

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A
VOL. LXXVIII - ANNO 1971

PROCESSI VERBALI 1971

I N D I C E

MEMORIE

GRAZZINI M. - Identificazione di minerali di serpentino nelle brecce di Vincigliata (Firenze)	Pag. 1
GRAZZINI M. - Applicazione del microscopio elettronico a scansione su superfici di minerali	» 19
BALDACCI F., CERRINA FERONI A. - Sul significato delle ofioliti metamorfiche nelle formazioni detritiche triassiche (Verrucano) in rapporto all'evoluzione embrionale della geosinclinale appenninica. (Nota preliminare)	» 25
RIDOLFI G. - La carta delle acclività del bacino dell'Arno	» 42
RAPETTI F. - Le acclività del bacino dell'Arno in rapporto con i caratteri geolitologici	» 62
PLESI G. - Segnalazione di arenarie vulcaniche rimaneggiate negli olistostromi del «macigno» di M. Antessio (Appennino settentrionale) . .	» 105
GRASSELLINI TROYSI M., PENNACCHIONI M. E. - Cristallografia - cristallografia dei dietilditio carbammati di uranile. - V. $\text{NaUO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cubico	» 110
FANCELLI GALLETTI M. L. - Ricerche sulla pianura pisana - I ^o Analisi polliniche di sedimenti quaternari lacustri della zona di Pontedera (Pisa)	» 118
CAPEDRI S., LOSCHI GHITTONI A. G. - Sulle rocce della formazione basica Ivrea-Verbanò. 3. Petrografia e evoluzione metamorfica delle rocce filoniane affioranti nella Val Mastallone (Vercelli)	» 135
GIACOMELLI G. P., LARDICCI L. - On the maximum rotation of (S)-1-phenyl-3-methylpentane: determination of the relationship rotatory power-optical purity of (S)-1-phenyl-3-methyl-1-pentanone	» 159
GRIFONI CREMONESI R. - Revisione e studio dei materiali preistorici della Toscana	» 170
MICHELUCCHINI M., PUXEDU M., TORO B. - Rilevamento e studio geovulcanologico della regione del M. Cimino (Viterbo - Italia)	» 301
PUXEDDU M. - Studio chimico-petrografico delle vulcaniti del M. Cimino (Viterbo)	» 329
FERRARI G. A., MAGALDI D., RASPI A. - Studio pedologico del paleosuolo di Monte Longo (Siena)	» 395
DE NEGRI G., RIVALENTI G. - Alcune considerazioni sulla genesi dei giacimenti manganesiferi della Val Graveglia (Liguria)	» 420

PROCESSI VERBALI

Adunanza del 17 febbraio 1971	Pag. 439
Adunanza del 9 giugno 1971	» 440
Adunanza del 21 ottobre 1971	» 441
Assemblea del 9 dicembre 1971	» 442
<i>Elenco dei Soci per l'anno 1971</i>	» 445
<i>Norme per la stampa</i>	» 449

G. DE NEGRI *, G. RIVALENTI *

ALCUNE CONSIDERAZIONI SULLA GENESI DEI GIACIMENTI MANGANESIFERI DELLA VAL GRAVEGLIA (LIGURIA) **

Riassunto — Le mineralizzazioni manganesifere della Val Graveglia (Liguria) sono localizzate entro un particolare livello di diaspro rosso. Si distinguono due tipi: mineralizzazioni massicce e mineralizzazioni listate. La zona è stata interessata da un intenso piegamento e le mineralizzazioni massicce sono localizzate nelle cerniere delle pieghe, mentre le listate predominano nelle zone meno disturbate. In entrambi i casi il minerale predominante è braunite. Accanto a braunite, nelle mineralizzazioni massicce compaiono, in vene o come orli di reazione, rodocrosite, quarzo, pirolusite, manganite, rodonite, tinzenite, parsettensite, piemontite, barytina, calcocite.

Viene proposta una origine sedimentaria sinogenetica per le mineralizzazioni listate ed alcuni aspetti della loro formazione sono discussi. Si ritiene invece che la mineralizzazione massiccia e i minerali che la accompagnano si siano formati per fenomeni metasomatici causati da un blando metamorfismo connesso con le deformazioni plastiche.

Summary — The manganese deposits of Val Graveglia (Liguria) lie in a particular horizon of red jasper (chert). Two types of ore can be distinguished: lensoidal massive deposits and thin concordant beds. The area has been affected by an intense folding. The massive deposits are mainly concentrated in the fold hinges, while the concordant beds predominate in the less deformed zones. In both cases the deposits are mainly constituted by braunite. Rhodochrosite, quartz, pyrolusite, manganite, rhodonite, tinzenite, parsettensite, piemontite, baryte and chalcocite occur in veins or as a reaction rim in the zones where the deposits are massive.

A syngenetic sedimentary origin is proposed for the deposits in concordant beds and some features of their formation are discussed. The massive lensoidal deposits and the associated minerals listed above are thought to have been formed by metasomatic activity caused by a weak metamorphism connected with the plastic deformation.

* Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Modena.

* Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

INTRODUZIONE

I giacimenti manganesiferi della Val Graveglia, noti e sfruttati sin dall'800, sono localizzati in una serie di diaspri di età Titoniana (Giura superiore).

La serie della Val Graveglia, nella sua parte basale, dal basso verso l'alto comprende i seguenti termini: ofioliti, diaspri, calcari a calpionelle, argille a palombini, rispettando la successione riscontrabile nella Val di Vara (DALLA CASA e GHELARDONI [1967]; BONI et al., [1969]) e in generale nelle serie ofiolitifere dell'Appennino.

La potenza dei diaspri nella zona in esame è variabile da qualche decina fino ad un centinaio di metri e oltre. In prossimità dei diabasi sottostanti predominano i diaspri di colore verdastro, con qualche livello rosso. Verso l'alto, ad una decina di metri circa dalle ofioliti, i livelli verdi scompaiono completamente o quasi e la roccia si presenta di colore rosso mattone a frattura concoide. Le mineralizzazioni hanno sede in questo orizzonte. Verso i calcari i diaspri diventano variegati e presentano una fitta alternanza di strati verdi o bianchi e strati rossi.

