

LUCIANO CORTESOGNO *, GABRIELLA LUCCHETTI **, ANNA MARIA PENCO **

LE MINERALIZZAZIONI A MANGANESE NEI DIASPRI DELLE OFIOLITI LIGURI: MINERALOGIA E GENESI ***

RIASSUNTO. — I « Diaspri di M. Alpe », che compaiono al di sopra dei materiali ofiolitici in molte delle sequenze dell'Appennino settentrionale, contengono frequentemente, in prossimità della loro base stratigrafica, un livello manganesifero. Questo appare per lo più ridotto a tracce modestissime, tuttavia localmente può dar luogo a concentrazioni di minerali di manganese che sono da lungo tempo interessate da attività minerarie.

La presenza di questi arricchimenti di manganese dipende assai poco dallo spessore locale della formazione, mentre sembra essere strettamente correlata alle caratteristiche sedimentologiche locali della sequenza dei diaspri e quindi indirettamente alla struttura stessa del bacino.

Le attuali caratteristiche giaciture e mineralogiche delle mineralizzazioni a manganese dell'Appennino ligure sono il prodotto di una complessa successione di fenomeni legati allo sviluppo del bacino ofiolitico e alla sua successiva evoluzione.

Le mineralizzazioni primarie rappresentano una delle strutture di tipo torbiditico che caratterizzano la sedimentazione dei « Diaspri di M. Alpe » e sono dovute ad un processo di gradazione gravitativa che porta a separare il manganese dalla silice e dal ferro che a questa rimane legato verosimilmente per l'azione selettiva di sostanze organiche presenti nel sedimento.

Queste mineralizzazioni hanno prevalentemente il carattere di banderelle sottili alla base di strati generalmente poco potenti di diaspro ematitico e dal punto di vista giaciture sono state definite mineralizzazioni listate. Localmente tuttavia, per fenomeni di laminazione convoluta o « slumpings », si possono avere ispessimenti anche importanti della mineralizzazione: mineralizzazioni lenticolari e banchiformi pro-parte.

Durante la successiva evoluzione tettonico-metamorfica i minerali di manganese subiscono localmente fenomeni anche importanti di mobilizzazione e ricristallizzazione che possono condurre a notevoli ispessimenti della mineralizzazione: mineralizzazioni lenticolari e banchiformi in corrispondenza di strutture ripiegate.

Dove le deformazioni superano le possibilità di risposta plastica dei materiali si formano differenti sistemi di fratture in cui il manganese dà luogo ad ulteriori mineralizzazioni adeguandosi a differenti equilibri fisico-chimici.

La mineralogia originaria può solamente essere dedotta dall'esame dei minerali di manganese presenti in sedimenti non metamorfici; la mineralogia attuale rappresenta invece un complesso sistema di equilibri, spesso rapidamente variabili alla scala dell'affioramento, che si sono venuti creando principalmente durante le fasi di ripiegamento tettonico in condizioni metamorfiche di bassa temperatura (facies prehnite-pumpellyite) ed in funzione delle differenti condizioni di giacitura della mineralizzazione stessa.

Si hanno infine ulteriori deposizioni di minerali di manganese, assieme a fasi mineralogiche non manganesifere e piuttosto eterogenee, per mobilizzazione ad opera di soluzioni idrotermali lungo fratture successive ai ripiegamenti principali.

* Istituto di Petrografia dell'Università di Genova. ** Istituto di Mineralogia dell'Università di Genova. *** Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R..

In funzione di questo complesso quadro genetico le mineralizzazioni a manganese sono rappresentate da una non comune varietà di specie mineralogiche tra cui alcune poco note, altre non conosciute per la zona studiata ed altre non ancora segnalate in Italia.

Tutti i minerali più significativi sono stati studiati dal punto di vista ottico e roentgenografico; sono stati analizzati chimicamente quei minerali per i quali è stato possibile giungere ad una separazione qualitativamente e quantitativamente adeguata; di alcuni sono stati determinati anche vari elementi in tracce.

Le specie manganesifere studiate in dettaglio sono: rancieite, braunite, bementite, rodonite, inesite, parsettensite, Mn-axinite, tinzenite, sursassite, carfolite, piemontite, tefroite, neotocite, rodochrosite, Ca-kutnahorite, sussexite, sarkinite.

Vengono inoltre riportati i dati chimici e fisici di un minerale di manganese che, al momento, non sembra corrispondere ad alcuna specie mineralogica nota.

ABSTRACT. — The «Diaspri di M. Alpe» formation, on the top of many ophiolitic sequences of the Northern Apennines, contains often, near their stratigraphic basis, a manganeseiferous level.

The manganese minerals are usually extremely scarce, but locally may give concentrations also of economic significance.

The thickness of manganese ore is quite independent from total thickness of formation, but it seems strictly correlated to the sedimentological structures of the sequence.

The manganese mineralizations are the product of complex phenomena in the ophiolitic basin and during its orogenic evolution.

During the turbiditic deposition of the «Diaspri di M. Alpe» the manganese is gravitationally separated from iron rich siliceous materials; the different behaviour of manganese to respect iron is presumably due to selective action of the organic substances in the sediment.

The different attitudes of manganese ore are due partly to sedimentary textures like graded bedding, convolute laminations, slumpings and partly to tectono-metamorphic mobilization and recrystallization.

Mineral equilibria strongly change in space and give rise to various parageneses and to uncommon variety of mineralogical species.

Optical and X-ray properties of significant minerals are reported; when possible minerals have been chemically analyzed and also some minor elements are detected. The studied manganese-bearing minerals are: rancieite, braunite, bementite, rhodonite, inesite, parsettensite, Mn-axinite, tinzenite, sursassite, carpholite, piemontite, tephroite, neotocite, rhodochrosite, Ca-kutnahorite, sussexite, sarkinite. For a new manganese-bearing mineral chemical and physical data are given.

Introduzione

In questa nota sono presentati i risultati di studi condotti sulle caratteristiche giaciture e mineralogiche delle mineralizzazioni a manganese delle sequenze ophiolitiche dell'Appennino Ligure Orientale ed in particolare della zona della Val Graviglia dove tali mineralizzazioni raggiungono il massimo sviluppo.

Una più approfondita conoscenza delle fenomenologie inerenti la genesi di queste mineralizzazioni presenta di fatto una notevole molteplicità di interessi soprattutto per il particolare carattere di queste mineralizzazioni che, pur conservando ben riconoscibili alcuni aspetti primari, hanno subito un'evoluzione metamorfica relativamente complessa.

Per quanto riguarda la genesi primaria è evidente il contributo alla ricostruzione del particolare e piuttosto controverso paleoambiente di formazione delle ophioliti appenniniche, anche in vista della possibilità di confronti in chiave attual-

stica con i depositi di manganese associati a « spreading centers ». D'altronde i caratteri mineralogici e strutturali permettono di riconoscere progressive fasi di trasformazione che hanno interessato, talvolta in maniera profonda, i caratteri giaciturali e paragenetici, sotto l'azione di condizioni tettonico-metamorfiche relativamente ben conosciute e che si collocano in posizione intermedia rispetto a quelle di più alto grado metamorfico delle Alpi. In particolare ne deriva un contributo alla conoscenza dei campi di stabilità di associazioni minerali che sembrano poco note sotto questo

TABELLA 1 — Minerali manganiferi citati nel lavoro

Rancieite	$\text{CaMn}_4\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	(Kostov, 1968)
Pirolusite	MnO_2	"
Hausmannite	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4$	"
Manganite	$\text{MnO}(\text{OH})$	"
Braunite	$\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+}, \text{Si})\text{O}_3$	(Muan, 1959)
Bementite	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})_{5.0-6}(\text{Si}, \text{Al})_{3.0-9} \text{O}_{9.8-6}(\text{OH})_{6.1-4}$	(Joshimura et al., 1958)
Rodonite	MnSiO_3	(Kostov, 1968)
Inesite	$\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	"
Parsettensite	$\text{Si}_2\text{O}_2(\text{O}, \text{OH})_8(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{7.6-8.6} \cdot 1-4 \text{H}_2\text{O}$	(Von Geiger, 1948)
Mn-axinite	$\text{H}(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{16}$	(Sanero e Gottardi, 1968)
Tinzenite		
Sursassite	$\text{Mn}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{21} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	(Hey, 1955)
Carfolite	$\text{MnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_4$	(Kostov, 1968)
Piemontite	$\text{Ca}_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{AlO}_3\text{OH}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$	(Deer et al., 1962)
Tefroite	Mn_2SiO_4	(Kostov, 1968)
Spessartina	$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	"
Neotocite	$(\text{Mn}, \text{Fe})\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(Clark et al., 1978)
Rodocrosite	MnCO_3	(Kostov, 1968)
Ca-kutnahorite	$\text{Ca}_{1.4-3}(\text{Mn}, \text{Mg})_{0.3-7}(\text{CO}_3)_2$	(presente lavoro)
Sussexite	$\text{MnBO}_2(\text{OH})$	(Kostov, 1968)
Sarkinite	$\text{Mn}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$	"

aspetto. Uno speciale motivo di interesse è poi costituito dalla non comune varietà di specie mineralogiche tra cui figura anche una specie fino ad oggi non conosciuta.

Infine non sembra trascurabile l'interesse giacimentologico ricordando anche che, in particolare nella Val Graveglia, i corpi mineralizzati sono stati a lungo oggetto di coltivazioni che si proseguono tuttora sia pure su scala più ridotta. Questo fatto tra l'altro è risultato particolarmente utile ai fini di una più completa campionatura.

In conseguenza di questa premessa il lavoro è stato così suddiviso e presentato:

- inquadramento geologico e stratigrafico;
- caratteri giaciturali e paragenetici delle mineralizzazioni;
- descrizione analitica dei minerali più significativi;
- considerazioni sulla genesi delle mineralizzazioni.

Allo scopo di rendere più facile la lettura e tenendo conto che vengono comu-

ad osservazioni più dettagliate sulla stratigrafia e sulle strutture sedimentarie delle concentrazioni di manganese e dei sedimenti che le contengono.

Schematicamente (fig. 1) si possono rappresentare i complessi ofiolitici a partire da un elemento più profondo costituito prevalentemente da rocce ultrafemiche serpentizzate, e al contatto dei materiali sovrastanti più o meno oficalcitizzate, o, meno frequentemente, gabbri.

Su questi materiali appoggiano livelli di breccie sedimentarie di varia natura, alternate, con rapporti reciproci molto variabili, ad effusioni basaltiche.

Sia alle breccie che alle effusioni sono frequentemente intercalati sedimenti fini di potenza per lo più modesta, da pochi centimetri a qualche metro. Questi possono avere composizione prevalentemente cloritica, spesso con abbondanti solfuri, e derivare prevalentemente da materiali piroclastici più o meno rimaneggiati. (La clorite è dovuta probabilmente a trasformazione di originari materiali montmorillonitici). In altri casi quarzo e calcedonio sono le fasi prevalenti, associati a quantità molto variabili di fillosilicati di tipo illitico, ematite e tracce di minerali manganeseiferi.

Sedimenti silicei e cloritici sono anche spesso intercalati; specie nei primi sono frequenti, ed in qualche caso abbondanti, gusci di radiolari.

Molto più raramente compaiono livelli calcarei ed eccezionalmente sedimenti con quarzo e miche bianche detritici tra i costituenti principali.

In accordo con i meccanismi di formazione delle lave a pillows e delle breccie ofiolitiche cui sono intercalati e che implicano trasporto e rotolamento lungo pendii, in questi sedimenti fini sono frequenti strutture di slumping e pieghe sinsedimentarie; vi si possono inoltre alternare livelli arenacei gradati, contenenti talvolta blocchi di notevoli dimensioni (sino al metro). Nonostante l'evidenza di fenomeni di rimaneggiamento sedimentario, e per quanto la pur eccezionale presenza dei citati livelli contenenti quarzo detritico implichi la possibilità di un inquinamento da parte di materiali di diversa provenienza, questi sedimenti rivestono un certo interesse rappresentando, assai meglio dei più recenti Diaspri di M. Alpe, il prodotto dell'originaria deposizione non clastica nel bacino ofiolitico.

Verso l'alto della sequenza i sedimenti silicei aumentano generalmente di spessore, mentre divengono più evidenti i caratteri di risedimentazione ad opera di correnti di torbida. La potenza massima dei sedimenti silicei viene in genere raggiunta alla sommità della serie (formazione dei diaspri di M. Alpe - secondo ABBATE, 1969 -); lo spessore massimo viene in genere raggiunto al di sopra di potenti accumuli di breccie (es. Rocchetta di Vara) o di pillows basaltici (es. Val Graveglia).

La potenza di questa formazione, chiusa superiormente dai Calcari a Calpionelle (ABBATE, 1969), varia lateralmente, e spesso in maniera relativamente brusca, da 0 ad oltre 200-300 metri; tuttavia è quasi sempre possibile riconoscervi alcuni termini che si succedono dal basso verso l'alto; questi, pur con importanti variazioni delle rispettive potenze, mancano molto raramente quando la potenza complessiva della formazione non sia esigua:

1) Sedimenti verdastri a contenuto in silice libera da relativamente modesto ad assente e caratterizzati generalmente da un'elevata percentuale in cloriti. In affioramenti anche non molto lontani la granulometria risulta estremamente variabile: da areniti anche relativamente grossolane fino a peliti; tuttavia strutture nettamente gradate sono quasi sempre ben riconoscibili: lo spessore può variare da pochi decimetri a qualche decina di metri; la comparsa di solfuri metallici è relativamente comune.

L'origine di questi livelli è dovuta a risedimentazione, da parte di correnti con caratteri di torbida, di materiali derivati dall'alterazione superficiale di rocce ofiolitiche ed in qualche caso di prodotti ialoclastitici. La trasformazione in prodotti prevalentemente cloritici di questi materiali, già presumibilmente profondamente alterati, è successivamente operata dal metamorfismo orogenico.

2) Sedimenti silicei a colorazione rossa intensa per l'elevato contenuto in ematite (Fe_2O_3 tot. compreso tra 2 e 12 %, mediamente attorno al 5 %) ⁽²⁾, generalmente contenenti mineralizzazioni a manganese. In questi livelli la percentuale di materiali pelitici è spesso relativamente abbondante; vi compaiono inoltre assai frequentemente strati, dello spessore anche di alcuni decimetri, di arenarie, talvolta molto grossolane, nettamente gradate e contenenti frammenti di rocce ofiolitiche per lo più a carattere marcatamente poligenico.

Lo spessore di questo livello, riconoscibile in quasi tutte le sequenze di diaspri, risulta relativamente omogeneo potendo variare da alcuni decimetri a qualche metro; al contrario, anche prescindendo dagli effetti della mobilizzazione metamorfica, le mineralizzazioni a manganese che vi sono intercalate raggiungono spessori apprezzabili soltanto in aree relativamente esigue (gli affioramenti sono limitati ad alcune centinaia di metri in corrispondenza delle più importanti aree di sfruttamento), riducendosi per lo più a patine quantitativamente trascurabili.

Le « mineralizzazioni listate » descritte da BURCKHARDT (1956) e che rappresentano arricchimenti di manganese a carattere esclusivamente sedimentario, sono costituite da banderelle centimetriche di minerale, intercalate a simili spessori di diaspro rosso per una potenza complessiva dell'ordine del metro.

Nonostante la granulometria molto fine e gli importanti fenomeni di ricristallizzazione, un attento esame microscopico delle strutture meglio conservate permette di riconoscere come le bande mineralizzate a manganese costituiscano in realtà la base di strati con netta classazione di materiali a diverso peso specifico; l'alto dello strato è rappresentato invece dal sedimento siliceo-ematitico. I gusci di radiolari, a loro volta classati granulometricamente, evidenziano strutture di laminazione parallele soprattutto entro le bande mineralizzate. Strutture di laminazioni convolute e pieghe sedimentarie a scala per lo più centimetrica, ma anche maggiore, non sono inoltre rare.

(2) I valori di Fe_2O_3 tot. sono valutati sia tenendo conto delle analisi chimiche reperibili in letteratura (DE NEGRI e RIVALENTI, 1971; THURSTON, 1972) che dei valori ricalcolati a partire dal contenuto globale in ematite.

Si può ancora ricordare in questi livelli la presenza di tronchi silicizzati (CORTEGNO e GALLI, 1974) e di noduli a radiolari; questi, già segnalati da ISSEL (1890), rappresentano livelli di radiolarite (o più raramente spongolite) smembrati entro colate fluide secondo un processo genetico analogo a quello dei « crumpled lumps » (RICCI LUCCHI, 1970) con cui hanno in comune molte strutture sia interne che di superficie.

È interessante ricordare che entro alcune di queste strutture sono stati ritrovati radiolari conservanti perfettamente la loro ornamentazione esterna; questo fatto, non frequente entro i livelli radiolaritici dei diaspri, sembra dovuto ad un minore rimaneggiamento.

3) Sedimenti silicei (diaspri variegati): costituiti dall'alternanza di livelli più o meno arrossati a pigmento ematitico (Fe_2O_3 tot. mediamente attorno al 2%) e contenuto pelitico relativamente elevato, o verdastro, dovuto ad alte percentuali di cloriti e/o illiti, e di livelli poco pigmentati radiolaritici od anche costituiti da quarzo microcristallino privo di strutture evidenti.

Nei livelli radiolaritici che, come evidenziato da FRANZINI et al. (1968), in alcuni casi sembrano aumentare verso l'alto della serie, la gradazione granulometrica è talvolta riconoscibile sul campione macroscopico.

