

## STUDIO DI ALCUNI PROBLEMI GEOCHIMICI RELATIVI AL GIACIMENTO DI FERRO DI CAPO CALAMITA (ELBA)

**Riassunto.** — Sono state prese in esame le mineralizzazioni a ferro di Capo Calamita nell'isola d'Elba e le formazioni associate.

Dopo l'esposizione delle caratteristiche del giacimento, quali risultano dai sopralluoghi effettuati, viene discusso il significato dell'associazione fra skarn ed ossidi di ferro.

Si espongono quindi i risultati di ricerche chimiche, spettrografiche e termidifferenziali. L'elaborazione di questi dati sperimentali, condotta facendo uso di metodi suggeriti da considerazioni probabilistiche, ha permesso di trarre conclusioni di carattere genetico e geochimico.

**Résumé.** — On a examiné les mineralizations ferrifères du Capo Calamita (Elbe), et les formations associées.

Après avoir exposé les caractères du gisement, on a discuté de la signification de l'association skarn-oxides de fer.

Ceci fait, on a exposé les données des recherches chimiques, spectrographiques, roentgenographiques et thermidifférentielles.

L'elaboration de ces données experimentales a été conduite à l'aide des methodes d'analyse statistiques: elle a permis d'obtenir des conclusions sur la genèse et la géochimie du gisement.

**Abstract.** — The iron mineralisations and the formations of Capo Calamita in the island of Elba have been examined.

After the description of the characteristics of the ore as determined from the surveys carried out the significance of the association between skarns and iron oxides, it is discussed.

The results of chemical, spectrographic, X-ray, and differential thermal analysis are thereafter shown. The elaboration of these data by methods based on statistics, has led to conclusions of both genetic and geochemical character.

**Zusammenfassung.** — Es wird die Fe-Vererzungen von Capo Calamita in der Insel Elba, und die relativen Gesteine, untersucht.

Nach der Verklärung der Merkmale des Lagerstätten, wie sie von unseren Beobachtungen erscheinen, wird die Bedeutung der Zusammenstellung zwischen Skarn und Eisenoxyde verhandelt.

Es wird die Ergebnisse von chemischen, spektrographischen, röntgenographischen und thermidifferentialen Untersuchungen berichtet.

Von diesen experimentellen Angaben, mit Hilfe von probabilistischen Methode, wird es genetischen und geochemischen Ergebnisse abgeleitet.

## I. - Introduzione.

Il gran numero di lavori pubblicati fino a questo momento sui problemi geo-mineralogici collegati con l'Isola d'Elba è dovuto indubbiamente alla particolare importanza economica dei giacimenti ferriferi elbani.

Sono note le prime memorie di Savi (1), Hoffmann (2), Studer (3), Krantz (4), Pilla (5), Coquand (6), Cocchi (7), Von Rath (8) e molti altri (1).

Successivamente furono pubblicate la carta geologica (1884) e la monografia ad essa relativa (10), opera di B. Lotti, il cui contributo fu di tale importanza che moltissimi studiosi a lui posteriori si valsero in larga misura dei suoi dati onde elaborare le loro interpretazioni. Tuttavia l'opera del Lotti era suscettibile di modifiche sostanziali, come appare dalle numerose memorie elaborate successivamente.

Dapprima Termier (11) (12) (13) (14) (15), ed in seguito De Wijkerslooth (16), Teichmüller e Quitzow (17) (18), e Collet (19) esaminarono dettagliatamente la stratigrafia e la tettonica dell'isola, proponendone una interpretazione prevalentemente « faldista ».

Tra le più recenti sintesi interpretative sono da ricordare i lavori di Beneo (20) (21) (22) e di Trevisan (23) (24).

Parallelamente a questa serie di ricerche che riguarda i problemi stratigrafici e tettonici dell'isola fu pure eseguito uno studio tecnico dei giacimenti ferriferi: si occuparono dell'argomento il Lotti stesso (10) (25) (26) (27), e successivamente il Fabri (28), il Cortese (29), il De Launay (30), il Capacci (31) ed infine Pullé e Stella (32) (33).