Le mineralizzazioni principali si trovano a Gambatesa, Cassagna e Molinello; altre minori sono state rinvenute e talvolta sfruttate in numerosi punti della Val Graveglia (M. Bianco basso, Statale, M. Porcile, ecc.). La mineralizzazione si presenta principalmente in due forme (BURCKHARDT [1956]):

- 1) ammassi lenticolari («minerale massiccio») con dimensioni che variano da qualche metro a qualche decina di metri di potenza ed elongazione massima variabile da qualche metro sino a duecento;
- 2) mineralizzazione listata, in cui le liste di minerale non raggiungono che qualche centimetro di potenza e sono intercalate con il diaspro di color rosso mattone.

Esistono inoltre forme stratoidi di passaggio tra i due tipi.

Si può notare come di solito in un giacimento si abbia la prevalenza di un determinato tipo di mineralizzazione: così a Gambatesa predomina il tipo massiccio, a Cassagna il tipo listato mentre a Molinello sono presenti soprattutto forme stratoidi di transizione. La mineralizzazione consiste soprattutto di braunite (BURCKHARDT [1956]). Sono stati tuttavia rinvenuti altri minerali manganesiferi secondari, importanti nel definire la storia geologico-petrografica dei giacimenti,

Con il presente lavoro ci si propone di studiare l'origine delle mineralizzazioni e di dare alcune indicazioni sui fenomeni che hanno interessato le mineralizzazioni dopo la loro formazione.

TETTONICA

I diaspri e le altre formazioni della Val Graveglia hanno subito sia deformazioni di tipo plastico, sia deformazioni di tipo rigido (DE NEGRI [1971]).

Le prime si manifestano sia a scala mesoscopica sia a grande scala. Molte delle strutture, che sono state in precedenza interpretate come faglie e che provocano raddoppi o irregolarità stratigrafiche, sono in realtà pieghe. In fig. 1 sono proiettati gli assi di piega e i piani assiali misurati su strutture mesoscopiche. Si può notare che la direzione assiale predominante è verso NW e, inoltre la proiezione rivela che le pieghe sono di tipo piano, cilindrico, reclinato («plane cylindrical reclined folds», seguendo la terminologia di TURNER e WEISS [1963] p. 119; vedi anche NAHA [1959]). Lo stile delle pieghe varia a seconda delle rocce interessate. A volte, in corrispondenza di letti particolarmente plastici (ad esempio, intercalazioni siltose o argillose nei calcari) compare una foliazione o scistosità secondaria parallela al piano assiale. Frequentemente nelle zone di cerniera vi sono ricristallizzazioni di quarzo nei diaspri, di calcite nei calcari. Nei banchi di roccia più competente e nelle zone di cerniera si sono formati sistemi di fratture, a ventaglio rispetto al piano assiale, riempite da mobilizzati quarzosi o di altro genere.

Le deformazioni rigide in generale non sembrano avere grande importanza. Si manifestano con numerose piccole fratture e fagliette che hanno causato mobilizzazioni e ricristallizzazioni locali e hanno provocato piccole dislocazioni del minerale e della roccia incassante. Molto probabilmente le deformazioni rigide sono posteriori al piegamento, come è dimostrato dal fatto che le fratture non seguono il piegamento ma sono trasversali rispetto ad esso.

Per quel che riguarda la mineralizzazione; si può notare che le forme lenticolari e massicce predominano in zone dove il disturbo tettonico è stato più intenso (cerniere di pieghe), mentre le forme listate sono in generale presenti nelle zone meno disturbate.

Ciò è ben dimostrato dagli esempi riportati in fig. 2 e 3, che si

riferiscono rispettivamente a Gambatesa e Molinello. Le paragenesi insolite ed i minerali di manganese poco comuni, descritti in seguito, sono pure localizzati nella zona di cerniera, soprattutto nelle fratture ad esse geneticamente collegate.