Lo spessore di questi diaspri variegati, che possono mancare in alcune sequenze, diviene preminente in altre, come ad esempio nella Val Graveglia.

4) Sedimenti silicei a prevalente contenuto pelitico, talvolta calcariferi, che preludono alla deposizione dei Calcari a Calpionelle.

Sembra poi qui interessante ricordare un caso in cui le mineralizzazioni a manganese sono depositate con modalità diverse da quelle ricordate. Queste ultime infatti, rinvenute presso Pavareto, sono costituite da braunite, rodonite, rodocrosite, Mn-calcite, pirolusite ed ossidi idrati diversi, e cementano una breccia sedimentaria, a prevalenti elementi di serpentinite, direttamente sottostante ad un livello relativamente ridotto di diaspro rosso.

Per la comprensione dei meccanismi genetici delle mineralizzazioni a manganese è ancora utile ricordare l'estrema diffusione, in tutte le sequenze dei Diaspri di M. Alpe, di strutture indicanti condizioni di sedimentazione torbidityca che comprendono, oltre le già ricordate strutture gradate e le laminazioni parallele e convolute nelle mineralizzazioni, strutture di laminazione convoluta entro i diaspri, « slumping », « flute cast » e « grove cast », spesso associate a piste di organismi limnivi; esiste infatti una generale correlazione tra le strutture di torbida e depositi di manganese. Questi sono infatti quasi sempre relativamente scarsi dove abbondano sedimenti arenacei e strutture di relativamente elevata turbolenza (es. Rocchetta Vara, M. Tregin), mentre si trovano preferenzialmente associati a strutture di più bassa turbolenza.

§ 2. Caratteri giaciturali e paragenetici delle mineralizzazioni

Come già osservato da vari autori (BURCKHARDT, 1956; DE NEGRI e RIVALENTI, 1971) le mineralizzazioni di manganese della Val Graveglia compaiono in differenti tipi di giacitura, cui corrispondono diversi caratteri strutturali e diverse associazioni mineralogiche.

In sostanziale accordo con gli autori citati, e sulla base dei caratteri meso- e microstrutturali, giaciturali, paragenetici, è possibile raggruppare le diverse mineralizzazioni nei seguenti quattro tipi principali:

- A) mineralizzazioni listate;
- B) mineralizzazioni lenticolari o banchiformi;
- C) mineralizzazioni in vene e fratture sin-genetiche alle fasi tettoniche plicative;
- D) mineralizzazioni in fratture successive alle fasi plicative.

A) *Mineralizzazioni listate*

Si presentano all'osservazione di campagna come livelli nerastri, di potenza in genere modesta, da pochi centimetri fino, eccezionalmente, ad una ventina, intercalati a livelli silicei-ematitici, rossi o rosso bruni.

Abbastanza frequentemente si possono riconoscere disturbi sedimentari; processi di laminazione convoluta possono ad esempio creare micropieghe, interne alla stratificazione, in cui la mineralizzazione risulta fittamente intercalata al materiale siliceo. Per progressivo stiramento delle micropieghe piccole particelle mineralizzate, sotto forma di cerniere boudinate, possono risultare disposte entro il materiale siliceo sotto forma di « macchiettature » lenticolari. Sono inoltre frequenti sacature, ispessimenti e « boudinage » di natura chiaramente sedimentaria e che non trovano alcun riscontro nelle strutture tettoniche; in qualche caso questi ispessimenti possono portare a notevoli convergenze con le mineralizzazioni banchiformi, trattate successivamente, e che in molti dei casi osservati sembrano dovute prevalentemente a fenomeni tettonici.

Nonostante la struttura compatta ed omogenea acquisita dalla braunite in questi livelli, la presenza di strutture sedimentarie, ed in particolare di laminazioni parallele, è evidenziata dalla presenza di gusci di radiolari localmente anche abbondanti e ben conservati.

La composizione delle mineralizzazioni listate è data in grande prevalenza da braunite e quarzo in proporzioni variabili entro un range molto ampio, benchè la braunite risulti in generale nettamente prevalente sul quarzo.

Un esame accurato di queste mineralizzazioni mostra che, in assenza di importanti modificazioni diagenetiche e/o metamorfiche, esse rappresentano la parte basale di singoli strati di cui la parte superiore è costituita da « diaspro rosso »; il passaggio è generalmente piuttosto netto.

La braunite costituisce tipicamente aggregati criptocristallini in cui sono frequentemente riconoscibili gusci di radiolari (fig. 2). Questi, costituiti da quarzo o calcedonio, presentano spesso un sottile orlo di reazione di parsettensite.

Il quarzo compare in aggregati microcristallini ($\sim 2-10 \mu$) o disperso sotto forma di microinclusioni ($< 1 \mu$) nella braunite. Localmente si riconoscono strutture concrezionate, di probabile origine diagenetica, costituite da calcedonio fibroso-raggiato con braunite e manganite finemente disperse.

La parsettsenite è scarsa ma diffusa, in genere, al contatto tra braunite e quarzo. Associate alla braunite si possono rinvenire, oltre alla manganite, piccole quantità di pirolusite ed hausmannite.

In prossimità del passaggio al « diaspro rosso » possono comparire lamelle di ematite e clorite.



Fig. 2. — Livelletti a radiolari parzialmente rimaneggiati nella braunite microcristallina. La freccia in basso indica un guscio di radiolare che conserva parte dell'ornamentazione esterna. L'andamento della stratificazione è disturbato da una serie di microfratture subortogonali alla stratificazione stessa. (Ingr. lineari 35, solo polarizzatore).

B) Mineralizzazioni lenticolari o banchiformi

Tali mineralizzazioni, spesso localizzate in aree fortemente ripiegate e particolarmente in zone di cerniera (DE NEGRI e RIVALENTI, 1971), presentano una completa gamma di caratteri transizionali dalle mineralizzazioni listate fino ad ammassi lenticolari. Questi ultimi, prima dell'estrazione, raggiungevano lo spessore anche di qualche decina di metri.

La genesi di queste mineralizzazioni, legata a processi di mobilitazione e ricristallizzazione durante fasi di ripiegamento tettonico in condizioni metamorfiche di basso grado (DE NEGRI e RIVALENTI, 1971; CORTESOGNO e LUCCHETTI, 1976), è evidenziata anche dalle caratteristiche microstrutturali ⁽³⁾.

⁽³⁾ Per quanto precedentemente detto, tuttavia, soltanto l'osservazione delle condizioni giaciture di campagna e delle microstrutture permettono di riconoscere in ogni singolo caso l'origine sedimentaria o tettonica di mineralizzazioni di una certa potenza.

Specie nelle mineralizzazioni massive (più estese ed economicamente più importanti) la braunite rappresenta la fase più abbondante; tuttavia anche bementite, rodocrosite e, in misura minore, rodonite possono rappresentare concentrazioni notevoli.

In queste mineralizzazioni la braunite forma aggregati a struttura xenomorfa poligonale (con granuli di 0,01-0,15 mm), benchè talvolta si possano rinvenire piccole plaghe criptocristalline solo parzialmente ricristallizzate.

Spesso individui cristallini di braunite possono includere quarzo, bementite, parsettensite o Mn-carbonato fino ad assumere strutture scheletriche.

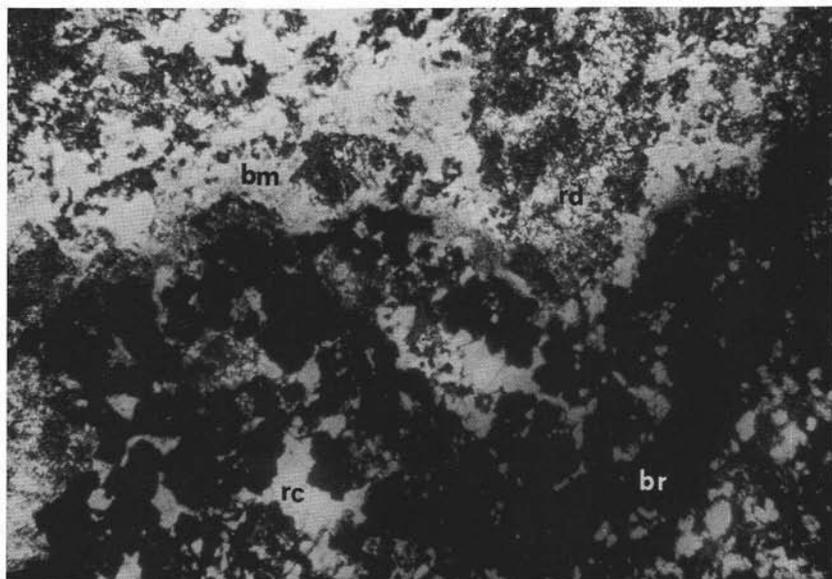


Fig. 3. — Salbanda di mineralizzazione a braunite granoblastica. In basso individui idioblastici di braunite (*br*) con quarzo, rodocrosite (*rc*) e scarsa parsettensite interstiziali. Al limite superiore a sinistra si può osservare la trasformazione della braunite in bementite (orli nerastri sfumati). La zona superiore è costituita da bementite (*bm*) con parsettensite subordinata ed aggregati di rodonite (*rd*). (Ingr. lineari 35, solo polarizzatore).

A contatto con quarzo granoblastico o rodocrosite la braunite assume strutture euedrali in granuli ben sviluppati (0,01-0,3 mm).

La coesistenza di braunite, quarzo e rodocrosite con strutture di ricristallizzazione mostra la stabilità di questa associazione alle vigenti condizioni termodinamiche; tale coesistenza si verifica specialmente in presenza dei maggiori ammassi di braunite.

Altrove, ed in particolare nelle zone periferiche, verosimilmente in conseguenza di un incremento dell'attività della silice e/o della CO_2 , la braunite viene progressivamente sostituita da parte di bementite, parsettensite, rodonite o, rispettivamente, rodocrosite (fig. 3). Quest'ultima è spesso accompagnata da parsettensite, rodonite e talvolta ossidi di manganese come hausmannite e manganite.

Localmente, specie dove il rapporto Mn/Si tende a diminuire, compaiono altri silicati di manganese meno comuni come piemontite, carfolite e sursassite; la sursassite compare soprattutto in microfratture nella braunite, mentre la piemontite si trova quasi esclusivamente alla salbanda delle mineralizzazioni, in corrispondenza di elevati rapporti ematite/braunite. Eccezionalmente è stato rinvenuto un granato spessartino in granuletti idioblastici di dimensioni molto piccole ($\varnothing = 10-30 \mu$) spesso includenti un nucleo di braunite.

Le associazioni paragenetiche che più comunemente si riscontrano entro o alla salbanda di queste mineralizzazioni possono essere così schematizzate:

- brn + bem + pars + qz (calced);
- brn + bem + rodn + qz;
- brn + bem + pars + rodn \pm tinz \pm rodcr \pm qz;
- brn + pars + rodn \pm rodcr \pm spes \pm tinz \pm bem;
- brn + rodcr + pars \pm haus \pm mang \pm bem \pm qz;
- qz + pars + carf \pm rodn \pm rodcr \pm brn \pm emat;
- qz + pars + piem + emat \pm brn.

C) Mineralizzazioni in vene e fratture singenetiche alle fasi plicative

In base ai diversi meccanismi di fratturazione si possono avere vene sviluppatesi entro i corpi mineralizzati per effetto di un diverso comportamento meccanico rispetto ai materiali adiacenti e diaclasi dovute ad un aumento di volume nelle zone di cerniera superiore alle capacità di mobilitazione plastica dei materiali.

Il primo caso è molto diffuso ed è rappresentato prevalentemente da fratture relativamente semplici, spesso ad andamento sigmoide, per lo più perpendicolari al banco mineralizzato; il secondo caso, limitato ovviamente al nucleo di pieghe di una certa importanza, presenta caratteristiche morfologiche più varie e talvolta complesse. Un caso particolare è rappresentato da zone brecciate, in cui i frammenti possono essere costituiti da braunite massiccia e/o da frammenti di roccia circostante, e la frazione cementante, che può anche superare il 50 % del volume totale, è rappresentata, in qualche caso, da braunite, ma, più spesso, dalle stesse associazioni mineralogiche che si riscontrano nelle vene.

In entrambi i casi le mineralizzazioni in vene presentano sviluppo longitudinale relativamente ridotto e spessore molto variabile ma in generale non superiore al metro; esse sono prevalentemente collegate alle mineralizzazioni lenticolari e ban-chiformi.

Il riempimento di queste diaclasi implica in effetti una circolazione di materia relativamente ridotta che avviene prevalentemente, come indicano le strutture di accrescimento dei minerali e, più in generale, le strutture delle mineralizzazioni, per migrazione dall'incassante verso la vena. Viceversa vi è l'evidenza di una penetrazione dell'incassante da parte di fluidi (principalmente di H₂O e CO₂) a partire dalla vena.

Sono anche frequenti strutture zonate per successioni ritmiche di apertura e riempimento della frattura.

Nelle vene la braunite è assente o molto rara ed in questo caso mostra sempre evidenti sostituzioni da parte di silicati (in particolare bementite, rodonite, parsettensite) o di carbonati (rodocrosite). Generalmente anche la braunite presente nella roccia a contatto della vena subisce analoghi processi di sostituzione più o meno spinti.

Principali associazioni paragenetiche riscontrate nelle vene sono:

- qz + Mn-ax;
- qz + tinz ± emat;
- qz + carf ± emat;
- qz + piem ± emat;
- qz + surs ± emat ± Mn-clorite;
- qz + rodn ± carf ± rodcr;
- qz + tinz + surs + pars ± emat;
- qz + Mn-silicato (specie non conosciuta) + pars ± baritina;
- rodn + bem + tinz ± rodcr ± pars ± qz;
- rodn + bem + Mn-ax ± rodcr ± pars ± qz;
- bem + rodn + sark ± pars ± ranc;
- bem + rodn + rodcr (Mn-calcite);
- bem + pars + tfr + rodn + rodcr ± suss ± haus ± spes (metastabile);
- bem + rodcr (Mn-calcite) + suss;
- rodcr (Mn-calcite) + bem ± pars ± qz ± emat;
- rodcr (Mn-calcite) + ines ± pars.

Rodonite, tinzenite e Mn-axinite possono presentare parziali sostituzioni da parte di carbonati di manganese. Manganite ed altri ossidi ed idrossidi di manganese a bassa cristallinità possono talvolta comparire come fasi interstiziali o microinclusioni nei carbonati.

Raramente la neotocite compare interstiziale tra gli altri minerali od inclusa entro individui di tinzenite. Inoltre, specie associate a rodocrosite e a parsettensite, possono comparire piccole quantità di covellina. Talvolta è presente una clorite rosa manganesifera e la baritina può comparire con una certa frequenza specie dove risultino più importanti i processi di mobilizzazione.

D) Mineralizzazioni in fratture posteriori alle principali fasi plicative

La genesi di queste ultime mineralizzazioni è dovuta alla deposizione da parte di fluidi circolanti entro un sistema di fratture estese, anche se di potenza per lo più modesta (da qualche centimetro a pochi decimetri), di tipo distensivo e nettamente successive alle strutture del ripiegamento.

La presenza di fratture di questo tipo influenza scarsamente le mineralizzazioni precedenti che subiscono in genere soltanto localizzati fenomeni di ossidazione, idratazione e carbonatazione a spese soprattutto della braunite.

Contrariamente alle mineralizzazioni in fratture sintettoniche, in cui sono evi-

denti strutture dovute a migrazioni di materia prevalentemente dall'incassante verso la vena, in questo secondo gruppo di mineralizzazioni di frattura le strutture indicano piuttosto un accrescimento delle fasi minerali per deposizione da parte di soluzioni sature circolanti entro le fratture.

Non sono inoltre rare strutture dovute a variazioni, talvolta anche ciclicamente ripetute, nelle paragenesi deposte.

Al quarzo, quasi sempre abbondante e spesso euedrale, si accompagnano mineralizzazioni molto varie manganesifere o meno, e talvolta cuprifere. Tra le fasi che vi si possono riscontrare con una certa frequenza ricordiamo: inesite, rancieite, parsettensite, neotocite, manganite, pirolusite, rodocrosite, Mn-calcite, calcite, aragonite, Ca-kutnahorite, phillipsite barifera, adularia, baritina, calcocite, calcopirite, pirite, ottaedrite, volbortite.

I rapporti paragenetici tra le varie fasi sono spesso difficilmente determinabili ed in qualche caso le mineralizzazioni presentano qualche convergenza con quelle della zona di ossidazione.

§ 3. Descrizione analitica dei minerali più significativi

Metodi di studio

I minerali in studio, dopo una preliminare separazione manuale al binoculare, sono stati ulteriormente purificati mediante separatore magnetico e liquidi pesanti.

L'esame roentgenografico è stato eseguito utilizzando sia diffrattometria su pellicola che su carta (radiazione FeK_{α} , filtro di Mn; standard interno di silicio).

Gli effetti di interferenza degli spettri di polvere sono stati indicizzati per confronto con quelli riportati in letteratura e le costanti reticolari calcolate utilizzando un programma di minimi quadrati. Per alcuni minerali è stata completata l'indicizzazione mediante un programma di calcolo che, in base ai lati di cella, consente di ottenere, a partire da un d minimo, tutti i possibili indici.

Gli esami ottici sono stati eseguiti al tavolino universale a cinque assi ed i valori degli indici di rifrazione sono stati misurati in luce gialla del sodio mediante i liquidi ad indice noto di Cargille.

