialmente cristallino, ed Fe_2O_3 , completamente amorfo; a circa 485° C avviene la cristallizzazione completa di $Na_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$ e quella di Fe_2O_3 ; a temperature successive avviene una graduale desolforazione

che appare non del tutto realizzata a 1000° C, temperatura a cui è stato spinto il riscaldamento del campione.

Si hanno buoni motivi per ritenere che la natrojarosite, della Calabria e della Lucania, si sia formata per ossidazione di pirite la cui presenza non è infrequente in tutta la formazione delle argille varicolori. Il metallo alcalino sarebbe fornito indirettamente dalla Na-montmorillonite delle argille che avrebbero scambiato il proprio catione con il Ca^{2+} contenuto nelle soluzioni circolanti che sono venute a contatto con la pirite e che magari ne hanno innescato e/o favorito l'ossidazione.

Non si esclude però che parte della natrojarosite sia precipitata da acque circolanti, provenienti da dilavamento di gesso, contenenti, oltre a SO_4^{2-} ; anche Fe^{3+} e Na^+ portati in soluzione rispettivamente dagli idrossidi di ferro e dalla Na-montmorillonite delle argille varicolori.

Ringraziamenti. — Gli autori ringraziano il Prof. L. DELL'ANNA per le proficue discussioni e per la lettura critica del manoscritto.

BIBLIOGRAFIA

- ABBATICCHIO P., AMICARELLI V., BALENZANO F., DI PIERRO M., GUERRICCHIO A. e MELIDORO G. (1977) - *Presenza di natrojarosite nelle argille varicolori di Casignana e di Platì (Prov. Reggio Calabria)*. Geologia Applicata e Idrogeologia, 12, 387-398.
- ALAIMO R. e FERLA P. (1975) - *Natrojarosite e thenardite, solfati idrotermali ricchi in sodio nelle argille variegiate con dickite di Scillato-Caltavuturo (Sicilia)*. Per. Miner., 44, 2-3, 227-243.
- AMICARELLI V., BALENZANO F., DELL'ANNA L., GUERRICCHIO A., MELIDORO G. e PETRELLA M. (1977) - *Dickite nelle argille varicolori dell'Italia meridionale*. Geologia Applicata e Idrogeologia, 12, 353-368.
- BOENZI F., CIARANFI N. e PIERI P. (1968) - *Osservazioni geologiche nei dintorni di Accettura e di Oliveto Lucano*. Mem. Soc. Geol. It., 7, 379-392.
- BOENZI F., PALMENTOLA G. e VALDUGA A. (1971) - *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000, F. 200 «Tricarico»*. Servizio Geologico d'Italia, Roma.
- BROPHY G.P., SCOTT E.S. and SNELLGROVE R.A. (1962) - *Sulfate studies II. Solid solution between alunite and jarosite*. Am. Mineral., 47, 112-126.
- BROPHY G.P. and SHERIDAN M.F. (1965) - *Sulfate studies IV: the jarosite-natrojarosite-hydronium-jarosite solid solution series*. Am. Mineral., 50, 1595-1607.
- CIARANFI N., DAZZARO L., PIERI P., RAPISARDI L. e SARDELLA A. (1973) - *Geologia della zona compresa fra Bisaccia (Avellino) ed il T. Olivento, presso Lavello (Potenza)*. Mem. Soc. Geol. It., 12, 279-315.
- OGNIBEN L. (1969) - *Schema introduttivo alla geologia del confine calabro-lucano*. Mem. Soc. Geol. It., 8, 453-763.
- PALACHE C., BERMAN H. and FRONDEL C. (1966) - *The system of mineralogy*. John Wiley and Sons, New York.
- PEREZ DEL VILLAR L., RODRIGUEZ-CORDILLO J., FENOLL HACH-ALI P. (1979) - *Natrojarosita en la base de la formacion Utrillas en Nuevalos (Zaragoza). Aspectos mineralogicos y geneticos*. Clay Minerals, 14, 139-153.
- POSNJAK E. and MARWIN H.E. (1922) - *The system, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$* . Journ. Am. Chem. Soc., 44, 1965-1994.
- WARSHAW C.M. (1956) - *The occurrence of jarosite in underclays*. Am. Mineral., 41, 288-296.