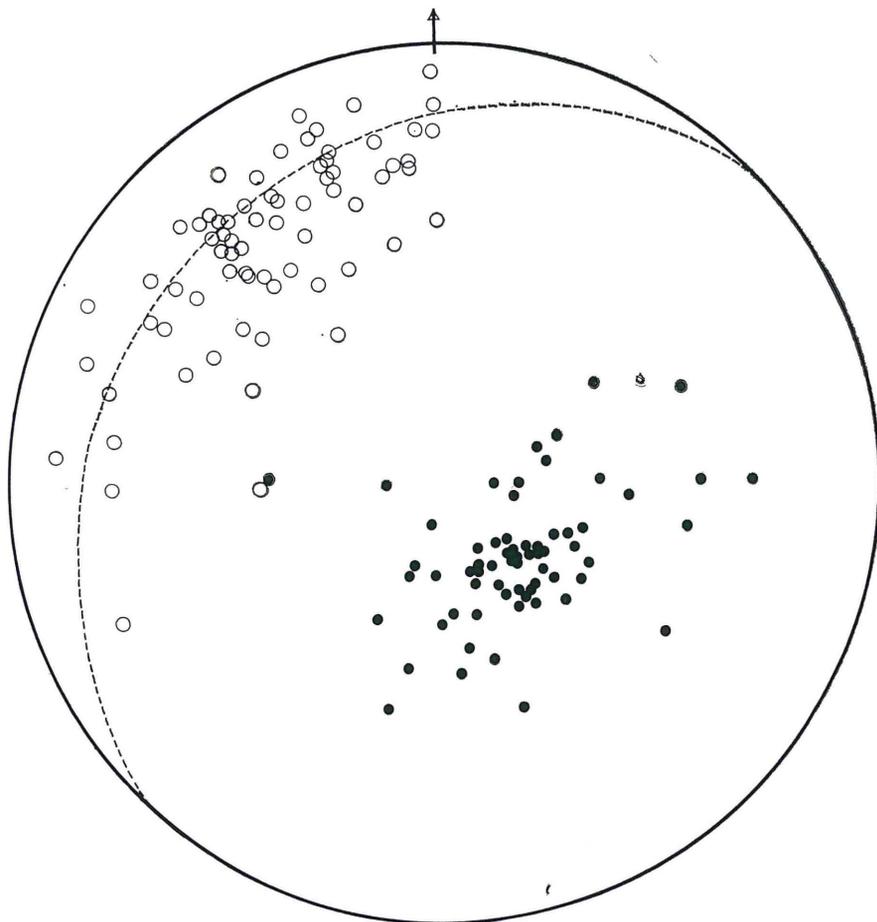


Fig. 1 - Proiezione su reticolo di Lambert (semisfera inferiore) di assi di pieghe mesoscopiche (circoli) e dei poli dei piani assiali (punti). Il piano assiale medio è riportato a tratteggio. Si può notare che gli assi di piega hanno generalmente direzione ed immersione NW, mentre la direzione dei piani assiali è NE. Le pieghe sono quindi di tipo piano, cilindrico, reclinato («plane cylindrical reclined folds», TURNER e WEISS, 1963, p. 119).

Le mineralizzazioni massicce differiscono dalla listate anche per i contatti con la roccia incassante. Le liste di minerale sono

sempre perfettamente concordanti con la stratificazione dei diaspri e ne ripetono tutte le irregolarità. Le lenti, pur avendo di solito l'asse maggiore giacente nel piano di stratificazione del diaspro, presentano quasi sempre contatti anomali o tettonici o con orli di reazione quarzosi.

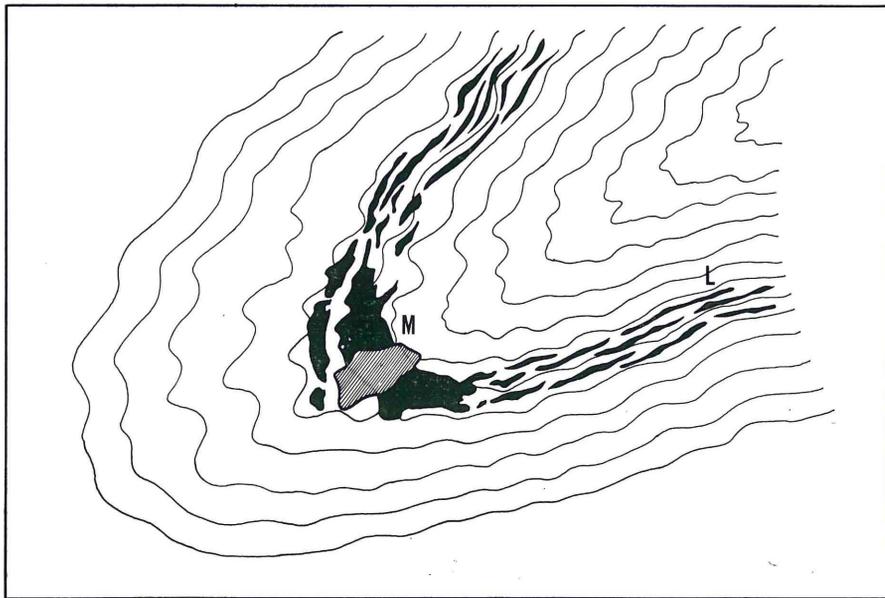


Fig. 2 - Gambatesa, versante S di M. Comarella. Concentrazione di minerale in lenti massicce (M) nella cerniera di una piega. Sui fianchi il minerale è listato (L). La dimensione massima dell'ingresso di una antica galleria (zona a tratteggio) è di circa cm 150. (Disegno da una fotografia).

PETROGRAFIA

Non ci dilungheremo sui caratteri petrografici dei diaspri, che sono stati d'altra parte studiati da FRANZINI et al. [1968]. In generale si tratta di radiolariti, con una componente argillosa variabile in percentuale da strato a strato. Il termine «diaspro» viene qui usato in senso formazionale e non petrografico. Si può notare che nei diaspri immediatamente in contatto o vicino ai diabasi è presente talvolta una certa quantità di pirite (diaspro grigio o verdastro), mentre la colorazione del diaspro rosso è data da

ematite. Pirite non è mai stata trovata nei diaspri variegati della parte superiore della formazione. Rari cristalli di epidoto sono stati osservati nel diaspro rosso della mineralizzazione di Gambatesa e



Fig. 3 - Molinello, sponda sinistra di Rio Novelli. Minerale listato (L) passa a massiccio (M) nella cerniera di una piega. Notare la fratturazione a ventaglio nella zona di cerniera. Il diametro del foro in basso a sinistra è di cm 150 circa.

Cassagna. I diaspri presentano spesso reticolati di vene in cui è cristallizzato quarzo micro- o meso-cristallino e qualche raro cristallo di calcite. Le località di alcuni campioni, che sono stati analizzati chimicamente, sono riportate in tabella 1. I risultati delle analisi sono riportati in tabella 2.