Le analisi chimiche sono state eseguite da A. MAZZUCOTELLI (Istituto di Petrografia, Università di Genova).

SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 sono stati determinati con metodi colorimetrici; CaO , MgO , Fe_2O_3 (tot.), MnO , As_2O_5 , B_2O_3 , mediante spettrofotometria in assorbimento atomico; Na_2O e K_2O mediante fotometria di fiamma in emissione. (Le relative metodologie sono riportate in BASSO e MAZZUCOTELLI, 1974).

Il manganese è stato determinato come MnO ; per i minerali in cui tale elemento compare con valenze diverse, le relative percentuali sono state calcolate.

L' H_2O è stata determinata come perdita al fuoco a $1000^\circ C$.

Per la sarkinite la determinazione è stata eseguita a $600^\circ C$.

Gli elementi in tracce sono stati determinati per spettrofotometria di assorbimento atomico (Ni, Ba, Co, Cu, Zn, Pb, V, Cr) o colorimetria (Zr, Y) dopo sepa-

razione su resine a scambio ionico (MAZZUCOTELLI et al., 1976, 1977, 1978; WELTZ, 1976).

Rancieite

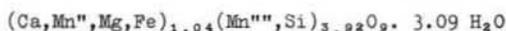
La rancieite, minerale del gruppo pirolusite-psilomelano (Kostrov, 1968), si presenta nelle mineralizzazioni contemporanee al ripiegamento in aggregati criptocristallini assieme a rodonite ed ematite oppure in ammassi mammellonari nelle fratture tardive.

TABELLA 2 — *Rancieite*

d_{hkl}	I	d_{hkl}	I
9.46	mf	2.34	mf
7.56	ff	2.07	diffusa
4.80	dd	1.767	diffusa
3.73	f	1.428	diffusa
2.47	f		

TABELLA 3 — *Rancieite: dati chimici*

% ossidi		calcolo degli ioni in base a 12 O		ppm tracce	
MnO (64.21)	4.27	Mn ^{II}	0.28	Ba	800
MnO ₂	73.46	Mn ^{III}	3.89	Co	75
MgO	0.45	Mg	0.05	Cr	49
Fe ₂ O ₃	0.71	Fe	0.04	Cu	366
Al ₂ O ₃	0.15	Al	-	Ni	46
CaO	8.12	Ca	0.67	Pb	351
Na ₂ O	0.10	Na	-	V	123
K ₂ O	0.21	K	0.02	Y	<5
H ₂ O+	12.10	OH	6.18	Zn	450
SiO ₂	0.40	Si	0.03	Zr	<5
TiO ₂	0.01	Ti	-		
P ₂ O ₅	0.02	P	-		
B ₂ O ₃	-				
totale	100.00		D =	3.210	



Gli ammassi mammellonari, di colore nero, lucentezza metallica e frattura concoide, sono costituiti da finissimi aggregati fibrosi; questi, otticamente opachi per spessori attorno a 15-30 μ , su fibre molto fini (5-10 μ) mostrano intenso pleocroismo da giallo a bruno rossiccio, estinzione retta e allungamento positivo.

In tabella 2 e 3 sono riportati i dati fisici e chimici che sono in ottimo accordo con quelli riportati da RICHMOND et al. (1969) per rancieiti di varie località.

Braunite

È uno tra i più abbondanti minerali di manganese presenti nei giacimenti della Val Graveglia. Si trova sia nelle mineralizzazioni listate alternate al diaspro che in concentrazioni lenticolari. Si presenta in aggregati massicci da criptocristallini fino a granoblastici con struttura pavimentosa rilevabile in sezione lucida, od anche

in individui euedrali a lucentezza submetallica entro quarzo o rodocrosite. La forma più frequente è la bipiramide, talvolta combinata con il prisma, raramente con il pinacoide base.

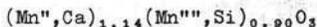
Abbastanza frequentemente i granuli di braunite possono includere carbonati, quarzo o parsettsite.

TABELLA 4 — *Braunite*

d_{hkl}	I	hkl	d_{hkl}	I	hkl
4.68	dd	200,004	1.875	dd	406,431
3.50	d	213	1.800	dd	512,336
3.00	dd	116	1.743	dd	2010
2.72	ff	224	1.661	m	440,408
2.36	md	400,008	1.490	dd	-
2.24	dd	411,217	1.420	md	-
2.14	md	332,316	1.413	d	-

TABELLA 5 — *Braunite: dati chimici*

% ossidi	calcolo degli ioni in base a 3 O		ppm tracce		
SiO ₂	9.95	Si	0.25	Co	447
Al ₂ O ₃	0.15	Al	-	Cr	74
Fe ₂ O ₃	0.73	Fe	0.01	Cu	351
MnO (78.38)	48.59	Mn ^{II}	1.06	Ni	10
MnO ₂	36.42	Mn ^{III}	0.65	Pb	300
MgO	0.68	Mg	0.02	V	93
CaO	2.81	Ca	0.08	Y	20
BaO	0.38	Ba	-	Zn	381
Na ₂ O	0.13	Na	-	Zr	15
K ₂ O	0.16	K	-		
H ₂ O+	-	OH	-		
totale	100.00				



Le analisi roentgenografica (tab. 4) e chimica (tab. 5) sono state eseguite su materiale separato da un aggregato di braunite a struttura pavimentosa con carbonato interstiziale. I lati della cella elementare sono risultati: $a_0 = 9,378 \text{ \AA}$, $c_0 = 18,753 \text{ \AA}$.

Il manganese è stato ricalcolato come MnO + MnO₂ in base alla formula proposta da MUAN (1959): Mn^{II}(Mn^{III}Si)O₃.

Bementite

La bementite, segnalata da LEE (1955) in campioni provenienti dalla miniera giapponese di Ito, è stata studiata in dettaglio da vari autori, tra cui SHIROZU e HIROWATARI (1955), YOSHIMURA et al. (1958), ITO (1961), KATO (1963), SOREM e GUNN (1967) ne hanno segnalato la presenza nei giacimenti di manganese dell'Olimpic Peninsula, Washington (v. nota (4) a pag. 185).

TABELLA 6 — *Bementite*

Camp. a		Camp. b		hkl
d _{hkl}	I	d _{hkl}	I	
7.18	f	7.37	f	001
3.61	mf	3.66	md	002
2.96	dd	-	-	-
2.81	mf	2.82	m	130,20 $\bar{1}$
2.61	dd	-	-	-
2.52	f	2.53	m	131,20 $\bar{2}$
2.38	dd	2.39	dd	13 $\bar{2}$,201
2.09	md	2.11	d	132,20 $\bar{3}$
1.969	d	-	-	13 $\bar{3}$,202
1.830	dd	-	-	310,31 $\bar{2}$
1.728	d	-	-	133,20 $\bar{4}$
1.640	m	1.647	dd	060,33 $\bar{1}$
1.609	d	-	-	061,330,33 $\bar{2}$
1.563	dd	-	-	-

TABELLA 7 — *Bementite: dati chimici e fisici*

% ossidi	calcolo degli ioni in base a 16 O		ppm tracce					
	a	b	a	b				
SiO ₂	38.61	39.21	Si	4.06	4.09	Co	635	596
Al ₂ O ₃	0.09	0.01	Al	0.01	-	Cr	68	288
Fe ₂ O ₃	4.40	4.60	Fe	0.35	0.36	Cu	208	201
MnO	44.86	46.05	Mn	3.99	4.07	Pb	180	96
CaO	0.04	0.01	Ca	-	-	V	114	362
BaO	0.33	0.28	Ba	0.01	0.01	Y	15	10
MgO	0.80	0.30	Mg	0.12	0.05	Zr	10	5
ZnO	2.20	0.001	Zn	0.17	-	Ni	143	101
Na ₂ O	0.10	0.10	Na	0.02	0.02			
K ₂ O	0.10	0.06	K	0.01	-			
TiO ₂	0.01	0.06	Ti	-	-			
P ₂ O ₅	0.02	0.04	P	-	-			
B ₂ O ₃	0.18	-	B	0.03	-			
H ₂ O+	8.50	8.91	OH	5.96	6.21			
totale	100.24	99.631						

a: (Mn,Mg,Fe,Zn)_{4.63}(Si,Al)_{4.07}O₁₀(OH)_{5.96}b: (Mn,Mg,Fe)_{4.48}Si_{4.09}O₁₀(OH)_{5.21}

$$a_0 = 5.705 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 9.868 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 7.485 \text{ \AA}$$

$$\beta = 104.65^\circ$$

$$n_{\alpha'} = 1.620 \pm 0.002$$

$$n_{\gamma'} = 1.624 \text{ ''}$$

$$2V_{\gamma} = 70^\circ - 80^\circ$$

$$D = 2.965$$

a: campione microcristallino; b: campione fibroso-lamellare.

La bementite è tra i minerali più abbondanti e diffusi nei giacimenti della Val Graveglia. Si presenta comunemente sotto forma di aggregati compatti finemente microcristallini di colore bruno o bruno rossiccio, alla salbanda delle mineralizzazioni a braunite od anche alla periferia di vene che attraversano la braunite. Più raramente si trova come ultima fase deposta nella zona centrale di fratture anche beanti; in questo caso forma aggregati mammellonari fibroso-lamellari o talvolta anche piccole rosette costituite da aggregati raggiati lamellari (fig. 8) di colore bruno chiaro e lucentezza resinosa.

Sono stati eseguiti esami fisici e chimici di campioni sia microcristallini (camp. *a*) che fibroso-lamellari (camp. *b*). I risultati di tali esami sono riportati nelle tabelle 6 e 7; relativamente ai primi ne risulta evidente la buona corrispondenza anche se il materiale fibroso-lamellare presenta un ridotto numero di effetti di interferenza; per quel che riguarda l'esame chimico esso ha messo in evidenza un maggior contenuto in ZnO per la bementite microcristallina. Delle due formule riportate per la bementite da YOSHIMURA et al. (1958): $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})_{5,06}(\text{Si}, \text{Al})_{3,99}\text{O}_{9,86}(\text{OH})_{6,14}$ e $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})_{5,92}(\text{Si}, \text{Al})_{4,25}(\text{O}, \text{OH})_{18}$, la prima meglio si accorda con il chimismo della bementite da noi esaminata e pertanto il calcolo degli ioni è stato impostato in base a 16 ossigeni.

Le dimensioni sempre estremamente piccole degli individui non hanno permesso una notevole precisione nella determinazione dei dati ottici.

Rodonite

La rodonite è relativamente abbondante e diffusa, sia variamente associata ad altri silicati di manganese che in vene con quarzo; si presenta generalmente in aggregati di individui appiattiti secondo (001), talvolta con evidenti sfaldature (100) e (010) formanti un angolo di 85° circa. In geodi compaiono individui con abito cristallino ben sviluppato su cui è stato determinato, mediante POLANYI, un periodo di identità $c_0 = 12,23 \text{ \AA}$.

Abbastanza frequentemente in sezione sottile sono state osservate fitte associazioni parallele di individui i cui caratteri ottici, ed in particolare l'angolo degli assi ottici, per quanto di non facile determinazione, presentano una variabilità tale da far presumere si tratti di un'alternanza di lamelle di rodonite e piroxmagite. In tali associazioni, infatti, sono stati determinati valori compresi sia nel range della piroxmagite ($2V\gamma = 44^\circ$) che della rodonite ($2V\gamma = 68^\circ$).

La colorazione è generalmente rosa intenso ma si possono avere zonature, talvolta anche in uno stesso individuo, fino al giallo.

Lo studio mineralogico e chimico è stato eseguito su campioni presentanti le due diverse colorazioni: campione *a* con colorazione tendente al rosa e campione *b* con colorazione tendente al giallo. I dati roentgenografici (tab. 8) e ottici (tab. 9) non mostrano variazioni apprezzabili.

Nel diagramma di SUNDIUS (1931), in cui si evidenziano i rapporti di miscibilità tra rodonite, wollastonite e $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$, entrambi i campioni esaminati mostrano un range di sostituzione molto basso.

TABELLA 8 — *Rodonite*

d_{hkl}	I	hkl	d_{hkl}	I	hkl
6.97	dd	-	2.64	m	0 $\bar{4}$ 1
6.71	d	001	2.61	m	2 $\bar{2}$ 0
5.39	dd	-	2.52	m	310
4.76	md	101	2.47	d	330, 132, 212
4.24	dd	021	2.38	dd	300
3.68	dd	220	2.32	dd	-
3.53	dd	-	2.21	m	34 $\bar{7}$, 01 $\bar{3}$
3.48	dd	-	2.19	f	142
3.33	mf	002, 22 $\bar{7}$, 131	2.17	dd	310, 1 $\bar{1}$ 3, 013
3.19	dd	031, 201	2.12	md	1 $\bar{2}$ 3, 10 $\bar{3}$
3.14	f	221, 11 $\bar{2}$	2.06	dd	22 $\bar{2}$, 222, 3 $\bar{7}$ 2, 242
3.10	dd	2 $\bar{7}$ 0, 201	1.874	dd	321, 42 $\bar{1}$, 20 $\bar{3}$, 32 $\bar{1}$
3.06	d	102	1.726	md	3 $\bar{2}$ 3
3.05	d	140	1.670	m	24 $\bar{2}$, 44 $\bar{2}$, 4 $\bar{7}$ 0, 0 $\bar{7}$ 4
3.01	mf	23 $\bar{1}$	1.587	dd	1 $\bar{3}$ 4, 23 $\bar{3}$, 1 $\bar{7}$ 4
2.97	ff	12 $\bar{2}$, 112	1.541	dd	332, 1 $\bar{2}$ 4, 343, 3 $\bar{7}$ 3
2.93	m	1 $\bar{3}$ 0	1.537	dd	234, 204
2.88	dd	-	1.492	dd	43 $\bar{3}$, 42 $\bar{3}$
2.82	dd	2 $\bar{1}$ 1, 1 $\bar{1}$ 2	1.489	dd	4 $\bar{7}$ 2, 224
2.77	md	240, 122	1.480	dd	214, 323
2.72	dd	-	1.427	d	243, 324, 334, 134
2.68	mf	-			

Inesite

Nelle mineralizzazioni della Val Graveglia questo minerale, $\text{Ca}_2\text{Mn}_7\text{Si}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, risulta piuttosto raro; è stato riscontrato in vene, associato a carbonati manganesiferi, sotto forma di prismi allungati fino a 3 mm e colorazione rosata; l'allungamento dei prismi coincide con il periodo d'identità c_0 .

Data l'estrema scarsità del materiale a disposizione non è stato possibile eseguirne l'analisi chimica; i dati roentgenografici (tab. 10), i lati di cella ($a_0 = 8,937 \text{ \AA}$, $b_0 = 9,210 \text{ \AA}$, $c_0 = 12,020 \text{ \AA}$, $\alpha = 92,05^\circ$, $\beta = 132,52^\circ$, $\gamma = 94,10^\circ$), i dati ottici ($n_\alpha = 1,618 \pm 0,001$, $n_\beta = 1,628 \pm 0,002$, $n_\gamma = 1,645 \pm 0,001$, $2V_\alpha = 70^\circ \pm 1^\circ$) e la densità (3,021) risultano in buon accordo con quelli riportati da RYALL e THREADGOLD (1968) per un'inesite di Broken Hill (Australia).

Parsettensite

La parsettensite è ritenuta un minerale transizionale tra il gruppo delle illiti e quello delle vermiculiti in quanto, come queste ultime, non presenta Al in coordinazione tetraedrica (KOSTOV, 1968); è considerato uno stilpnomelano manganesifero

TABELLA 9 — *Rodonite: dati chimici e fisici*

% ossidi	calcolo degli ioni in base a 3 O		ppm tracce			
	a	b	a	b		
SiO ₂	48.00	48.13	Si	1.00 1.00	Co	293 273
Al ₂ O ₃	0.10	0.08	Al	— —	Cr	83 71
Fe ₂ O ₃	1.00	2.50	Fe	0.01 0.04	Cu	87 108
MnO	43.01	44.00	Mn	0.76 0.77	Ni	46 21
MgO	0.20	0.65	Mg	0.01 0.02	Pb	68 87
CaO	7.61	4.50	Ca	0.17 0.10	V	59 77
BaO	0.12	0.20	Ba	— —	Y	10 5
Na ₂ O	0.04	0.06	Na	— —	Zn	100 110
K ₂ O	0.08	0.15	K	— —	Zr	5 5
P ₂ O ₅	0.03	0.03	P	— —		
B ₂ O ₃	0.36	0.32	B	0.01 0.01		
H ₂ O+	0.20	0.35	OH	0.03 0.05		
totale	100.75	100.97	a: (Mn,Ca,Mg,Fe) _{0.95} SiO ₃			
			b: (Mn,Ca,Mg,Fe) _{0.93} SiO ₃			

a ₀	=	7.710 Å
b ₀	=	12.200 Å
c ₀	=	6.708 Å
α	=	94.14°
β	=	92.94°
γ	=	68.05°

n _α	=	1.723±0.005
n _β	=	n.d.
n _γ	=	1.740 "
n _γ -n _α	=	0.017
2V _γ	=	66°±2°
D	=	3.629 - 3.658

a: campione rosa; b: campione giallo.

con formula: Si₈O₂₀(O,OH)₈(Al,Fe,Mn,Mg,Ca,Na,K)_{7,6-8,8} 1-4 H₂O (VON GEIGER, 1948) (v. nota (4) a pag. 185).

La parsettsite, già segnalata da SANERO (1936) a Cassagna, nei giacimenti della Val Graveglia, pur senza essere abbondante, è molto diffusa, sia intimamente frammentata ad altri minerali sia in vene in cui presenta abito lamellare e colorazione variabile dal giallo crema al bruno scuro e lucentezza sericea.

In tabella 11 vengono riportati i risultati dell'esame roentgenografico; gli effetti di interferenza sono stati indicizzati per confronto con quelli riportati da VON GEIGER (1948) per parsettsiti provenienti dai giacimenti di Graubundens, Svizzera. In tabella 12 vengono riportati i dati chimici e fisici. I dati fisici e la formula chimica, calcolata in base a 31 O, sono in accordo con quelli di VON GEIGER (1948).

Per confronto in tabella 12 sono riportati anche i dati chimici relativi ad una parsettsite di Cassagna (SANERO, 1936).

Mn-Axinite

In un lavoro sulla nomenclatura e cristallografica delle axiniti, SANERO e GOTTARDI (1968) indicano con il nome di « manganaxinite » i termini del gruppo delle axiniti con Ca > 1,5 e Mn > Fe.

TABELLA 10 — *Inesite*

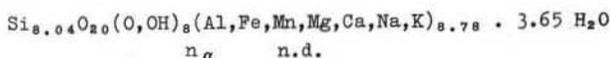
d_{hkl}	I	hkl	d_{hkl}	I	hkl
9.23	ff	010	2.55	d	$3\bar{2}\bar{2}$
6.73	dd	$0\bar{1}1$	2.34	md	$32\bar{2}$
6.55	d	100	2.19	mf	$3\bar{3}\bar{3}$
4.60	m	020	2.18	d	$1\bar{1}3$
4.45	dd	$20\bar{2}$	2.12	dd	$13\bar{4}$
4.38	dd	002	2.07	dd	140
4.27	md	$02\bar{1}$	2.05	dd	$4\bar{2}\bar{3}$
4.09	dd	$2\bar{1}\bar{2}, 101$	1.975	dd	-
4.01	mf	$1\bar{2}0, 12\bar{1}$	1.895	dd	-
3.90	dd	$1\bar{1}1, 021$	1.839	md	-
3.82	dd	$10\bar{3}, 012$	1.776	dd	-
3.63	dd	$21\bar{1}$	1.711	d	-
3.56	dd	111	1.689	d	-
3.36	m	$02\bar{2}$	1.654	d	-
3.28	d	$1\bar{2}1$	1.621	dd	-
3.22	d	$2\bar{1}0$	1.604	d	-
3.10	dd	$22\bar{2}$	1.583	dd	-
3.07	dd	030	1.568	dd	-
2.99	dd	$0\bar{3}1$	1.535	d	-
2.93	mf	$1\bar{3}0$	1.519	dd	-
2.89	dd	$22\bar{1}$	1.497	dd	-
2.84	f	$2\bar{2}0$	1.429	d	-
2.73	m	$13\bar{2}$	1.396	dd	-
2.71	d	013	1.373	d	-
2.57	md	$1\bar{2}2$			

TABELLA 11 — *Parsettensite*

d_{hkl}	I	hkl	d_{hkl}	I	hkl
12.54	ff	001	2.64	md	211
6.32	m	002	2.49	dd	-
4.18	m	111, 021	2.44	d	-
3.70	m	120	2.18	d	-
3.68	m	-	1.943	dd	-
3.39	dd	-	1.632	md	060
3.14	md	031	1.617	d	331
2.86	dd	-	1.580	dd	332
2.80	md	200	1.406	dd	-

TABELLA 12 — *Parsettensite: dati chimici e fisici*

% ossidi		calcolo degli ioni in base a 31 O		ppm tracce		
	a	b				
SiO ₂	42.81	42.79	Si	8.04	Co	560
TiO ₂	0.10	tr	Ti	—	Cr	154
Al ₂ O ₃	4.70	3.96	Al	1.04	Cu	1269
Fe ₂ O ₃	0.18	0.45	Fe	0.02	Ni	35
MnO	33.50	35.76	Mn	5.38	Pb	1010
MgO	2.60	1.62	Mg	0.73	V	324
CaO	5.80	1.24	Ca	1.17	Y	15
BaO	0.28	nd	Ba	—	Zn	1500
Na ₂ O	0.70	0.21	Na	0.25	Zr	10
K ₂ O	0.80	0.61	K	0.19		
P ₂ O ₅	0.01	tr	P	—		
B ₂ O ₃	0.08	nd	B	—		
H ₂ O+	9.30	9.02	OH	11.65		
H ₂ O-	—	3.67				
totale	100.86	99.33				



n_a n.d.

$$D = 3.243$$

$$n \gamma \equiv n \beta = 1.595 \pm 0.001$$

$$2V_a = 6^\circ - 8^\circ$$

a: presente lavoro; b: SANERO (1936).

Pertanto, come riscontrabile dai dati chimici riportati, il minerale rinvenuto nei giacimenti della Val Graveglia è da ritenersi una Mn-axinite.

Tale minerale, relativamente poco abbondante, si rinviene in vene costituite da aggregati di individui appiattiti di colore giallo-verde chiaro e lucentezza vitrea; più raramente si possono rinvenire cristalli ben formati caratterizzati dallo sviluppo di pinacoidi (110) e (111) che definiscono una caratteristica forma appiattita (PENCO, 1964).

In tabella 13 vengono riportati i risultati dell'esame roentgenografico e l'indicizzazione eseguita per confronto con quella della tinzenite, data la quasi perfetta corrispondenza dei valori.

In tabella 14 vengono riportati i dati chimici e fisici relativi a campioni provenienti rispettivamente dalla miniera di Gambatesa e da quella di Monte Pu (PENCO, 1964).

Tinzenite

In un lavoro sulla nomenclatura e cristallochimica delle axiniti, SANERO e GOTTARDI (1968) propongono l'uso del nome tinzenite per quelle axiniti con $\text{Ca} < 1,5$ e $\text{Mn} \gg \text{Fe}$.

L'affinamento della struttura della tinzenite (BASSO et al., 1973) ha consentito di stabilire che essa è una specie mineralogica e non una varietà manganesifera di axinite, in quanto lo ione Mn occupa una sola delle due posizioni del Ca.

La tinzenite si trova prevalentemente in vene, sotto forma di aggregati lamel-

TABELLA 13 — *Mn-axinite*

d_{hkl}	I	hkl	d_{hkl}	I	hkl
7.28	d	-	2.01	md	$21\bar{4}, \bar{3}12$
6.29	d	011	2.00	m	$\bar{2}04, \bar{2}23, 223$
5.94	dd	$\bar{1}01$	1.993	m	$024, 042, 114, 241, 3\bar{1}1,$ $31\bar{3}$
5.10	dd	101			
5.02	dd	-	1.965	dd	$24\bar{2}, \bar{3}03, 33\bar{2}$
4.54	d	$\bar{1}11$	1.957	d	312
3.99	d	$0\bar{2}1$	1.923	d	$\bar{1}24, \bar{2}32$
3.68	d	121	1.879	dd	$3\bar{2}0$
3.46	mf	$\bar{2}00$	1.786	d	$034, \bar{1}05, \bar{1}24, \bar{1}42, 24\bar{3}$
3.43	d	$21\bar{1}$	1.716	d	$\bar{1}34, 15\bar{2}, \bar{4}00$
3.30	m	$\bar{1}21$	1.665	dd	$152, 21\bar{4}, 421, 430, 25\bar{2}$
3.16	f	022	1.646	dd	$0\bar{2}5, 0\bar{5}2, 052, 115, 401,$ $3\bar{3}0, \bar{3}31$
3.11	dd	-			
3.08	md	211	1.634	d	$1\bar{5}0, 43\bar{2}, 243, 34\bar{3}$
3.02	d	-	1.627	dd	$14\bar{7}, 22\bar{5}, \bar{4}10, \bar{2}42$
2.99	md	$2\bar{1}0$	1.595	d	$\bar{4}03, \bar{4}12, 431, 24\bar{4}, 3\bar{3}1,$ 350
2.97	m	$0\bar{3}0, 130, 21\bar{2}$			
2.93	dd	$\bar{2}02$	1.575	md	$044, 0\bar{4}4$
2.88	m	$13\bar{1}$	1.535	d	$23\bar{5}, 402, 440, 31\bar{5}, 351$
2.81	ff	$031, 11\bar{3}$	1.513	d	$035, 0\bar{3}5, 0\bar{5}3, 1\bar{5}2, 160,$ $\bar{2}25, 44\bar{2}, \bar{3}33$
2.67	d	$\bar{1}13$			
2.65	d	$\bar{2}12$	1.492	d	$\bar{1}53, 41\bar{4}, 4\bar{2}0, 432, 441,$ $260, 3\bar{2}3$
2.57	md	103			
2.55	md	$202, 212, 230$	1.477	dd	$006, 0\bar{6}0, \bar{4}04, 42\bar{4}, 26\bar{1},$ 343
2.52	d	$12\bar{3}, 1\bar{3}0$			
2.48	dd	-	1.457	dd	$016, 0\bar{1}6, 0\bar{6}1, \bar{1}16, \bar{1}53,$ $2\bar{5}0, 261, \bar{3}15$
2.46	dd	$023, 0\bar{2}3, 0\bar{3}2, 032, 2\bar{2}0$			
2.44	d	$21\bar{3}$	1.429	dd	$14\bar{5}, 15\bar{4}, 21\bar{6}, 413, 43\bar{4},$ $51\bar{1}, 52\bar{1}, 25\bar{4}$
2.41	d	$1\bar{1}3$			
2.40	d	132	1.405	d	$0\bar{2}6, 0\bar{6}2, 062, 22\bar{6}, \bar{4}14,$ $450, 3\bar{4}1$
2.36	md	$310, 31\bar{1}$			
2.26	md	$\bar{2}13, \bar{2}22$	1.344	d	$23\bar{6}, 353, 4\bar{1}3, 42\bar{5}, \bar{4}32,$ $31\bar{6}, \bar{3}43, 34\bar{5}$
2.23	dd	$0\bar{4}0, 31\bar{2}$			
2.20	dd	$004, \bar{1}04$	1.327	dd	$\bar{1}62, \bar{2}26, \bar{5}03, 531, 254,$ 315
2.19	d	311			
2.18	d	$11\bar{4}, \bar{3}02$	1.311	dd	$1\bar{2}6, 36\bar{3}, 43\bar{5}, 54\bar{2}, 305$
2.16	md	$041, 141$	1.296	dd	$15\bar{5}, 1\bar{7}1, 362, \bar{4}33, 443,$ $245, 25\bar{5}, \bar{3}16$
2.13	d	$\bar{3}11, 321$			
2.06	d	$330, 33\bar{1}$	1.281	dd	$206, 414, 46\bar{1}, 51\bar{4}, 52\bar{4}$
2.03	dd	$12\bar{4}, 133, \bar{2}31$			

TABELLA 14 — *Mn-axinite: dati chimici e fisici*

% ossidi	calcolo degli ioni in base a 16 O		ppm tracce				
	a	b	a	b			
B ₂ O ₃	5.32	5.90	B	0.88	0.97	Co	90
SiO ₂	42.01	41.65	Si	4.05	3.98	Cr	125
TiO ₂	0.08	tr	Ti	—	—	Cu	37
Al ₂ O ₃	15.82	16.47	Al	1.80	1.86	Ni	22
Fe ₂ O ₃	2.65	2.19	Fe ^{III}	0.19	0.16	Pb	25
FeO	—	0.45	Fe ^{II}	—	0.04	V	131
MnO	14.50	10.57	Mn	1.18	0.86	Y	<5
MgO	0.02	0.09	Mg	—	0.01	Zn	40
CaO	17.21	20.57	Ca	1.78	2.11	Zr	<5
BaO	0.10	nd	Ba	—	—		
Na ₂ O	0.08	0.30	Na	0.01	0.05		
K ₂ O	0.22	0.18	K	0.03	0.02		
H ₂ O+	1.88	1.54	H	1.21	0.98		
totale	99.89	99.91	a: H _{1.21} (Ca, Fe ^{II} , Mn) _{2.98} (Al, Fe ^{III}) _{1.99} B _{0.88} Si _{4.05} O ₁₆				
			b: H _{0.98} (Ca, Fe ^{II} , Mn) _{3.09} (Al, Fe ^{III}) _{2.02} B _{0.97} Si _{3.98} O ₁₆				
	a	b	a	b			
a ₀	= 7.158 Å	7.158 Å	n _α	= 1.682±0.002	1.688		
b ₀	= 9.129 Å	9.180 Å	n _β	= 1.696 "	1.695		
c ₀	= 8.952 Å	8.938 Å	n _γ	= 1.698 "	1.698		
α	= 91.88°	92°00'	n _γ -n _α	= 0.016	0.010		
β	= 98.82°	98°25'	2V _α	= 69°±1°	64°24'		
γ	= 76.77°	77°27'					
D	= 3.318	3.291					

a: presente lavoro; b: PENCO (1964).

lari-fascicolati (fig. 4), con lucentezza vitrea e colore da giallo aranciato a rosa; raramente si possono riconoscere individui con abito cristallino in cui il massimo sviluppo delle forme {110}, {121}, {111}, {011} dà origine a cristalli appiattiti.

I risultati riportati si riferiscono a campioni provenienti dalle mineralizzazioni della miniera di Gambatesa; in tabella 15 vengono riportati i risultati dell'esame roentgenografico; l'indicizzazione è stata eseguita per confronto con la ripresa dei riflessi effettuata per la determinazione della struttura (VLAIC, 1973). In tabella 16 vengono riportati i dati chimici e fisici. Sono riportati inoltre per confronto i dati ottenuti da PENCO e SANERO (1964) per materiale proveniente dalla miniera di Cassagna.

Sursassite

La sursassite, appartenente al gruppo degli epidoti, già conosciuta nei depositi manganiferi di Graubundens, Svizzera (MULLER, 1916; ARBENZ e TARMUZZER, 1923; JAKOB, 1926, 1931, 1933; GEIGER, 1948; NIGGLI, 1950) e nei giacimenti del New Brunswick, USA (HEINRICH, 1962; FREED, 1964) compare, non molto frequente, in



Fig. 4. — Aggregati fascicolati di tinzenite con quarzo interstiziale. (Ingr. lineari 30, nicols incrociati).

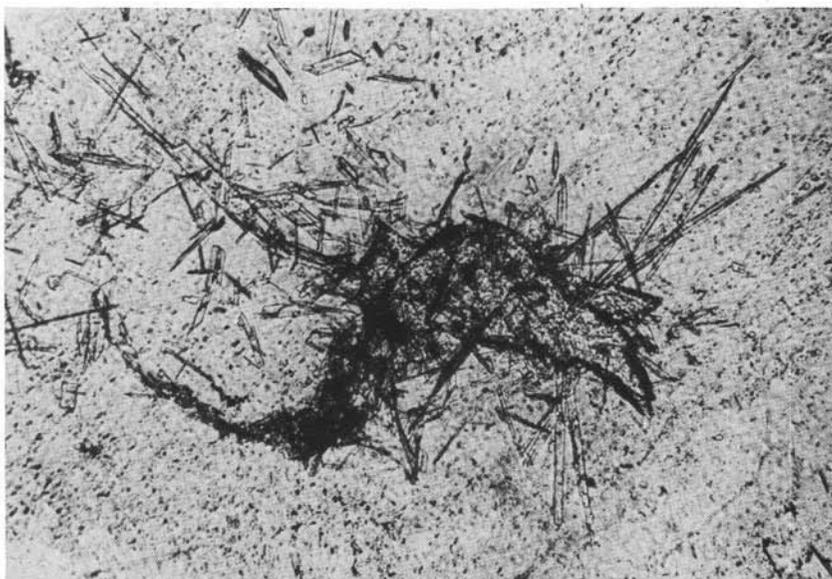


Fig. 5. — Vena di quarzo con cristalli aciculari di sursassite parzialmente inclusi in un individuo più tozzo di tinzenite. (Ingr. lineari 50, solo polarizzatore).

vene, associata a quarzo, in aggregati aciculari con fibre fino ad 1 cm, di colore ramato e lucentezza debolmente metallica (fig. 5).