TABELLA 1

Località e caratteristiche dei campioni analizzati

VG 4	- Molinello. Diaspro, verso il diabase. Piccola intercalazione rossa
VG 5	- Molinello. Diaspro verde, verso il diabase
VG 6	- Molinello. Diaspro rosso, in contatto con oficalci
VG 7	- Molinello. Diaspro rosso-mattone, in contatto con la mineralizzazione
VG 8	- Molinello. Diaspro variegato, verso i calcari. Banda rosso-pallida
VG 12	- Molinello. Diaspro variegato, verso i calcari. Banda verde
VG 13	- Molinello. Diaspro variegato, verso i calcari. Banda rossa
VG 15	- Molinello. Diaspro rosso-mattone, in contatto con la mineralizzazione
VG 17	- Molinello. Diaspro rosso-mattone, in contatto con la mineralizzazione
VG 18	- Molinello. Diaspro variegato, verso i calcari. Banda rossa
VG 20A	- Molinello. Diaspro, verso il diabase. Piccola intercalazione rossa
VG 20B	- Molinello. Diaspro verdastro, verso il diabase
VG 21	- Molinello. Diaspro verdastro, verso il diabase
VG 26	- Cassagna. Diaspro rosso-mattone, in contatto con la mineralizzazione
VG 27	- Cassagna. Diaspro rosso-mattone, in contatto con la mineralizzazione
VG 28	- Cassagna. Diaspro rosso-mattone, in contatto con la mineralizzazione
VG 29	- Cassagna. Diaspro rosso, ricco di vene secondarie di quarzo
VG 30	- Gambatesa. Diaspro rosso-mattone, in contatto con la mineralizzazione
VG 31	- Gambatesa. Diaspro rosso-mattone, in contatto con la mineralizzazione
VG 32	- Gambatesa. Diaspro rosso-mattone, in contatto con la mineralizzazione
VG 33	- Gambatesa. Diaspro variegato, verso i calcari. Banda rossa
VG 34	- Gambatesa. Diaspro variegato, verso i calcari. Banda verde
VG 35	- Gambatesa. Diaspro variegato, verso i calcari. Banda grigio-cupa
VG 36	- Gambatesa. Diaspro variegato, verso i calcari. Banda rossa

Per quel che riguarda la mineralizzazione, le paragenesi presentano qualche differenza a seconda che la struttura sia massiccia o listata e perciò la descrizione è fatta separatamente per i due tipi.

Mineralizzazioni listate. Sono costituite principalmente da aggregati cripto- o microcristallini di braunite. Le liste di minerale possono essere attraversate da vene di quarzo che sostituisce la braunite. Quest'ultima può poi ricristallizzare in piccoli cristalli euedrali en-

TABELLA 2

Analisi chimiche parziali di diaspri della Val Graveglia

	VG 4	VG 5	VG 6	VG 7	VG 8	VG 12	VG 13	VG 15
Fe ₂ O ₃	4.63	1.10	11.56	10.24	1.97	0.01	2.01	5.11
FeO	0.46	0.43	1.25	0.19	2.35	2.80	1.19	0.13
MnO	0.176	0.13	0.388	0.45	0.072	0.195	0.112	0.335
MgO	1.50	0.86	2.60	1.73	2.16	1.85	1.25	1.14
Na ₂ O	0.81	<0.1	0.13	1.92	0.82	0.14	0.27	0.83
K ₂ O	2.87	0.15	1.68	2.61	4.32	1.73	1.78	2.98
R	90.06	69.70	89.44	97.94	42.93	2.98	60.29	97.26
	VG 17	VG 18	VG 20A	VG 20B	VG 21	VG 26	VG 27	VG 28
Fe ₂ O ₃	2.95	2.15	6.25	0.61	1.41	4.18	1.68	1.03
FeO	0.23	1.12	2.09	0.70	5.99	0.20	0.11	0.23
MnO	0.187	0.075	0.112	0.058	0.112	0.096	0.143	0.061
MgO	0.44	1.00	2.85	0.43	4.01	0.79	0.39	0.24
Na ₂ O	0.51	0.40	0.15	<0.1	0.15	0.29	<0.1	<0.1
K ₂ O	0.59	1.65	2.01	0.13	0.94	1.60	0.47	0.35
R	92.04	63.38	74.41	43.93	17.42	94.93	93.33	80.24
	VG 29	VG 30	VG 31	VG 32	VG 33	VG 34	VG 35	VG 36
Fe ₂ O ₃	0.37	1.95	2.08	2.94	1.16	0.13	0.70	3.36
FeO	0.20	0.25	0.21	0.31	1.77	0.60	0.77	1.64
MnO	0.032	0.458	1.05	0.546	0.209	0.193	0.158	0.198
MgO	0.09	1.12	1.12	1.21	1.83	0.83	0.83	1.96
Na ₂ O	<0.1	0.15	0.18	0.62	0.92	<0.1	0.26	0.83
K ₂ O	0.14	4.20	2.33	0.93	2.46	0.27	0.16	2.35
R	62.16	87.46	89.96	89.54	37.24	16.00	45.13	64.81

$$R = \frac{2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \times 100}{2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}}$$

tro le vene stesse. Occasionalmente, entro le vene, compare qualche raro cristallo di rodocrosite.

Mineralizzazioni massive. Le lenti sono costituite principalmente da braunite, che differisce da quella delle liste solo per la grana più grossa e per la presenza di scarso quarzo interstiziale. La braunite ha spesso abito euedrale e subeuedrale, soprattutto in contatto

con vene di quarzo. Le lenti di minerale massiccio sono interessate, in misura molto maggiore delle liste, da vene in cui compaiono minerali relativamente rari. Da notare che tali minerali sono a volte localizzati solo alla periferia della lente e formano un orlo di reazione tra mineralizzazione e diaspri. Possono anche comparire in piccoli ammassi autonomi. La composizione mineralogica delle vene è quanto mai varia. Le paragenesi più comuni sono le seguenti:

- manganite, (\pm quarzo), (\pm pirolusite), (\pm braunite), (\pm pirite);
- pirolusite, (\pm quarzo), (\pm braunite);
- quarzo;
- rodocrosite, quarzo, rodonite, (\pm braunite), (\pm pirolusite), (\pm manganite), (\pm parsettensite), (\pm tinzenite);
- tinzenite, (\pm quarzo), (\pm parsettensite), (\pm pirolusite), (\pm manganite);
- quarzo, albite, parsettensite;
- quarzo, piemontite;
- parsettensite, calcite, quarzo, (\pm baritina);
- baritina;
- calcocite, baritina.

La manganite e la pirolusite sostituiscono la braunite. In una vena di manganite, a Gambatesa, compaiono cristalli microscopici di pirite fortemente corrosa.

Il quarzo macroscopicamente si presenta con due aspetti: a) quarzo latteo, quasi mai euedrale; b) quarzo perfettamente limpido e incolore, che forma cristalli euedrali. Quest'ultimo compare soprattutto dove si ha una cavità beante entro le vene o in piccole geodi entro ai diaspri o al minerale. Il quarzo può sostituire la braunite.

La rodocrosite, che nella zona di Gambatesa forma ammassi di notevoli dimensioni, sostituisce la braunite e al contatto di sviluppa un orlo di reazione di rodonite (2V + 75). Quest'ultima si forma anche per reazione tra rodocrosite e quarzo e può anche comparire in piccole masse autonome entro rodocrosite e braunite.

La tinzenite (2V—83), già segnalata a Cassagna da PELLOUX [1934], e in seguito studiata da SANERO [1936] e da PENCO e SANERO [1964] che ne riportano le caratteristiche chimiche e cristallografiche, spesso sviluppa un abito euedrale e cristallizza con l'asse

maggiore perpendicolare ai contatti delle vene. E' associata, oltre che a quarzo, a braunite da cui sembra derivare. A volte la tinzenite forma corpi monominerali.

La parsettsite ($n \gamma = 1,577$), spesso alterata in prodotti cloritici, si presenta in lamine larghe in media 1/10 di mm ed è un normale prodotto di trasformazione dei minerali manganeseferi di questa zona. La parsettsite della Val Graveglia è stata segnalata e studiata da PELLOUX [1934].

La paragenesi piemontite-quarzo è molto rara ed è stata trovata solo a Cassagna in una zona di ricristallizzazione. La piemontite si presenta in ciuffi di aghetti ed è facilmente distinguibile per il suo forte e caratteristico pleocroismo.

La calcocite è stata trovata a Gambatesa in una venetta potente 8 mm. Un esame spettrografico qualitativo di questo minerale ha rivelato la presenza di tracce di Mo e Ag.

La baritina, oltre che associata in piccole quantità a calcocite e parsettsite, è stata anche rinvenuta in piccoli ammassi dove forma cristalli tabulari, euedrali, trasparenti, larghi un paio di centimetri.

Nella zona di Gambatesa è stata segnalata anche la presenza di tetraedrite cupriferà (DEL SOLDATO, comunicazione personale), che però non è stata rinvenuta dagli autori.

GENESI DEI GIACIMENTI

E' nostra opinione che i fenomeni che hanno portato alla struttura e alla situazione attuale dei giacimenti della Val Graveglia siano stati i seguenti:

- a) deposizione sedimentaria singenetica di manganese (braunite) in liste più o meno continue;
- b) mobilizzazione e ricristallizzazione postdiagenetica delle mineralizzazioni sotto l'influenza della tettonica e in condizioni metamorfiche idrotermali.

In questa fase si sarebbero formate le mineralizzazioni massicce e le paragenesi rare descritte in precedenza.

A sostegno della prima ipotesi vi è la perfetta concordanza delle liste di minerale con la stratificazione dei diaspri. Inoltre mineralizzazioni di manganese con caratteristiche stratigrafiche e

strutturali simili a quelle presentate dal minerale listato sono in generale ritenute sedimentarie (vedi ad esempio TALIAFERRO e HUDSON [1943]; ROUTHIER [1963] pp. 650 e 926; VARENTSOV [1964]; BORCHERT [1970]). L'origine della concentrazione del manganese nell'acqua marina in quantità tali da dare depositi utili è controversa. Nel caso presente si possono avanzare due ipotesi: a) il manganese può derivare da fasi tardive dell'attività magmatica che ha messo in posto le ofioliti (SHATSKIJ [1954]; DEBENEDETTI [1965]; CONTI [1958, 1963]; BORCHERT [1970]); b) se i diaspri derivano, come suggerito da FRANZINI et al. [1968], dall'alterazione delle ofioliti, il manganese può avere la stessa origine.

Un aspetto tipicamente sedimentario di questi giacimenti è la netta separazione tra Fe e Mn. Infatti, mentre nei diaspri rossi a contatto con la mineralizzazione compaiono quantità apprezzabili di Fe e irrilevanti di Mn (tabella 2), nella mineralizzazione non compaiono minerali di ferro e questo elemento è presente solo in tracce rilevabili mediante spettrografia. Come noto, il manganese ed il ferro presenti in soluzione precipitano solo allo stato ossidato. Ma il potenziale di ossidazione richiesto per portare il ferro da bivalente a trivalente è inferiore a quello richiesto per portare il manganese da manganoso a manganico. Ciò può produrre una separazione dei due metalli nei sedimenti poiché, mentre le condizioni di ossidazione dell'ambiente possono essere sufficienti a precipitare il ferro, il manganese può arricchirsi indirettamente nella soluzione, mentre precipiterà non appena saranno raggiunte opportune condizioni di pH ed Eh, dando luogo a precipitati di elevata purezza (KRAUSKOPF [1957]; ROUTHIER [1963] p. 335; BORCHERT [1970]). Le relazioni tra deposizione del manganese e grado di ossidazione dell'ambiente sono messe in evidenza anche dal diagramma $R/MnO\%$ (dove $R = 2Fe_2O_3 \times 100 / (2Fe_2O_3 + FeO)$) della fig. 4. Si può notare che i campioni di diaspro relativi a Gambatesa, Cassagna e Molinello definiscono tre curve parallele di correlazione positiva tra le due variabili. Non sono stati analizzati quantitativamente campioni della mineralizzazione, ma verosimilmente essi cadrebbero in corrispondenza di $R = 100$ (perché il poco ferro è senz'altro in forma trivalente) e a valori di Mn molto elevati, accentuando la tendenza per tali curve a divenire asintoticamente parallele all'asse del Mn per valori elevati di R. Il fatto che i campioni di tre località diverse definiscano tre curve parallele indica probabilmente che il manganese non era distribuito uniformemente nel bacino di sedimentazione.