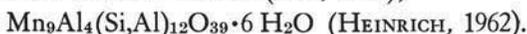
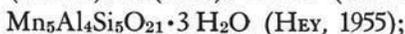
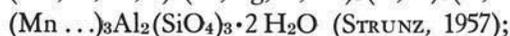
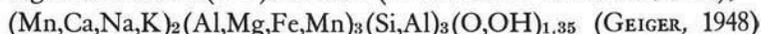
In tabelle 17 e 18 vengono riportati i dati roentgenografici, fisici e chimici del

TABELLA 15 — *Tinzenite*

d_{hkl}	I	hkl	d_{hkl}	I	hkl
8.84	d	001	2.15	mf	301, 0 $\bar{1}$ 4
6.28	d	011	2.06	f	33 $\bar{1}$
5.11	dd	101	2.02	dd	104, 12 $\bar{4}$, 2 $\bar{3}$ 1
4.55	md	$\bar{1}$ 11	2.01	md	21 $\bar{4}$, 223
3.97	d	0 $\bar{2}$ 1	1.983	dd	024, 042, 1 $\bar{4}$ 0
3.65	d	121	1.965	dd	312
3.46	mf	2 $\bar{2}$ 0	1.941	dd	331, 1 $\bar{1}$ 4
3.41	d	1 $\bar{2}$ 0	1.918	d	1 $\bar{2}$ 4, 2 $\bar{3}$ 2
3.27	m	1 $\bar{2}$ 1	1.784	dd	24 $\bar{3}$, 1 $\bar{4}$ 2
3.14	mf	022	1.731	dd	25 $\bar{1}$, 341, 41 $\bar{2}$
3.07	m	201	1.660	dd	152, 421, 430, 25 $\bar{2}$
3.00	m	2 $\bar{1}$ 0	1.631	dd	2 $\bar{4}$ 2, 243, 34 $\bar{3}$
2.97	mf	130	1.612	d	33 $\bar{4}$, 342, 1 $\bar{1}$ 5, 1 $\bar{5}$ 1
2.88	m	13 $\bar{1}$	1.595	dd	24 $\bar{4}$, 403, 431
2.81	f	031	1.586	dd	252, 3 $\bar{3}$ 1, 350, 234
2.77	d	131	1.565	dd	0 $\bar{4}$ 4, 044, 13 $\bar{5}$, 2 $\bar{2}$ 4,
2.73	d	2 $\bar{1}$ 1			4 $\bar{1}$ 1, 412
2.66	d	1 $\bar{1}$ 3	1.553	dd	2 $\bar{4}$ 2, 1 $\bar{5}$ 2
2.61	dd	1 $\bar{2}$ 2	1.486	dd	260, 26 $\bar{1}$, 304, 1 $\bar{3}$ 5,
2.54	m	202, 230			432
2.46	d	023, 0 $\bar{2}$ 3, 0 $\bar{3}$ 2, 032	1.475	dd	343, 006
2.43	d	1 $\bar{1}$ 3	1.395	d	2 $\bar{4}$ 4, 0 $\bar{2}$ 6, 116, 1 $\bar{2}$ 6,
2.39	dd	1 $\bar{3}$ 1, 222			2 $\bar{1}$ 6, 442
2.36	d	310	1.351	d	3 $\bar{2}$ 4, 3 $\bar{4}$ 3, 1 $\bar{4}$ 5, 35 $\bar{4}$,
2.31	dd	3 $\bar{0}$ 1			4 $\bar{3}$ 2
2.25	dd	2 $\bar{2}$ 2	1.331	md	2 $\bar{5}$ 3, 1 $\bar{5}$ 4, 1 $\bar{6}$ 2
2.17	d	3 $\bar{0}$ 2, 11 $\bar{4}$, 141	1.328	d	503, 531

minerale studiato che risultano in ottimo accordo con i dati riportati dagli autori sopra citati.

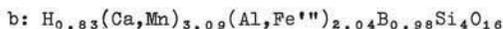
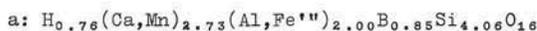
Le formule chimiche suggerite per la sursassite sono:



I risultati dell'analisi chimica per la sursassite di Gambatesa meglio si accordano con la formula proposta da HEY (1955).

TABELLA 16 — Tinzenite: dati chimici e fisici

% ossidi	calcolo degli ioni in base a 16 O				ppm tracce		
	a	b	a	b	a		
B ₂ O ₃	4.98	5.82	B	0.85	0.98	Co	24
SiO ₂	41.20	41.17	Si	4.06	4.00	Cr	79
TiO ₂	0.08	tr	Ti	—	—	Cu	28
Al ₂ O ₃	16.20	16.99	Al	1.88	1.95	Ni	17
Fe ₂ O ₃	1.60	1.21	Fe ^{III}	0.12	0.09	Pb	18
FeO	—	tr	Fe ^{II}	—	—	V	59
MnO	19.15	20.65	Mn	1.60	1.70	Y	<5
MgO	0.90	0.14	Mg	0.13	0.02	Zn	38
CaO	13.50	12.17	Ca	1.43	1.26	Zr	<5
BaO	0.06	n.d.	Ba	—	—		
Na ₂ O	0.38	0.53	Na	0.07	0.09		
K ₂ O	0.50	0.18	K	0.06	0.02		
H ₂ O+	1.15	1.28	H	0.76	0.83		
totale	99.70	100.14					



	a	b		a	b
a ₀	7.162 Å	7.095 Å	n _α	1.690±0.002	1.690
b ₀	9.103 Å	9.129 Å	n _β	1.700±0.003	1.698
c ₀	8.946 Å	8.874 Å	n _γ	1.705 "	1.706
α	91.90°	91°21'	n _γ - n _α	0.015	0.016
β	98.68°	98°16'	2V _α	84°± 2°	89°34' calc.
γ	76.97°	76°44'			
D	3.433	3.355			

a: presente lavoro; b: PENCO e SANERO (1964).

Carfolite

La carfolite della Val Graveglia (CORTESOGNO e LUCCHETTI, 1976) si presenta sotto forma di cristalli aciculari lunghi fino ad 1 cm, di colore giallo e lucentezza vetrosa, per lo più in fratture, con quarzo ± ematite, dove i cristalli sono allungati perpendicolarmente alla frattura; più raramente forma aggregati fibroso-raggiati.

In tabella 19 vengono riassunti i dati chimici e fisici di questo minerale (CORTESOGNO e LUCCHETTI, 1976) completati dai valori degli elementi in tracce.

Piemontite

Epidoto manganesefero poco abbondante in Val Graveglia, anche se relativamente diffuso, si trova generalmente in aggregati aciculari di color viola porporino associati a quarzo.

Data la scarsità di materiale a disposizione è stato possibile eseguirne soltanto l'esame roentgenografico (tab. 20) da cui sono stati calcolati i lati della cella elementare (a₀ = 8,842 Å, b₀ = 5,685 Å, c₀ = 10,214 Å, β = 115,18°) e quello ottico (n_α = 1,740 ± 0,005 gialloaranciato, n_β = 1,755 ± 0,005 viola, n_γ = 1,795 ± 0,005

TABELLA 17 — *Sursassite*

d_{hkl}	I	hkl	d_{hkl}	I	hkl
4.58	mf	002, $\bar{1}11$	2.11	d	400, 302
4.31	m	$\bar{2}01$	2.08	md	104, $\bar{3}21$
4.12	md	200	2.06	md	213, $\bar{4}12$
3.74	mf	$\bar{2}02$	1.963	d	-
3.38	d	210	1.886	d	-
2.89	f	020	1.807	d	-
2.84	ff	$\bar{1}13, \bar{3}02$	1.609	d	-
2.76	dd	021, 120	1.585	d	-
2.75	d	013, $\bar{1}21$	1.572	mf	-
2.66	mf	$\bar{2}13$	1.542	d	$\bar{4}24$
2.59	mf	121	1.518	d	-
2.46	m	212, $\bar{2}21$	1.487	d	-
2.39	m	220, 113	1.459	md	040
2.35	m	$\bar{2}04$	1.450	d	-
2.25	dd	311, 313	1.418	d	-
2.16	f	$\bar{3}04, 014$			

TABELLA 18 — *Sursassite: dati chimici e fisici*

% ossidi		calcolo degli ioni in base a 24 O		ppm tracce	
SiO ₂	34.21	Si	5.05	Co	163
TiO ₂	0.16	Ti	0.02	Cr	53
Al ₂ O ₃	22.80	Al	3.97	Cu	433
Fe ₂ O ₃	1.80	Fe	0.20	Ni	31
MnO	29.00	Mn	3.63	Pb	380
MgO	2.61	Mg	0.57	V	133
CaO	3.20	Ca	0.51	Y	<5
BaO	0.11	Ba	-	Zn	480
Na ₂ O	0.50	Na	0.14	Zr	<5
K ₂ O	0.12	K	0.02		
H ₂ O+	5.70	OH	5.62		
totale	100.21	(Mn,Ca,Mg,Fe,Na,K)_{5.07}Al_{3.97}Si_{5.04}Ti_{0.02}O_{21.20}·2.81 H₂O			

a_0	=	8.885 Å	n_α	=	1.720±0.005 incolore
b_0	=	5.827 Å	n_β	=	1.737 " ramato
c_0	=	9.827 Å	n_γ	=	1.745 " incolore-rosato
β	=	108.65°	$n_\gamma - n_\alpha$	=	0.025
D	=	3.470	$2V_\alpha$	=	84°-88°

violetto rossastro, $2V_\gamma = 60^\circ \pm 2^\circ$). I risultati sono in ottimo accordo con quelli riportati in bibliografia per epidoti manganeseferi.

TABELLA 19 — *Carfolite: dati chimici e fisici*

% ossidi		calcolo degli ioni in base a 100		ppm tracce	
SiO ₂	37.00	Si	2.09	Ba	2100
TiO ₂	0.06	Ti	—	Co	488
Al ₂ O ₃	30.19	Al	2.01	Cr	96
Fe ₂ O ₃	2.90	Fe	0.12	Cu	67
MnO	18.30	Mn	0.88	Ni	175
FeO	0.12	Fe	—	Pb	48
MgO	0.80	Mg	0.07	Y	10
CaO	0.07	Ca	—	Zn	89
Na ₂ O	0.11	Na	0.01	Zr	10
K ₂ O	0.09	X	—		
V ₂ O ₅	0.02	V	—		
Perdita al fuoco	8.67	OH	3.28		
totale	98.33				



a ₀	=	13.872 Å	n _α	=	1.623±0.002	giallo chiaro
b ₀	=	20.374 Å	n _β	=	1.637	" giallo aranciato
c ₀	=	5.126 Å	n _γ	=	1.642	" incolore
D	=	3.033	n _γ - n _α	=	0.019	
			2V _α	=	56° - 58°	
			γ _c	=	2° - 3°	

TABELLA 20 — *Piemontite*

d _{hkl}	I	hkl	d _{hkl}	I	hkl
5.02	d	101, $\bar{1}02$	2.42	dd	310, 022
3.99	m	$\bar{2}02, 200$	2.40	md	$\bar{3}13, \bar{2}21$
3.79	dd	111, $\bar{1}12$	2.32	dd	220, 301
3.49	d	$\bar{2}11$	2.29	d	$\bar{3}04, 004$
3.40	d	102, $\bar{1}03$	2.15	md	$\bar{4}01, \bar{4}03$
3.19	d	$\bar{2}03, 201$	2.12	md	$\bar{2}23$
2.91	f	$\bar{3}01, \bar{3}02$	2.08	dd	023
2.84	mf	020	1.995	dd	400
2.80	dd	211	1.882	d	$\bar{2}24$
2.70	d	013, 021	1.632	md	$\bar{4}24$
2.66	m	$\bar{1}21, 120$	1.590	d	$\bar{3}31, \bar{4}06$
2.59	m	$\bar{3}11, \bar{3}12$	1.541	dd	412, $\bar{3}33$
2.52	md	202, 103, $\bar{1}04,$	1.467	dd	304, 224
2.46	d	121, $\bar{1}22$			

Tefroite

La tefroite (Mn₂SiO₄), minerale appartenente al gruppo della olivina, nei giacimenti della Val Graveglia è piuttosto raro, in vene associato a bementite, parset-

tensite, rodocrosite, rodonite e sussexite. Si presenta in cristalli prismatici, tozzi, di dimensioni anche di 5-6 millimetri, colore oliva bruno e lucentezza vitrea.

In base ai risultati dell'esame roentgenografico (tab. 21) sono state calcolate le costanti reticolari che sono risultate: $a_0 = 4,896 \text{ \AA}$, $b_0 = 10,594 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,251 \text{ \AA}$.

Sul diagramma binario fayalite-tefroite (WINCHELL e WINCHELL, 1964) i dati ottici della tefroite della Val Graveglia ($n_\alpha = 1,770 \pm 0,005$, $n_\gamma = 1,800 \pm 0,005$, $n_\gamma - n_\alpha = 0,030$, $2V_\alpha = 72^\circ \pm 2^\circ$) corrispondono con buona approssimazione a quelli del termine puro.

TABELLA 21 — *Tefroite*

d_{hkl}	I	hkl	d_{hkl}	I	hkl
5.25	dd	020	2.23	d	211
4.03	d	021	1.812	mf	222
3.60	dd	111	1.798	md	240
3.58	dd	120	1.729	d	241
3.11	dd	002	1.698	d	061
2.86	f	130	1.686	d	133
2.69	md	022	1.651	dd	152
2.64	d	-	1.638	dd	043
2.60	mf	131	1.563	ff	004
2.56	f	112	1.538	md	062
2.45	d	200	1.446	d	170, 233
2.39	d	210	1.372	d	261
2.36	d	122	1.319	md	-
2.33	d	140			

Neotocite

La neotocite è già stata segnalata per i giacimenti di manganese della Val Graveglia da CORTESOGNO e LUCCHETTI (1976) e da CLARK et al. (1978). Questi ultimi hanno proposto che con il termine neotocite sia definito un gruppo di silicati di manganese debolmente cristallini aventi approssimativamente formula: $(Mn, Fe)SiO_3 \cdot H_2O$ con $Mn > Fe$ e con limitate sostituzioni di MgO , Al_2O_3 e CO_2 .

La neotocite dei giacimenti della Val Graveglia abbastanza frequentemente si trova in vene come ammassi ad aspetto bruno-resinoso ed è intimamente concresciuta con quarzo e Ca-kutnahorite (fig. 6). Presenta frattura concoide ed all'esame roentgenografico da solo pochi effetti di interferenza assai diffusi di cui uno molto largo con massimi a circa 3,46, 2,80, 2,67 \AA , uno slargato a circa 2,14 \AA , uno debolissimo a 1,39 \AA ed uno debole e sfumato attorno a 1,29 \AA .

In sezione sottile si presenta perfettamente isotropa, a colorazione giallo-brillante piuttosto intensa.

In tabella 22 vengono riportati i risultati dell'analisi chimica e per confronto



Fig. 6. — Neotocite (grigio chiara) in parte inclusa, in parte avvolgente cristalli euedrali di quarzo ed attraversata da aggregati fibrosi di Ca-kutnahorite (grigio scuri). (Ingr. lineari 30, solo polarizzatore).

TABELLA 22 — *Neotocite: dati chimici*

% ossidi			calcolo degli ioni in		ppm tracce
	a	b	base a 4 0		
SiO ₂	33.08	39.8	Si	0.82	Co 338
TiO ₂	0.10	nd	Ti	-	Cr 90
Al ₂ O ₃	0.20	1.5	Al	-	Cu 100
Mn ₂ O ₃	3.56	5.1	Mn ^{III}	0.07	Ni 30
MnO (44.28)	42.68	33.7	Mn ^{II}	0.89	Pb 95
Fe ₂ O ₃	0.41	<0.1	Fe	0.01	V 80
CaO	2.71	0.2	Ca	0.07	Y 5
MgO	0.65	1.3	Mg	0.02	Zn 120
BaO	0.21	nd	Ba	-	Zr 45
Na ₂ O	0.08	<0.1	Na	-	
K ₂ O	0.18	<0.1	K	-	
B ₂ O ₃	0.08	nd	B	-	
CO ₂	5.01	7.4	C	0.17	
H ₂ O+	11.05	10.4	OH	1.82	
totale	100.00	99.40			

$$D = 2.540$$

a: presente lavoro; b: CLARK et al. (1978).

quelli ottenuti da CLARK et al. (1978) per campioni provenienti dalla miniera di Gambatesa. Il materiale da noi esaminato presenta sensibili variazioni nei tenori in SiO₂, CaO e MnO.

Rodocrosite

La rodocrosite è il carbonato più abbondante e diffuso nei giacimenti della Val Graveglia. Si presenta più frequentemente in aggregati finemente cristallini di

TABELLA 23 — *Rodocrosite*

d_{hkl}	I	hkl	d_{hkl}	I	hkl
3.70	m	01 $\bar{1}$ 2	1.545	d	21 $\bar{3}$ 1
2.88	ff'	10 $\bar{1}$ 4	1.541	d	12 $\bar{3}$ 2
2.41	m	11 $\bar{2}$ 0	1.464	d	21 $\bar{3}$ 4
2.19	m	11 $\bar{2}$ 3	1.388	d	03 $\bar{3}$ 0
2.01	m	20 $\bar{2}$ 2	1.258	dd	02 $\bar{2}$ 10
1.844	d	02 $\bar{2}$ 4	1.218	dd	12 $\bar{3}$ 8
1.780	m	01 $\bar{1}$ 8	1.155	dd	11 $\bar{2}$ 12

TABELLA 24 — *Rodocrosite: dati chimici e fisici*

% ossidi		calcolo degli ioni in base a 6 O		ppm tracce	
SiO ₂	0.42	Si	0.01	Co	58
CaO	8.89	Ca	0.34	Cr	143
MgO	0.10	Mg	-	Cu	31
MnO	48.17	Mn	1.48	Ni	15
BaO	0.19	Ba	-	Pb	25
Fe ₂ O ₃	0.08	Fe	-	V	41
Na ₂ O	0.16	Na	-	Y	<5
K ₂ O	0.04	K	-	Zn	26
CO ₂	41.12	C	2.03	Zr	<5
B ₂ O ₃	0.78	B	0.05		
totale	99.95				

(Mn,Ca)_{0.91}CO₃

a_0	=	4.798 Å	n_{ω}	=	1.780 \pm 0.005
c_0	=	15.769 Å	n_g'	=	1.690 "
D	=	3.507			

color rosa, talvolta con zonature concentriche, od anche in masse spatiche; più raramente si può trovare in piccoli cristalli romboedrici.

Il materiale esaminato proviene da aggregati compatti ad aspetto saccaroide, associati in vene con abbondante parsettsite.