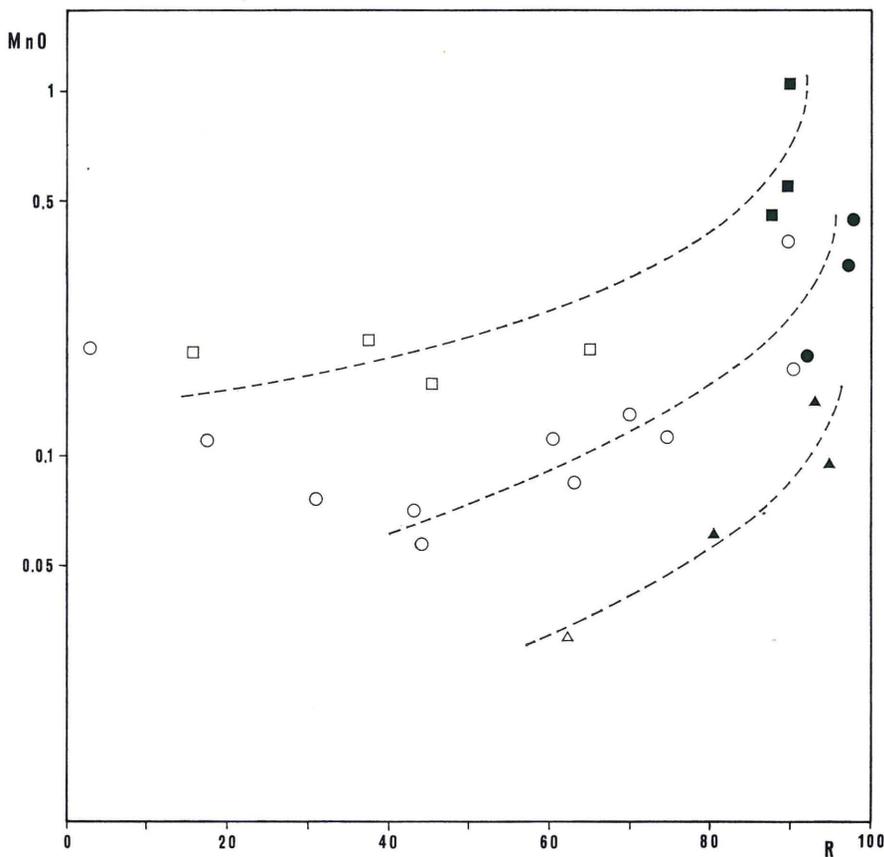


Fig. 4 - Diagramma R/MnO ($R = \frac{2\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 100}{2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}}$). (Quadrati = diaspri di Gambatesa; cerchi = diaspri di Molinello; triangoli = diaspri di Cassagna; simboli pieni = diaspro rosso-mattone della mineralizzazione). I campioni delle tre località definiscono tre curve parallele.

Le considerazioni sopra espote e la composizione della mineralizzazione, costituita essenzialmente da braunite, aiutano a definire quale deve essere stato il valore approssimativo di pH e Eh del bacino di sedimentazione durante la formazione della mineralizzazione. La solubilità della silice è scarsa fino a $\text{pH} = 9$ mentre cresce rapidamente per valori di pH superiori a 9 (KRAUSKOPF [1956]; ROUTHIER [1963] p. 179). D'altra parte, per valori di pH inferiori a 8 l'Eh richiesto per la precipitazione del manganese sarebbe troppo elevato (> 0.5 , seguendo le curve riportate da ROU-

THIER, p. 336) e non avrebbe riscontro con le condizioni naturali, in cui l'Eh è compreso di solito tra 0.2 e 0.4v (KRUMBEIN e GARRELS [1952]; KRAUSKOPF [1957]). Quindi il pH dell'ambiente doveva essere compreso tra 8 e 9, il ché, con un Eh di circa 0.4 v o di poco inferiore, avrebbe permesso sia la precipitazione del manganese sia della poca silice non precipitata in precedenza.

Concludendo, si può presentare il seguente quadro riassuntivo:

- i) ambiente con pH ed Eh bassi: precipitazione di silice, formazione di diaspri verdastrici sterili, con presenza di pirite, nella parte inferiore della serie;
- ii) aumento del pH (che resta però inferiore a 8), debole aumento di Eh: precipitazioni di Fe^{2+} e silice, formazione dei diaspri rossi ematitici incassanti la mineralizzazione;
- iii) aumento di pH fino a valori compresi tra 8 e 9 ed Eh di circa 0.4 v: precipitazione di manganese e poca silice che formano la mineralizzazione a braunite;
- iv) oscillazioni di pH e Eh intorno ai valori indicati ai punti ii) ed iii): deposizioni alternate di livelletti mineralizzati e diaspro rosso;
- v) diminuzione di pH ed Eh, con fluttuazioni: deposizione dei diaspri variegati del tetto.

A sostegno di trasformazioni posteriori alla deposizione sedimentaria singenetica vi è la stretta correlazione tra mineralizzazione massiccia e sua localizzazione in cerniere di pieghe e in zone di disturbo tettonico, la comparsa in queste zone di minerali che si formano solo per l'intervento di una certa temperatura e pressione, l'evidenza di fenomeni metasomatici. La maggior potenza delle mineralizzazioni lenticolari massicce rispetto alle listate e la loro struttura e tessitura suggeriscono che si è avuta una migrazione e ricristallizzazione del manganese. Indicazioni di metasomatosi sono date dagli orli di reazione tra mineralizzazione e diaspri e tra i vari minerali di manganese. E' discutibile se ci si debba riferire a veri e propri fenomeni metamorfici o a fenomeni di tipo idrotermale, determinati dalla presenza di fluidi idrotermali localizzati in zone ben definite (cioè, cerniere delle pieghe). E' opinione degli autori, basata sulle considerazioni sotto esposte che i fenomeni possano essere considerati metamorfici.

La rodocrosite può cristallizzare entro un ampio ambito di condizioni sedimentarie (MARCHANDISE [1956]; KRAUSKOPF [1957]). Tuttavia in questo caso esistono buoni motivi per ritenere che si sia formata per attività post-diagenetica. Ciò è indicato dalla sua assenza in associazione con il minerale listato, dalla sua relativa abbondanza in vene discordanti ed ammassi in associazione con il minerale massiccio, dalla presenza di reazioni tra rodocrosite e minerali ritenuti primari quali la braunite o con soluzioni ricche in silice, con formazione di rodonite.