In tabella 23 riportiamo i risultati dell'esame roentgenografico ed in tabella 24 quelli chimici e fisici. Il contenuto piuttosto elevato di CaCO₃, corrispondente a circa 16 moli %, è in ottimo accordo con i valori di n_{ω} , il peso specifico e gli spazi interplanari dedotti dai RX (KRIEGER, 1930).

Ca-Kutnahorite

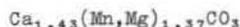
La kutnahorite è stata definita un termine manganesifero del gruppo della dolomite (BUKOWSKY, 1901; FRONDEL e BAUER, 1955), avente approssimativamente formula Ca(Mn,Mg,Fe)(CO₃)₂.

TABELLA 25 — *Ca-kutnahorite*

$d_{hk\bar{l}}$	I	$hk\bar{l}$	$d_{hk\bar{l}}$	I	$hk\bar{l}$
3.79	m	01 $\bar{1}$ 2	1.487	dd	20 $\bar{2}$ 8
2.98	ff	10 $\bar{1}$ 4	1.480	dd	11 $\bar{2}$ 9
2.78	dd	0006	1.452	d	12 $\bar{3}$ 5
2.58	dd	01 $\bar{1}$ 5	1.420	d	30 $\bar{3}$ 0
2.46	md	11 $\bar{2}$ 0	1.386	dd	000 <u>12</u>
2.25	m	11 $\bar{2}$ 3	1.315	d	02 <u>2</u> 10
2.06	m	20 $\bar{2}$ 2	1.273	dd	12 $\bar{3}$ 8
1.893	d	02 <u>2</u> 4	1.230	d	20 <u>2</u> 11
1.867	md	01 $\bar{1}$ 8	1.213	d	22 <u>4</u> 0
1.840	m	11 <u>2</u> 6	1.144	md	21 <u>3</u> 10
1.604	d	21 <u>3</u> 1	1.140	m	
1.580	md	12 <u>3</u> 2	1.156	md	31 <u>4</u> 2
1.502	d	21 <u>3</u> 4			

TABELLA 26 — *Ca-kutnahorite: dati chimici e fisici*

% ossidi	calcolo degli ioni in base a 6 O		ppm tracce		
SiO ₂	0.12	Si	-	Co	223
Al ₂ O ₃	0.08	Al	-	Cr	154
CaO	40.21	Ca	1.43	Cu	54
MnO	13.00	Mn	0.36	Ni	108
MgO	0.30	Mg	0.01	Pb	30
BaO	0.21	Ba	-	V	323
Na ₂ O	0.06	Na	-	Y	10
K ₂ O	0.06	K	-	Zn	56
CO ₂	45.28	C	2.05	Zr	5
Fe ₂ O ₃	0.10	Fe	-		
B ₂ O ₃	0.80	B	0.04		
totale	100.22				



$$n_g = n.d.$$

$$n_\omega = 1.684 \pm 0.002$$

$$D = 2.842$$

$$a_o = 4.886 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$c_o = 16.644 \overset{\circ}{\text{A}}$$

Un termine ricco in calcio è stato segnalato nei giacimenti di Langbau, Svezia (GABRIELSON e SUNDIUS, 1965) e definito come «Ca-rich kutnahorite» sulla base delle estinzioni sistematiche di gruppo spaziale che consentono di attribuire a tale minerale la struttura della dolomite.

Un carbonato con caratteristiche analoghe è stato riscontrato nei giacimenti della Val Graveglia. Si presenta in individui di color bianco o debolmente rosato, lucentezza sericea, abito da prismatico a fibroso e dimensioni da 1 a 3 millimetri, spesso riuniti a costituire forme fascicolare solitamente poggianti su rodonite o rodocrosite in cavità beanti.

Nelle tabelle 25 e 26 ne vengono riportati i risultati degli esami roentgenografici, fisici e chimici.

L'attribuzione di tale minerale a Ca-kutnahorite anzichè a mangano-calcite è permessa dalla presenza del riflesso (01 $\bar{1}$ 5) che nel gruppo spaziale R $\bar{3}c$ della calcite è estinto.

Sussexite

La sussexite, un idroborato con formula $MnBO_2(OH)$ (Kosrov, 1968), è stato rinvenuto in quantità limitate in individui fibrosi di color viola chiaro e lucentezza sericea, che tendono ad aggregarsi in strutture raggiate.

Questo minerale, rinvenuto per la prima volta nel Sussex, New Jersey (BRUSH, 1868), costituisce, secondo SCHALLER (1942), una serie isomorfa con la szaibelyite, $MgBO_2(OH)$. L'autore citato pone in relazione la composizione chimica di termini contenenti al massimo un 80 % di $MnBO_2(OH)$ con i rispettivi indici di rifrazione e pesi specifici ed estrapola tali valori per un termine puro di sussexite.

L'analisi chimica (tab. 28) del minerale da noi studiato rivela trattarsi di un termine quasi puro, dato il trascurabile tenore in MgO. I valori degli indici di rifrazione, plottati sul diagramma di SCHALLER (1942), confermano un contenuto in Mn superiore a 90 moli %.

In figura 7 la composizione chimica è messa in relazione con le costanti reticolari e la densità del minerale della Val Graveglia e di vari termini della serie sussexite-szaibelyite tratti dalla letteratura (TAKEUCHI, 1957; EPPRECHT et al., 1959).

Mentre è evidente come all'aumentare del contenuto in manganese aumentino anche i valori dei parametri a_0 e b_0 , il parametro c_0 non sembra influenzato dalla variazione della composizione chimica. I valori dei lati di cella e la densità della sussexite della Val Graveglia pertanto sono in accordo con i dati chimici indicando un elevato tenore in manganese.

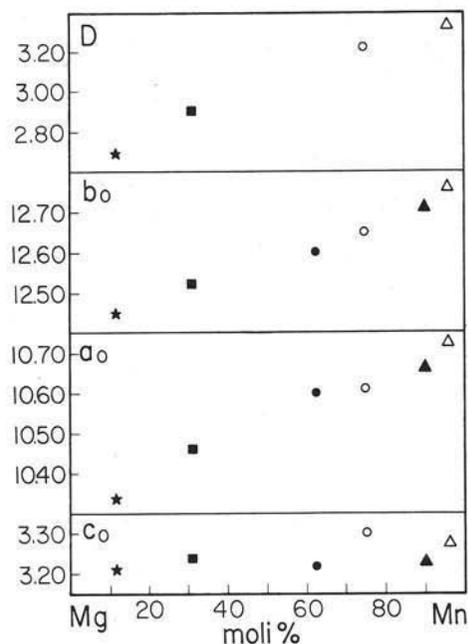


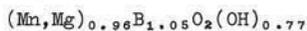
Fig. 7. — Diagramma di variazione in funzione della composizione chimica nella serie sussexite-szaibelyite dei lati di cella e della densità. ○ Sussexite (TAKEUCHI, 1957), ★ Szabelyite (TAKEUCHI, 1957), ■ Magnesiosussexite (TAKEUCHI, 1957), ▲ Sussexite (GONZEN in EPPRECHT et al., 1959), ● Sussexite (?-FRANKLIN in EPPRECHT et al., 1959), △ Sussexite (Val Graveglia).

TABELLA 27 — *Sussexite*

d_{hkl}	I	hkl	d_{hkl}	I	hkl
6.44	ff	020	2.09	dd	510,331
5.37	d	200	2.06	dd	411,440
3.98	md	130	2.04	d	520
3.45	md	310	1.988	d	260
3.35	mf	230	1.838	dd	-
3.13	md	320	1.797	dd	170,501
2.92	dd	021	1.750	dd	351
2.78	m	-	1.707	dd	-
2.75	m	240,330	1.657	dd	460
2.70	m	400	1.643	d	550
2.64	m	410	1.624	dd	370
2.50	f	150	1.576	dd	080
2.42	m	301	1.554	dd	640
2.34	d	-	1.522	dd	222
2.27	md	430,250,041	1.464	d	380
2.14	m	060			

TABELLA 28 — *Sussexite: dati chimici e fisici*

% ossidi	calcolo degli ioni in base a 3 O		ppm tracce		
MnO	57.93	Mn	0.94	Co	199
MgO	0.70	Mg	0.02	Cr	65
CaO	0.26	Ca	-	Cu	28
BaO	0.20	Ba	-	Ni	18
B ₂ O ₃	31.69	B	1.05	Pb	19
SiO ₂	0.86	Si	0.02	V	82
TiO ₂	0.01	Ti	-	Y	5
Al ₂ O ₃	0.80	Al	0.02	Zn	60
Fe ₂ O ₃	0.31	Fe	-	Zr	<5
Na ₂ O	0.06	Na	-		
K ₂ O	0.04	K	-		
P ₂ O ₅	0.02	P	-		
H ₂ O+	6.00	OH	0.77		
totale	98.88				



a_0	=	10.724 $\overset{\circ}{\text{A}}$
b_0	=	12.734 $\overset{\circ}{\text{A}}$
c_0	=	3.275 $\overset{\circ}{\text{A}}$
D	=	3.328

n_α	=	1.662 ± 0.002
n_β	=	n.d.
n_γ	=	1.740 ± 0.005
$n_\gamma - n_\alpha$	=	0.078
$2V_\alpha$	=	13° ± 2°

Sarkinite

La sarkinite, arseniato basico di manganese con formula $Mn_2AsO_4(OH)$, compare raramente in vene associata a rodonite, bementite, parsettsenite e rancieite, sotto forma di individui prismatici, lunghi fino a 6-7 millimetri, con colorazione variabile da rosato ad arancio e giallo e lucentezza vitrea (fig. 8).

TABELLA 29 — *Sarkinite*

d_{hkl}	I	hkl	d_{hkl}	I	hkl
3.49	m	122	1.925	d	$\bar{5}43$
3.29	mf	202	1.864	md	$\bar{4}25$
3.19	f	$\bar{1}41$	1.819	m	314
3.05	f	$\bar{4}02$	1.807	dd	115
2.96	d	240	1.765	md	324
2.91	m	023	1.675	d	215, 720, $\bar{1}81, 602$
2.89	mf	$\bar{4}21$	1.647	d	$\bar{6}25$
2.78	d	042	1.641	md	$\bar{6}44, 225$
2.72	d	$\bar{2}42$	1.630	d	280, $\bar{7}24$
2.65	m	$\bar{3}41$	1.594	d	164, $\bar{7}41, \bar{8}02, \bar{2}82$
2.55	md	$\bar{2}04$	1.579	d	$\bar{3}81, \bar{7}43$
2.47	d	421	1.558	d	$\bar{5}26$
2.42	dd	004	1.537	md	651, $\bar{8}23$
2.37	d	223, $\bar{1}24$	1.523	d	$\bar{8}04, \bar{6}06$
2.30	md	$\bar{3}24$	1.514	d	354, $\bar{2}65, \bar{7}83, 381$
2.27	d	520, $\bar{4}42, \bar{3}43$	1.512	d	$\bar{6}63, 800, 282, 543$
2.20	m	061, 143	1.492	dd	126, $\bar{4}46$
2.12	md	124, $\bar{2}61, \bar{6}02$	1.485	d	$\bar{4}82$
2.03	d	204	1.482	d	444, 480
2.02	md	261	1.472	md	562, 623, $\bar{4}65, 065$
2.01	d	$\bar{6}21, 600$	1.445	m	722, 206, 524

In tabelle 29 e 30 ne vengono riportati i caratteri roentgenografici, fisici e chimici. La determinazione dell' H_2O è stata eseguita a $600^\circ C$. L'indicizzazione del diffrattogramma è stata eseguita per confronto con i fattori di struttura riportati da DAL NEGRO et al. (1974).

Nuovo silicato di manganese

Nel corso dell'esame dei minerali presenti nei giacimenti della Val Graveglia è stato osservato un minerale le cui caratteristiche fisiche e chimiche non trovano corrispondenza con quelle delle specie mineralogiche fino ad oggi riportate in bibliografia (4).

(4) I dati relativi a questo nuovo minerale sono stati inviati ad A. KATO, chairman della Commissione New Minerals dell'IMA per il suo riconoscimento. A seguito della corrispondenza

TABELLA 30 — *Sarkinite: dati chimici e fisici*

% ossidi		calcolo degli ioni in base a 5 O	
As ₂ O ₅	42.75	As	1.00
SiO ₂	0.27	Si	0.01
V ₂ O ₅	0.25	V	—
MnO	51.90	Mn	1.98
CaO	0.26	Ca	—
MgO	0.09	Mg	—
H ₂ O+	3.13	OH	0.94
totale	98.65		



a ₀	=	12.775 Å	n _{a'}	=	1.780 ± 0.005
b ₀	=	13.595 Å	n _{γ'}	=	1.790 ± 0.005
c ₀	=	10.212 Å	n _{γ'} - n _{a'}	=	0.010
β	=	108.87°	2V _a	=	84° ± 3°

TABELLA 31 — *Nuovo silicato di manganese*

d _{hkl}	I	hkl	d _{hkl}	I	hkl
7.90	md	001	2.23	d	042, 214
7.44	md	110	2.20	m	341,
6.58	d	111	2.13	d	340
3.74	d	021	2.09	md	342, 124
3.06	f	131, 221	2.06	d	311
3.01	m	321	2.02	ddd	430, 433
2.98	m	231	1.847	d	503, 532, 421
2.83	f	213	1.777	d	514
2.70	f	220, 112	1.734	d	520, 312
2.65	md	303	1.682	mf	450
2.62	m	232	1.678	m	433
2.43	md	013	1.651	d	534, 425
2.37	md	411	1.490	d	316, 206, 643, 254, 535
2.31	dd	113	1.433	m	630, 105, 605
2.27	d	221			

Tale minerale, presente in vene di ridottissimo spessore (1-2 mm) ed in quantità assai ridotta, associato a quarzo, baritina con bementite e parsettsite alla salbanda, è stato rinvenuto sia nelle mineralizzazioni del giacimento di Gambatesa che di Molinello. I cristalli, di color arancio vivo e lucentezza resinosa sulle facce

intercorsa, Kato ha fatto alcune considerazioni riguardanti due dei minerali studiati in questo lavoro: bementite e parsettsite. Relativamente al primo ci segnala che, secondo recenti studi eseguiti in Giappone su una bementite di Franklin Furnace, New Jersey, tale minerale, estremamente raro, apparterebbe al sistema rombico. Suggestisce che il minerale fino ad oggi chiamato bementite possa essere caryophyllite. Fa presente inoltre, relativamente alla parsettsite, che recenti studi di Threadgold (comunicazione privata) sulla parsettsite della Valle dell'Err, indicherebbero che tale minerale non è un termine manganesefero della serie dello stilpnomelano, ma sia da identificarsi con la garyophyllite.

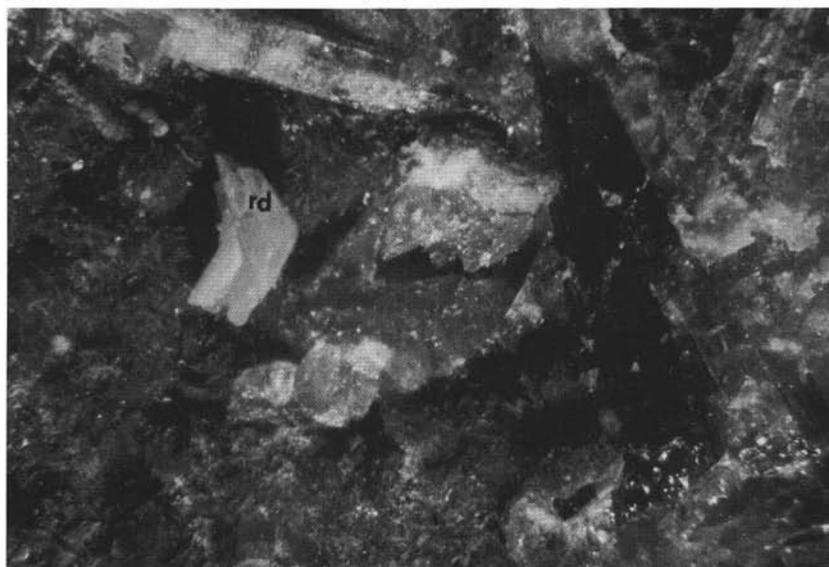


Fig. 8. — Associazione a sarkinite (individui prismatici), rodonite (*rd*) e bementite (in rosette di individui lamellari). (Ingr. lineari 15).



Fig. 9. — Vena a quarzo, parsettsite (*p*), baritina (*b*) ed aggregati di cristalli del nuovo minerale di Mn (*). La tinta di quest'ultimo, molto scura nella foto, presenta in realtà una forte tonalità aranciata. In basso a destra salbanda con braunite (*br*) granoblastica, quarzo interstiziale e bementite di sostituzione (orli grigi attorno alla braunite). (Ingr. lineari 30, solo polarizzatore).

e grassa sulle fratture, hanno abito tabulare, dimensioni ridottissime e sono associati in aggregati compatti (fig. 9).

In sezione sottile presenta pleocroismo intenso e forte dispersione. Le sezioni $\beta\gamma$ a bassa potenza birifrangente hanno colori di interferenza anomali. Il minerale presenta inoltre una facile sfaldatura secondo due piani pressochè ortogonali: su tali piani di sfaldatura si determinano bassi angoli di estinzione con valori massimi attorno a $10-15^\circ$ per le diverse orientazioni. È fortemente zonato e spesso si presenta geminato.