La rodonite è di solito rinvenuta in rocce metamorfiche e la sua genesi è dovuta generalmente ad attività metasomatica (DEER, HOWIE e ZUSSMAN [1963] vol. 2, p. 188). Una genesi metasomatica è evidente anche nel caso in esame.

Le stesse considerazioni valgono anche per la piemontite e la parsettsite, che vengono generalmente rinvenute in rocce sottoposte a debole metamorfismo epizonale (JAKOB [1923]; HUTTENLOCHER [1934]; FALINI [1956]; CERRO et al. [1971]) o in zone di metasomatosi, mentre non si formano per semplici processi diagenetici.

La cristallizzazione della tinzenite è pure di solito ascrivibile a fenomeni metamorfico-metasomatici (DEER, HOWIE e ZUSSMAN [1963] vol. 1, p. 325; BENJAMIN [1968]). Nel caso in esame il B, che è presente in quantità apprezzabili nei diaspri (PENCO e SANERO [1964]) e nelle mineralizzazioni (nostre determinazioni spettrografiche qualitative), è stato mobilizzato insieme a silice e manganese e concentrato nelle zone a minor pressione, dove, reagendo con soluzioni ricche in calcio o con rodocrosite, ha dato luogo a vene di tinzenite.

La baritina può essersi formata per reazione tra mobilizzati contenenti Ba, che di solito è presente nelle mineralizzazioni di manganese (ROUTHIER [1963] p. 430), e soluzioni contenenti ioni SO_4^{2-} provenienti o dalla alterazione della pirite dei diaspri verdastri o, più facilmente, dalla alterazione delle mineralizzazioni piritoso-cuprifere presenti nelle ofioliti (vedi ad esempio la zona di Gambatesa). Ciò può spiegare anche l'associazione tra calcocite e baritina descritta in precedenza.

I dati e le considerazioni sopra esposte suggeriscono che le mineralizzazioni e rocce associate sono state sottoposte a condizioni metamorfiche che hanno causato rimobilizzazioni, metasomatosi e ricristallizzazioni. Il grado del metamorfismo deve tuttavia

essere stato basso, poiché mancano quelle paragenesi e quei minerali (tefroite, piroxmagite, spessartina, ecc.) che indicano alta temperatura e pressione. Si possono quindi supporre condizioni metamorfiche comparabili con un basso grado della facies degli scisti verdi ma più intense della facies delle zeoliti. E' interessante notare come fenomeni metamorfici analoghi, ma di grado più alto, siano stati riscontrati in un giacimento manganesifero delle Alpi Apuane da DI SABATINO [1967].

Concludendo, si può proporre la sequenza di fenomeni post-diagenetici qui sotto esposta.

i) intenso piegamento intorno ad assi NW, con sviluppo di una certa temperatura e pressione;

ii) mobilizzazione di soluzioni ricche di manganese (dalla mineralizzazione listata) o in silice (dai diaspri) o in calcio (dai calcari) e contenenti anche B e un po' di Ba.

In certe zone, come Gambatesa, dove nelle ofioliti esistono mineralizzazioni cuprifere, si sono formate anche soluzioni ricche in ioni SO_4 e Cu^{++} ,

iii) migrazione delle soluzioni verso zone a minor pressione;

iv) ricristallizzazione della braunite in grosse lenti; cristallizzazione di vene e ammassi di rodocrosite; neoformazione di ossidi e silicati manganesiferi; cristallizzazione di baritina, calcocite e (?) tetraedrite;

v) formazione tardo- o post-cinematica di fratture con deposizione di quarzo limpido e idrossidi di manganese.

CONCLUSIONI

Nelle pagine precedenti è stato messo in evidenza come l'origine delle mineralizzazioni listate della Val Graveglia sia da ritenersi sedimentaria singenetica e sono stati discussi alcuni dei fenomeni che accompagnano la deposizione della mineralizzazione.

E' stato anche mostrato come un blando metamorfismo, in connessione con una tettonica plicativa ad assi NW, abbia parzialmente ricristallizzato le mineralizzazioni e abbia dato luogo a fenomeni metasomatici, con formazione di minerali tipicamente metamorfici.

Poiché le mineralizzazioni più ricche si trovano in zone dove la tettonica ha agito più intensamente (ad esempio, a Gambatesa), si può suggerire che eventuali future ricerche siano indirizzate verso zone dove il piegamento è più marcato.

Come ipotesi di lavoro per ulteriori studi, si può proporre una correlazione tra i fenomeni metamorfici che hanno subito i diaspri e mineralizzazioni associate con quelli di basso grado cui sono andate soggette le ofioliti liguri (GALLI e CORTESOGNO [1970]).

METODI ANALITICI

I minerali sono stati identificati con metodi ottici e roentgenografici.

Analisi qualitative sono state condotte con spettrografo Hilger e Watts E 742.

Mn, Fe tot., Mg, Na, K sono stati determinati in assorbimento atomico, usando un apparecchia Perkin-Elmer mod. 303, secondo il metodo di BERNAS [1968] modificato da SIGHINOLFI [1971].

Fe ferroso è stato determinato seguendo il metodo di MEYROWITZ [1963].

RINGRAZIAMENTI

Ringraziamo l'ing. Vercellotti, direttore delle Miniere della Val Graveglia, e il geom. Del Soldato per le notizie fornite. Un ringraziamento è rivolto al prof. G. Gottardi, al prof. G. Marinelli, al prof. M. Bertolani e al dr. S. Capedri per la lettura critica del manoscritto. Il signor Cafferata, sorvegliante delle miniere, ha gentilmente messo a nostra disposizione alcuni campioni.

BIBLIOGRAFIA

- BENJAMIN R. E. K. (1968) - An axinite-epidote-tourmaline vein cutting amphibolite, western Connemara, Eire. *Mineral. Mag.*, **36**, 747-750.
- BERNAS B. (1968) - A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, **40**, 1682-1686.
- BONI A., BRAGA G., CONTI S., GELATI R., MARCHETTI G., PASSERI L. D. (1969) - Note illustrative dei fogli 83 (Rapallo) e 94 (Chiavari) della carta geologica d'Italia. *Serv. geol. d'Italia* (Roma), 89 pp..
- BORCHERT H. (1970) - On the ore-deposition and geochemistry of Manganese. *Mineral. deposita* (Berlin), **5**, 300-314.
- BURCKHARDT C. E. (1956) - I diaspri manganesiferi dell'Appennino Ligure - La miniera di Gambatesa. In: BURCKHARDT C. E., FALINI F. - Memoria sui giacimenti italiani di manganese. *XX Congresso geologico Internacional, Mexico. Symposium sobre yacimientos de manganese*, **5**, 234-243.

- CERRO A., GIANNOTTI R., VANOSI M., VENIALE S. (1971) - Distribuzione dello stilpnomelano nel paleozoico Brianzonese ligure. *Atti Accad. Naz. Lincei*, in corso di stampa.
- CONTI S. (1958) - Diaspri-ftaniti-radiolariti. *Publ. Ist. Geol. Univ. Genova*, **11**, 5-75.
- CONTI S. (1963) - Nuove osservazioni sulla preparazione della carta geologica della Liguria. *Atti Ist. Geol. Univ. Genova*, **1**, 3-94.
- DALLA CASA G., GHELARDONI R. (1967) - Note illustrative dei fogli 84 (Pontremoli) e 85 (Castelnuovo ne' Monti) della carta geologica d'Italia. *Serv. Geol. d'Italia (Roma)*, **83** pp..
- DEBENEDETTI A. (1965) - Il complesso radiolariti-giacimenti di manganese-giacimenti piritoso-cupriferi-roccie a fuchsite, come rappresentanti del Malm nella formazione dei calcescisti. Osservazioni nelle Alpi Piemontesi e nella Val d'Aosta. *Boll. Soc. Geol. Ital.*, **84**, 131-163.
- DEER W. A., HOWIE R. A., ZUSSMAN (1963) - Rock-forming minerals. 4 Vol., Longmans.
- DE NEGRI G. (1971) - I giacimenti manganesiferi della Val Graveglia. Tesi di Laurea non pubblicata, *Ist. Mineral. e Petrol. Univ. Modena*.
- DI SABATINO B. (1967) - Su una paragenesi del giacimento manganesifero di Scortico (Alpi Apuane). *Period. di Miner.*, **36**, 965-992.
- FALINI F. (1965) - Il giacimento di Praborna (S. Marcel, Piemonte). In: BURCKHARDT C. E., FALINI F. - Memoria sui giacimenti italiani di manganese. *XX Congresso geologico internazionale, Mexico. Symposium sobre yacimientos de manganese*, **5**, 231-233.
- FRANZINI M., GRATZIU C., SCHIAFFINO L. (1968) - I sedimenti silicei non detritici dell'Appennino centro settentrionale. 1. La formazione dei diaspri di Reppia (Genova). *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, **75**, 154-203.
- GALLI M., CORTESOGNO L. (1970) - Studi petrografici sulle formazioni ofiolitiche dell'Appennino Ligure. Nota XIII - Fenomeni di metamorfismo di basso grado in alcune rocce della formazione ofiolitica dell'Appennino Ligure. *Rend. Soc. Ital. Miner. Petrol.*, **26**, 599-647.
- HUTTENLOCHER H. F. (1934) - Die Erzlagerstättenzonen der Westalpen. *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.*, **14**, 22-149.
- JAKOB J. (1923) - Vier Mangansilikate aus dem Val d'Err (Kt. Graubünden). *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.*, **3**, 225-234.
- KRAUSKOPF K. B. (1956) - Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **10**, 1-26.
- KRAUSKOPF K. B. (1957) - Separation of manganese from iron in sedimentary processes. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **12**, 61-84.
- KRUMBEIN W. C., GARRELS R. M. (1952) - Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *J. Geol.*, **60**, 1-33.
- MARCHANDISE H. (1956) - Contribution à l'étude des gisements de manganèse sédimentaires. *XX Congresso geologico internazionale, Mexico. Symposium sobre yacimientos de manganese*, **1**, 107-118.
- MEYROWITZ R. (1963) - A semimicro procedure for the determination of ferrous iron in non refractory silicate minerals. *Am. Mineralogist*, **48**, 340-347.

- NAHA K. (1959) - Steeply plunging recumbent folds. *Geol. Mag.*, **96**, 137-140.
- PELLOUX A. (1934) - Tinzenite e parsettensite della miniera di Cassagna (Liguria). *Boll. Soc. Geol. Ital.*, **53**, 235-238.
- PENCO A. M., SANERO E. (1964) - Nuove ricerche sulla tinzenite di Cassagna (Liguria) e sue analogie con l'axinite. *Doriana, Suppl. Ann. Mus. Civ. St. Nat. Genova*, **4**, 1-14.
- ROUTHIER P. (1963) - Les gisements métallifères. 2 Vol. Ed., Masson et Cie.
- SANERO E. (1936) - Ricerche chimiche sulla tinzenite e parsettensite della miniera di Cassagna (Liguria). *Period. Miner.*, **7**, 123-132.
- SHATSKIJ N. S. (1954) - O marganzeno smych formazijach i o metallogenii marganza. *Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Geol.*, **4**, 3-37.
- SIGHINOLFI G. P. (1971) - A new method for complete analysis of silicate samples by atomic absorption spectroscopy. In elaborazione.
- TALIAFERRO N. L., HUDSON F. S. (1943) - Manganese in California. *Depart of nat. Res., Div. of Mines, State of California*, Bull. No **125**, 351 pp.
- TURNER F. J., WEISS L. E. (1963) - Structural analysis of metamorphic tectonites. New York, San Francisco, Toronto, London: McGraw-Hill book Company, Inc..
- VARENTSOV I. M. (1964) - Sedimentary manganese ores. Amsterdam, London, New York: Elsevier publishing Company.

(ms. pres. il 20 febbraio 1971; ult. bozze il 28 febbraio 1972)