In tabella 31 vengono riportati i valori delle distanze interplanari ottenute da un diffrattogramma di polveri su carta. Per la determinazione delle costanti reticolari i cristalli sono stati esaminati al diffrattometro automatico dell'Istituto di Mineralogia di Pavia. I valori ottenuti, che consentono di

TABELLA 32 — Nuovo silicato di manganese: dati chimici e fisici

% ossidi		
SiO ₂	39.33	$a_0 = 9.741 \pm 0.005 \text{ \AA}$
Al ₂ O ₃	ass.	$b_0 = 9.974 \pm 0.007 \text{ \AA}$
MnO	37.24	$c_0 = 9.108 \pm 0.005 \text{ \AA}$
Mn ₂ O ₃	6.44	$\alpha = 92.70 \pm 0.04^\circ$
FeO	0.32	$\beta = 117.11 \pm 0.04^\circ$
CaO	0.25	$\gamma = 105.30 \pm 0.04^\circ$
MgO	ass.	$V_0 = 745.1 \text{ \AA}^3$
V ₂ O ₅	6.60	$D = 3.47$
As ₂ O ₅	0.29	
Na ₂ O	4.53	
K ₂ O	ass.	
H ₂ O	5.00	
totale		100.00
n_α	$= 1.720 \pm 0.005$	arancio intenso
n_β	$= 1.740 - 1.745$	giallo citrino
n_γ	$= 1.745 - 1.750$	giallo arancio
$n_\gamma - n_\alpha$	$= 0.025 - 0.030$	
$2V_\alpha$	$= 40^\circ - 48^\circ$	

attribuire il minerale al sistema triclino, sono riportati in tabella 32 assieme ai risultati dell'esame ottico e a dati chimici preliminari ottenuti da R. RINALDI dell'Istituto di Mineralogia e Petrologia di Modena mediante microsonda elettronica con un apparecchio ARL-SEMQ (corrente di fascio 15 Kv, 0,15 μ A, dimensioni della macchia $\sim 6 \mu$ m, riduzione dati con il metodo Bence-Albee). I risultati rappresentano la media di determinazioni eseguite su più punti delle zone a diversa colorazione.

Un lavoro attualmente in preparazione in collaborazione con R. RINALDI è volto, in particolare, ad un più approfondito studio delle zonature di questo minerale.

L'H₂O è stata determinata mediante microanalisi TG e DTG eseguite presso l'Istituto di Mineralogia di Bologna. La determinazione è stata fatta in atmosfera di azoto, onde evitare l'effetto di ossidazione verificatosi nella prova eseguita in aria.

L'andamento delle curve evidenzia due effetti attorno a 760° e 970° C connessi, con ogni probabilità, a fenomeni di deossidrilazione.

L'analisi chimica è stata portata a 100 attribuendo due diverse valenze al manganese.

Ulteriori ricerche sia chimiche che strutturali, attualmente in corso su questo minerale, potranno condurre ad una sua migliore caratterizzazione.

§ 4. Considerazioni sulla genesi delle mineralizzazioni

In accordo con DE NEGRI e RIVALENTI (1971) si possono distinguere due momenti fondamentali durante i quali si è sviluppato l'attuale assetto delle mineralizzazioni manganesifere dei complessi ofiolitici appenninici:

- A) deposizione delle mineralizzazioni singenetica alla sedimentazione dei diaspri: mineralizzazioni listate e parte delle mineralizzazioni banchiformi o lenticolari;
- B) ricristallizzazione e mobilitazione in condizioni metamorfiche di bassa temperatura: mineralizzazioni banchiformi o lenticolari di zone ripiegate; mineralizzazioni di frattura.

Genesi sedimentaria delle mineralizzazioni

La maggior parte degli autori riconosce l'origine prima del manganese in processi di lisciviazione operati sui materiali ofiolitici (SHATSKIJ, 1954; CONTI, 1958, 1963; DE BENEDETTI, 1965; FRANZINI et al., 1968; BORCHERT, 1970; DE NEGRI e RIVALENTI, 1971; BONATTI et al., 1976). Tali processi, a seconda dei diversi autori, possono essere attribuiti all'azione di soluzioni idrotermali entro i materiali vulcanici oppure a fenomeni di alterazione superficiale a contatto dell'acqua marina. Sembra molto verosimile che entrambi i processi abbiano giocato un ruolo importante senza che una netta discriminazione sia possibile.

A favore dell'importanza dei fenomeni di idrotermalismo si può ricordare soprattutto la generale spilitizzazione di tutti i materiali effusivi; d'altronde la pressochè completa trasformazione in aggregati cloritici di molti degli originari materiali vetrosi, sia entro lave ed ialoclastiti, che entro breccie sedimentarie, implica importanti variazioni rispetto al chimismo basaltico primario.

Tali variazioni di chimismo sono per la maggior parte attribuibili a processi alterativi, analoghi alla palagonitizzazione, che avrebbero trasformato gli originari vetri in prodotti montmorillonitici successivamente ricristallizzati come cloriti durante il metamorfismo orogenico.

La grande diffusione che nell'Appennino settentrionale hanno i materiali ofiolitici clastici, rappresentati soprattutto dalle breccie sedimentarie giurassiche, evidenzia l'importanza che possono aver rivestito processi di interazione tra acqua marina e materiali ofiolitici.

In realtà una distinzione tra fenomeni idrotermali e di alterazione superficiale

sembra in questo caso poco realizzabile; esistono infatti molte evidenze che l'acqua marina entro i pori dei materiali sciolti, breccie sedimentarie e non, dovesse raggiungere condizioni idrotermali già a profondità assai modeste a causa di gradienti di temperatura particolarmente elevati.

Poichè in processi di questo tipo Si, Fe, Mn, accanto a quantità subordinate di altri elementi (BONATTI et al., 1972), sono tra i principali costituenti portati contemporaneamente in soluzione, esiste il problema della netta separazione e concentrazione del manganese, soprattutto nei confronti del ferro.

DE NEGRI e RIVALENTI (1971) discutendo le condizioni chimico-fisiche della deposizione in termini di pH ed Eh giungono ad un modello complesso e non del tutto soddisfacente per spiegare le ritmiche alternanze di manganese e sedimento ricco in ematite.

BONATTI (1975) e BONATTI et al. (1976), basandosi sull'asserita assenza di sedimenti ricchi in ferro, ipotizzano una separazione di quest'ultimo dalle soluzioni idrotermali come solfuro all'interno della crosta oceanica.

In realtà, come precedentemente ricordato, nelle sequenze ofiolitiche dell'Appennino le mineralizzazioni a manganese sono intercalate a livelli ricchi in ematite; il rapporto tra lo spessore complessivo dei livelli a manganese e quello delle intercalazioni siliceo-ematitiche risulta quasi sempre anche di parecchie volte a favore delle seconde. Inoltre le zone mineralizzate costituiscono porzioni arealmente estremamente ridotte e nella maggior parte degli affioramenti il manganese contenuto nei livelli di « diaspro rosso » è ridotto a patine trascurabili. Ad una valutazione, sia pur forzatamente molto approssimativa, che tenga conto, da una parte delle concentrazioni del manganese nelle mineralizzazioni primarie (MnO fino ad un massimo del 65 %, ma generalmente molto minore) e del ferro nei livelli intercalati ($2 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 12 \%$), e dall'altra dei rispettivi volumi, sembra assai verosimile che, anche trascurando il contenuto in ferro dei livelli sovrastanti, il rapporto Fe/Mn globalmente depositati non fosse molto lontano da quello ($\sim 50 : 1$) che si può mediamente valutare per i materiali ofiolitici di partenza.

Risulta quindi evidente che, tenendo presente le strutture sedimentarie, il meccanismo principale della separazione tra Fe e Mn vada piuttosto ricercato nel diverso comportamento geochimico di questi due elementi durante un processo di risedimentazione caratterizzato da trasporto laterale da parte di correnti di tipo torbido.

Le strutture mostrano con chiarezza che il manganese si è depositato alla base dello strato assieme a gusci di radiolari più o meno rimaneggiati, mentre il ferro è intimamente legato ad un sedimento costituito prevalentemente da quarzo microcristallino e da rari gusci di radiolari prevalentemente frammentati.

Questa deposizione frazionata del manganese, in materiali a granulometria fine e relativamente omogenea, può essere resa possibile da differenze di peso specifico; tuttavia i minerali di manganese e quelli di ferro che si riscontrano in sedimenti non metamorfosati sono costituiti da idrossidi a bassa cristallinità, aventi un

peso specifico pressochè equivalente. È quindi evidente che alla base della separazione dei due elementi stia un diverso comportamento nei confronti del materiale siliceo sinsedimentato.

Poichè è stato dimostrato un comportamento fortemente differenziato tra manganese e ferro in presenza di sostanze organiche (KROM e SHOLKOVITZ, 1978), sembra molto verosimile che queste, provenienti soprattutto dai radiolari, abbiano potuto fissare il ferro alla silice colloidale, a sua volta in massima parte derivata dalla distruzione dei gusci dei radiolari stessi (FRANZINI et al., 1968; THURSTON, 1972), ma forse in parte anche direttamente dalle soluzioni idrotermali, permettendo così al manganese di sedimentare in concentrazioni molto elevate ⁽⁵⁾.

Ricristallizzazione e mobilizzazione tettonico-metamorfica

Le paragenesi delle mineralizzazioni manganesifere sono il risultato della completa ricristallizzazione metamorfica operata durante i processi orogenici (CORTE-SOGNO e VENTURELLI, 1978) sulle originarie associazioni mineralogiche.

La natura primaria delle mineralizzazioni può soltanto essere arguita per analogia con materiali variamente diagenetici come ad esempio mineralizzazioni in sedimenti marini recenti (BONATTI, 1975), mineralizzazioni manganesifere di vari flysch terziari, etc.. In questi il manganese si trova sotto forma di ossidi ed idrossidi a bassa cristallinità; questi mostrano una tendenza, col progredire della diagenesi, a trasformarsi in minerali come psilomelano, todorokite, pirolusite, hausmannite, manganite e talvolta braunite (BONI e DI NOCERA, 1977).

I caratteri giacitureali delle mineralizzazioni sono stati largamente influenzati dagli stress tettonici che hanno accompagnato la ricristallizzazione metamorfica; lo sviluppo di pieghe a piccolo raggio di curvatura con notevole ispessimento delle zone di cerniera ed i conseguenti gradienti di pressione, hanno infatti provocato importanti fenomeni di mobilizzazione.

Questa si è in parte verificata secondo meccanismi di scorrimento plastico legati soprattutto alla ricristallizzazione della braunite, ma in parte, per stress eccedenti la possibilità di deformazione plastica, mediante formazione di vene e fratture e riempimento degli interspazi da parte di materiali mobilizzati in presenza di fluidi ad elevate pressioni e verosimilmente in condizioni di sovrasaturazione.

La non comune abbondanza di specie minerali che si riscontra nei giacimenti

(5) Si può ricordare a questo proposito che i processi di dissoluzione più o meno avanzata che si osservano sui gusci di radiolari e da cui sembra aver avuto origine parte della silice, si sono verificati durante le fasi di deposizione e risedimentazione degli stessi. Ulteriori fenomeni di distruzione delle strutture dei gusci successivamente alle prime fasi di diagenesi sembrano invece, almeno nei livelli ricchi in ematite, pressochè inesistenti ove si escludano le zone più fratturate. Questo fatto non deve affatto stupire nonostante la presenza di deformazioni e ricristallizzazioni metamorfiche se si osserva che: 1°) i gusci di radiolari sono ben conservati in livelli sedimentari intercalati a breccie ofiolitiche interessati da metamorfismo giurassico prevalentemente termico con blastesi di attinolite, clorite, albite, epidoto (ABBATE, 1969; CORTESOGNO et al., 1975); 2°) gusci di radiolari sono ancora riconoscibili in livelli entro quarzoscisti che hanno subito deformazioni e ricristallizzazioni polifasiche da alta pressione a scisti verdi in ambiente alpino (CHIESA et al., 1976).

della Val Graveglia è dovuta in prima istanza alle brusche variazioni di composizione tra diaspro e mineralizzazione che hanno permesso, durante il processo metamorfico, il mantenimento di forti gradienti di chimismo e la conseguente formazione di differenti e localizzati equilibri paragenetici. Ulteriori condizioni di equilibri paragenetici limitati a « zone » molto circoscritte sono dovuti all'azione delle soluzioni; queste, soprattutto entro le vene, hanno potuto influire energicamente sugli equilibri chimici anche operando concentrazioni di elementi originariamente dispersi.

Più che il risultato di una riequilibratura sotto determinate condizioni di pressione e temperatura, le associazioni paragenetiche descritte vanno quindi considerate come l'espressione di equilibri fisico-chimici spazialmente localizzati e suscettibili di variare anche bruscamente.

Nelle mineralizzazioni in cui l'attività dei fluidi e della silice risultano, almeno in confronto alla concentrazione del manganese, relativamente modeste, la braunite rappresenta la fase stabile anche in coesistenza con quarzo e/o rodocrosite. Accanto a questi minerali si ha modesto sviluppo di parsettsite (ad esempio nei gusci di radiolari, forse anche in relazione alla trasformazione del calcedonio in quarzo) o bementite (principalmente alla salbanda).

La presenza di piccole quantità di ossidi quali manganite e rancieite associati a braunite massiccia od a rodocrosite potrebbe verosimilmente essere dovuta a rapporti non stechiometrici Mn/Si.

Nelle vene, in presenza di una più elevata attività dei fluidi (particolarmente H_2O , CO_2 , B_2O_3), la braunite scompare come fase stabile, mentre, in funzione delle concentrazioni operate dalle soluzioni, compaiono tra i minerali di manganese silicati idrati, carbonati, borati, arseniati ed anche fasi contenenti apprezzabili percentuali di vanadio.

Sul diagramma di figura 10, dove sono riportate le composizioni dei principali minerali di manganese riscontrati, si possono osservare i due trends evolutivi delle paragenesi delle mineralizzazioni. Il primo, che a partire dalla braunite si sviluppa verso il vertice SiO_2 , corrisponde all'evoluzione delle paragenesi nelle mineralizzazioni massicce, listate, banchiformi o lenticolari, ed esprime sostanzialmente il progredire delle reazioni tra mineralizzazione a manganese e roccia silicea incassante. In queste mineralizzazioni braunite, bementite, parsettsite e rodonite, oltre eventualmente a rodocrosite, costituiscono i componenti di gran lunga prevalenti, mentre altre fasi possono comparire, in via del tutto subordinata, alla salbanda od in prossimità di fratture.

Il secondo trend, che corrisponde all'evoluzione delle paragenesi in corrispondenza di vene e fratture, si discosta sensibilmente verso il vertice $Al_2O_3 + CaO + MgO + BaO$ ed esprime l'arricchimento in tali elementi, originariamente molto dispersi sia nelle mineralizzazioni che nella roccia, ad opera delle soluzioni.

Il ruolo assunto dalle fasi fluide nella costituzione delle fasi appartenenti alle paragenesi sopra discusse è mostrato in figura 11.

Tra i minerali citati, la spessartina e la tefroite, che nelle mineralizzazioni studiate compaiono con estrema rarità, meritano una discussione più particolareggiata per quelle che possono essere le implicazioni genetiche.

La formazione di spessartina, in base ai dati sperimentali esistenti (Hsu, 1968), sembrerebbe richiedere temperature di almeno 400° C, sensibilmente eccedenti le

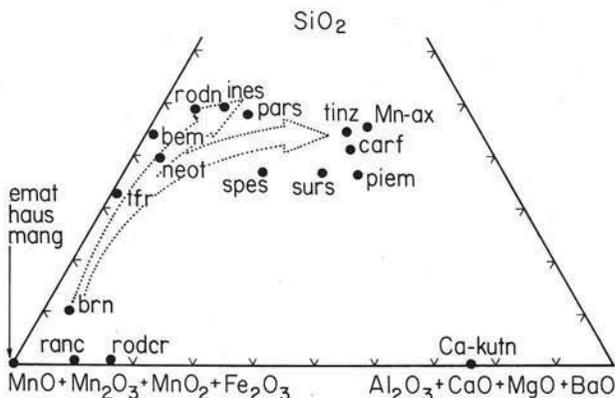


Fig. 10. — Diagramma ternario della composizione in ossidi delle principali fasi di Mn presenti nelle mineralizzazioni. Il diagramma mostra l'evoluzione delle paragenesi entro mineralizzazioni massive e rispettivamente entro mineralizzazioni di vena. Le abbreviazioni usate sono indicate in nota (1) a pag. 154.

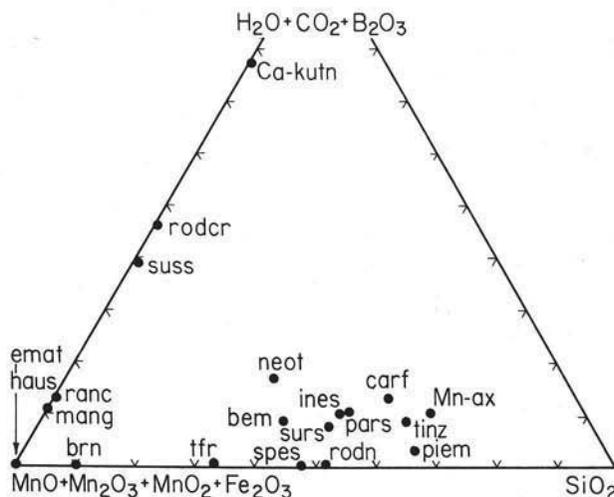


Fig. 11. — Diagramma ternario che mostra il rapporto tra silice, manganese e volatili nelle fasi a manganese presenti nelle mineralizzazioni.

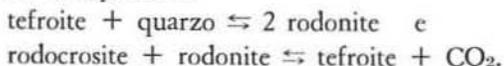
temperature che per le unità ofiolitiche dell'Appennino settentrionale vengono valutate tra 300° e 350° C sulla base di una buona concordanza dei dati sinora acquisiti (CORTESOGNO e VENTURELLI, 1978).

Sembra tuttavia verosimile che la formazione del granato spessartinico nei materiali studiati costituisca una fase transitoria e rappresenti equilibri metastabili in

particolari condizioni di chimismo; ciò appare confermato, oltre che dalla rarità di questo minerale e dalle ridotte dimensioni dei blasti, dalla tendenza ad essere sostituito da altre fasi.

La tefroite compare, associata a rodonite, rodocrosite, bementite, parsettsenite ed inoltre sussexite, in piccole fratture entro la braunite massiccia alla cui salbanda compare spessartina, pressochè completamente sostituita da aggregati rossoviolacei di hausmannite, bementite e parsettsenite.

La coesistenza di tefroite con rodonite e rodocrosite può essere espressa dalle relazioni di equilibrio:



La completa assenza di quarzo in queste fratture conferma che, alle condizioni vigenti, la stabilità della tefroite rispetto alla ben più diffusa rodonite, è limitata a chimismi sottosaturi in silice rispetto alla composizione della rodonite. Per quanto riguarda la seconda reazione, alle temperature e pressioni stimate ($T \approx 300-350^\circ \text{C}$, $P \approx 3 \text{ Kbs}$) ed in base ai risultati teorici e sperimentali (PETERS et al., 1973; CANDIA et al., 1975), la coesistenza di tefroite con rodocrosite e rodonite richiede valori molto bassi della X_{CO_2} . Entrambe queste relazioni possono rendere conto della rarità della tefroite nelle mineralizzazioni della Val Graveglia.

Sono stati determinati alcuni elementi minori su quei minerali di cui è stata possibile una separazione sufficientemente accurata. Appare evidente come la natura del minerale abbia un ruolo preminente nel guidare la distribuzione di questi elementi, per quanto le condizioni della cristallizzazione possano influire in maniera sensibile.

È ad esempio interessante osservare la possibilità della bementite di fissare concentrazioni sensibilmente superiori a quelle riscontrate mediamente nelle mineralizzazioni (cfr. BONATTI et al., 1976) di Ba, Co, Ni, Zn, mentre nella parsettsenite, accanto a Ba e Co, si hanno concentrazioni notevoli di Cu, Cr e Pb.

L'influenza determinata dalle condizioni di cristallizzazione può invece essere messa in evidenza dal comportamento del Cr; questo infatti, mentre nella bementite presente alla salbanda non aumenta in maniera sensibile rispetto ai tenori relativamente modesti della braunite cristallina, raggiunge i valori più elevati in bementite cristallizzata entro fratture come ultima fase deposta. Lo zinco presenta comportamento opposto.

As e V raggiungono localmente concentrazioni molto elevate, fino a formare fasi di cui rappresentano un componente essenziale.

Y e Zr si mantengono su valori molto modesti in tutti i minerali analizzati.

Ringraziamenti. — Desideriamo ringraziare i Proff. GALLI, ZUFFARDI e DAL PIAZ per la lettura critica del manoscritto; il Dott. GALBIATI per le utili discussioni sugli argomenti di campagna; i Sigg. TIRAGALLO e ANTOFILLI e il Dott. PALLENZONA per averci messo a disposizione parte del materiale. Ringraziamo inoltre i ricercatori dell'Istituto di Mineralogia e del

Centro di Studio per la Cristallografia Strutturale del C.N.R. dell'Università di Pavia per le determinazioni in diffattometria automatica; il C.N.R. per l'uso delle apparecchiature del Laboratorio di Microsonda Elettronica che è stato istituito presso l'Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Modena affinché vi possano accedere ricercatori di discipline afferenti al Comitato 05; il Dott. POPPI dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Bologna per l'esame termico. Desideriamo infine ringraziare la Direzione delle Miniere di Gambatesa per la collaborazione prestata in occasione delle varie campionature.

BIBLIOGRAFIA

- ABBATE E. (1969) - *Geologia delle Cinque Terre e dell'entroterra di Levante (Liguria orientale)*. Mem. Soc. Geol. It., 63, 923-1014.
- ARBENZ P., TARMUZZER CH. (1923) - *Die Manganerze im Radiolarienhornstein in Mittelbunden. Die Eisen- und Manganerze der Schweiz*. Geotech. Ser. Lief., 13, 253-277.
- BASSO R., DELLA GIUSTA A., VLAIC G. (1973) - *La struttura della tinzenite*. Per. Min., 42, 369-379.
- BASSO R., MAZZUCOTELLI A. (1975) - *Schema di analisi con metodi rapidi dei principali elementi di rocce e minerali*. Per. Min., 44, 4-40.
- BONATTI E. (1975) - *Metallogenesis at oceanic spreading centers*. Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences, 3, 401-431.
- BONATTI E., KRAEMER T., RYDELL H. (1972) - *Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits*. Horn. D. ed., *Ferromanganese deposits on the ocean floor*. Internat. Decade on Ocean Exploration, 149-161.
- BONATTI E., ZERBI M., KAY R., RYDELL H. (1976) - *Metalliferous deposits from the Apennine ophiolites: Mesozoic equivalents of modern deposits from oceanic spreading centers*. Geol. Soc. Am. Bull., 87, 83-94.
- BONI M., DI NOCERA S. (1977) - *The geological significance of the manganese-ore mineral facies in the Miocene of the Matese Mountains (Central-Southern Apennines, Italy)*. Mineral. Deposita, 12, 281-292.
- BORCHERT H. (1970) - *On the ore-deposition and geochemistry of manganese*. Mineral. Deposita, 5, 300-314.
- BRUSH G. J. (1868) - *On sussexite, a new borate from Mine Hill, Franklin Furnace, Sussex County, New Jersey*. Am. J. Sci., 2d ser., 46, 240-243.
- BUKOWSKY A. (1901) - *Kuttenberger Manganmineralien*. Anz. der III Congr. Bohm. Naturforsch. und Arzte, Prague, 293. Riassunto in Jb. Min., 2, 338 (1903) e in Zeits. Krist., 39, 400 (1903).
- BURCKHARDT C. E. (1956) - *I diaspri manganeseiferi dell'Appennino Ligure*. Internat. Geol. Congr., 20th, Mexico City, Symposium on manganese deposits, 5, 234-243.
- CANDIA M. A. F., PETERS T. J., VALARELLI J. V. (1975) - *The experimental investigation of the reactions $MnCO_3 + SiO_2 = MnSiO_3 + CO_2$ and $MnSiO_3 + MnCO_3 = Mn_2SiO_4 + CO_2$ in CO_2/H_2O gasmixtures at a total pressure of 500 bars*. Contrib. Mineral. Petrol., 52, 261-266.
- CHIESA S., CORTESOGNO L., LUCCHETTI G. (1976) - *Gli scisti quarziticci del Gruppo di Voltri: caratteri stratigrafici, petrografici e mineralogici*. Ofioliti, 1, 199-218.
- CLARK A. M., EASTON A. J., MOUNT M. (1978) - *A study of the neotocite group*. Min. Mag., M 26-30.
- CONTI S. (1958) - *Diaspri ftaniti e radiolariti*. Pubbl. 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.
- CORTESOGNO L., GALLI M. (1974) - *Tronchi fossili nei diaspri della Liguria Orientale*. Ann. Mus. Civ. St. Nat. Genova, 80, 142-156.
- CORTESOGNO L., GIANELLI G., PICCARDO G. B. (1975) - *Preorogenic metamorphic and tectonic evolution of the Ophiolite mafic rocks (Northern Apennine and Tuscany)*. Boll. Soc. Geol. It., 94, 291-327.

- CORTESOGNO L., LUCCHETTI G. (1976) - *Carfolite nei diaspri della Val Gravaglia: caratteristiche mineralogiche e considerazioni genetiche*. *Ofoliti*, 1, 373-382.
- CORTESOGNO L., VENTURELLI G. P. (1978) - *Metamorphic evolution of the ophiolite sequences and associated sediments in the Northern Apennines-Voltri Group, Italy*. Inter-Union Commission on Geodynamics, Scientific Report No. 38, 253-260.
- DAL NEGRO A., GIUSEPPE G., MARTIN POZAS J. M. (1974) - *The crystal structure of sarkinite, $Mn_2AsO_4(OH)$* . *Tscher. Min. Petr. Mitt.*, 21, 246-260.
- DE BENEDETTI A. (1965) - *Il complesso radiolariti-giacimenti di manganese-giacimenti piritoso-cupriferi-roccie a fuchsita, come rappresentanti del Malm nella formazione dei calcescisti. Osservazioni nelle Alpi Piemontesi e nella Val d'Aosta*. *Boll. Soc. Geol. Ital.*, 84, 131-163.
- DECANDIA F. A., ELTER P. (1972) - *La «zona» ofiolitifera del Bracco nel settore compreso fra Levanto e la Val Graveglia (Appennino Ligure)*. 66° Congr. Soc. Geol. Ital., 37-64.
- DEER W. A., HOWIE R. A., ZUSSMAN J. (1962) - *Rock-forming minerals*. Longmans, London.
- DE NEGRI G., RIVALENTI G. (1971) - *Alcune considerazioni sulla genesi dei giacimenti manganesiferi della Val Graveglia (Liguria)*. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. Mem. Serie A*, 78, 420-437.
- EPPRECHT W. TH., SCHALLER W. T., VLISIDIS A. C. (1959) - *Über Wiserie, Sussexit und ein weiteres mineral aus den Manganerzen vom Gonzen (bei Sargans)*. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 39, 84-104.
- 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. Sci. Nat.*, 75, 154-203.
- FREED R. L. (1964) - *An X-ray study of sursassite from New Brunswick*. *Am. Min.*, 49, 168-173.
- FRONDEL C., BAUER L. H. (1955) - *Kutnaborite: a manganese dolomite, $CaMn(CO_3)_2$* . *Am. Min.*, 40, 748-760.
- GABRIELSON O., SUNDIUS N. (1965) - *Ca-rich kutnaborite from Langbau, Sweden*. *Arkiv. Min. Geol.*, 4, 287-289.
- GEIGER TH. (1948) - *Manganerze in den Radiolariten Graubundens*. *Geotech. Ser. Lief.*, 27, 44-47.
- JACOB J. (1926) - *Sursassit, ein Mangansilikat aus dem Val d'Err (Graubunden)*. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 6, 367-380.
- JACOB J. (1931) - *Ueber die Chemische Formel und die Optischen Daten des Sursassit*. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 11, 178-180.
- JACOB J. (1933) - *Die Manganerzlagerstätten zwischen Val d'Err und Roffna (Oberhalbstein), ihre Begleitminerale und ihre Genesis*. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 13, 17-39.
- HEINRICH E. W. (1962) - *Sursassite from New Brunswick*. *Can. Min.* 7, 291-300.
- HEY M. H. (1955) - *An Index of mineral species and varieties arranged chemically*. *British Museum*, 2nd ed., 728.
- HSU L. C. (1968) - *Selected phase relationships in the system Al-Mn-Fe-Si-O-H. A model for garnet equilibria*. *Journ. Petrol.*, 9, 40-83.
- ISSEL A. (1890) - *Dei noduli a radiolari di Cassagna e delle rocce silicee che vi si connettono*. *Atti Soc. Lig. Sc.*
- ITO K. (1961) - *Thermal transformation of bementite*. *Journ. Japan. Ass. Min. Petr. Econ. Geol.*, 45, 209-218.
- KATO T. (1963) - *New data on the so-called bementite*. *Journ. Min. Soc. Japan*, 6, 93-103.
- KOSTOV I. (1968) - *Mineralogy*. Oliver and Boyd, Edinburg and London.
- KRIEGER P. (1930) - *Notes on an X-ray diffraction study of the series calcite-rhodochrosite*. *Am. Min.*, 15, 23-29.
- KROM M. D., SHOLKOVITZ E. R. (1978) - *On the association of iron and manganese with organic matter in anoxic marine pore waters*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 607-611.
- LEE D. E. (1955) - *Mineralogy of some Japanese manganese ores*. Stanford University Press, California.
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R., DADONE A., BAFFI F. (1976) - *Ion-exchange separation and atomic-absorption determination of fifteen major, minor and trace elements in silicates*. *Talanta*, 23, 879-882.
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R., DADONE A., BAFFI F. (1977) - *Determination of trace amounts of zirconium in silicates by cation-exchange chromatography and spectrophotometry with xylenol-orange*. *Talanta*, 24, 690-692.

- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R., DADONE A., BAFFI F., CESCO P. (1978) - *Spectrophotometric determination of trace amounts of yttrium in silicates after cation exchange separation with DL-2-hydroxybutinic acid*. Anal. Chem. Acta, 99, 365-369.
- MUAN A. (1959 a) - *Phase equilibria in the system manganese-oxide-SiO₂*. Am. J. Sci., 257, 297-315.
- MUAN A. (1959 b) - *Stability relations among some manganese minerals*. Am. Min., 44, 946-960.
- MULLER F. P. (1916 a) - *Die Manganerzlagerstätten des Oberhalbstein (Graubünden, Schweiz)*. Zeit. prakt. Geol., 24, 219-228.
- MULLER F. P. (1916 b) - *Ueber einige Mineralien aus den Manganerz-Lagerstätten des Oberhalbstein (Graubünden, Schweiz)*. Cent. Mineral., 457-459.
- NIGGLI P. (1950) - *Eisen-Manganerzlagerstätten der Schweizeralpen*. Geol. Mijnbouw Rpt., 12, 1-11.
- OTROSHCHENKO L. P., SIMONOV V. I., BELOV N. V. (1978) - *Structure cristalline de l'inesite Ca₂Mn₂Si₁₀O₃₀·(OH)₂·5 H₂O*. Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 238, 1344-1347.
- PENCO A. M. (1964) - *Ricerche cristallografiche, ottiche e chimiche sulla axinite di Monte Pu (Liguria)*. Doriana Suppl. Ann. Mus. Civ. St. Nat. Genova, 4, 1-9.
- 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.
- PETERS T. J., SCHWANDER H., TROMMSDORFF V. (1973) - *Assemblages among Tephroite, pyroxmangite, rhodochrosite, quartz: experimental data and occurrences in the Rhetic Alps*. Contrib. Mineral. Petrol., 42, 325-332.
- PETERS T. J., TROMMSDORFF V., SOMMERAUER J. (1978) - *Manganese pyroxenoids and carbonates: critical phase relations in metamorphic assemblages from the Alps*. Contr. Mineral. Petrol., 66, 383-388.
- RICCI LUCCHI F. (1970) - *Sedimentografia. Atlante fotografico delle strutture primarie dei sedimenti*. Zanichelli, Bologna.
- RICHMOND W. E., FLEISCHER M., MROSE M. E. (1969) - *Studies on manganese oxide minerals. IX. Rancieite*. Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr., 92, 191-195.
- RYALL W. R., THREADGOLD I. M. (1968) - *Inesite from the Broken Hill, New South Wales, Australia*. Am. Min., 53, 1614-1634.
- SANERO E. (1936) - *Ricerche chimiche sulla tinzenite e parsettensite di Cassagna (Liguria)*. Per. Min., 7, 123-132.
- SANERO E., GOTTARDI G. (1968) - *Nomenclature and crystal-chemistry of axinites*. Am. Min., 53, 1407-1411.
- SCHALLER W. T. (1942) - *The identity of ascharite, camsellite, and -ascharite with szaibelyite; and some relations of the magnesium borate minerals*. Am. Min., 27, 467-486.
- SHATSKIJ N. S. (1954) - *O marganzeno smych formazijach i o metallogenii marganza*. Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Geol., 4, 3-37.
- SHIROZU H., HIROWATARI F. (1955) - *Bementite from the Tokuzawa Mine, Fukushima Prefecture*. Journ. Japan., Ass. Min. Petr. Econ. Geol., 39, 241-248.
- SOREM R. K., GUNN D. W. (1967) - *Mineralogy of manganese deposits, Olympic Peninsula, Washington*. Econ. Geol., 62, 22-56.
- STRUNZ H. (1957) - *Mineralogische Tabellen*, ed., Akad. Verlag, Leipzig, 269, 281-282.
- SUNDIUS N. (1931) - *On the triclinic manganeseiferous pyroxenes*. Am. Min., 16, 411-429; 488-518.
- TAKEUCHI Y. (1957) - *The interpretation of X-ray powder diffraction patterns of the szaibelyite-sussexite series*. Min. Journ., 2, 78-89.
- THURSTON D. R. (1972) - *Studies on bedded cherts*. Contr. Mineral. Petrol., 36, 329-334.
- VLAIC G. (1973) - *Determinazione della struttura cristallina della tinzenite*. Tesi di laurea, Univ. Genova.
- VON TH. GEIGER (1948) - *Manganerze in den Radiolariten Graubündens Beiträge*. Zur Geol. der Schweiz, 27, 1-89.
- WELTZ B. (1976) - *Spettroscopia di assorbimento atomico*. Etas Libri, Milano.
- WINCHELL A. N., WINCHELL H. (1951) - *Elements of optical mineralogy*. Part II, 4th ed., John Wiley and Sons, Inc., New York.
- YOSHIMURA T., SHIROZU H., HIROWATARI F. (1958) - *Bementite and pyroxmangite from the Ichinomata Mine, Kumamoto Prefecture*. Journ. Min. Soc. Japan., 3, 457-467.