Recentemente Minguzzi (34) (35) ha pubblicato i risultati di un lavoro geochimico, ed infine De Benedetti (36) (37) ha eseguito particolari studi interpretativi. La recente memoria (38) pubblicata da Penta e coll. in occasione del simposio sul ferro tenutosi ad Algeri per la XIX<sup>a</sup> riunione internazionale di geologia, coordina e sintetizza tutte le cognizioni fino ad oggi note sui depositi ferriferi elbani.

---

(1) Per una bibliografia completa relativa a questo periodo rinviamo alla nota di Aloisi (9).

L'indagine geologica ha dunque posto in evidenza le linee fondamentali della evoluzione tettonica elbana: inquadrati in questo schema i giacimenti della costa orientale dell'isola trovano una loro spiegazione quali tipiche « mineralizzazioni di faglia », connesse con l'intrusione granodioritica del Capanne e la messa in posto di un secondo, ipotetico, plutone granitico in corrispondenza della zona sud-orientale dell'Elba.

A questo punto l'opera del geologo deve però essere integrata: esula infatti dai suoi scopi ogni indagine relativa alle condizioni chimico-fisiche che hanno presieduto alle interazioni fra formazioni preesistenti e « convogli mineralizzanti ». Ad una soluzione di questi problemi si può invece pervenire attraverso ricerche mineralogiche e geochimiche.

Con il presente lavoro ci siamo proposti appunto di risolvere, con metodi essenzialmente geochimici, alcuni tra i problemi legati alla genesi del giacimento di Capo Calamita.

Ci siamo orientati verso lo studio di questo giacimento perchè ci è sembrato il più adatto a riassumere, nelle proprie vicissitudini minerogenetiche e nell'aspetto da esse derivatogli, il quadro complessivo di tutte le manifestazioni metallifere della zona. Ciò non esclude peraltro, data la vastità di alcuni problemi, la necessità di riferimenti continui agli altri giacimenti, allo scopo di non perdere di vista gli aspetti generali della questione e di ottenere con maggior sicurezza quei dati che solo da un raffronto fra i vari tipi di mineralizzazione possono dare garanzia di obiettività e di attendibilità.

Abbiamo tralasciato, fra le altre, alcune ricerche ottiche, in quanto non avrebbero recato nessun ulteriore aiuto sensibile al chiarimento dei problemi postici, e poichè d'altra parte il fine ultimo cui tende il lavoro non è lo studio descrittivo dei minerali e delle rocce.

Nell'espore i quesiti da risolvere ed i risultati delle ricerche abbiamo seguito questo ordine, che effettivamente rispecchia anche il decorso del lavoro sperimentale:

— Esame delle associazioni di minerali caratteristiche dei vari giacimenti ed in particolare di quello di Capo Calamita (Cap. II° e III°).

— Genesi del giacimento di Capo Calamita. Riesame, su basi geochimiche, delle interpretazioni genetiche correnti (Cap. IV°).

— Studio delle possibili cause delle riscontrate pseudomorfose di magnetite su ematite; rapporti fra magnetite pseudomorfa e skarn (Cap. V°).

— Esame chimico delle rocce presenti nel giacimento: silici opaline, formazioni calcareo-dolomitiche e skarn ferro-calciferi, con particolare riguardo alla genesi di questi ultimi (Cap. VI°).

## II. - Note descrittive sul giacimento di Capo Calamita.

Il giacimento di Capo Calamita occupa una vasta superficie sulle pendici meridionali del promontorio sud-orientale dell'isola. L'area mineralizzata appare così delimitata: ad ovest dal fosso del Salcio, che sbocca al mare nei pressi dell'ormai abbandonato pontile d'imbarco di Innamorata; ad est da una linea che segue all'incirca il grande piano inclinato che unisce i cantieri Civetta e Punta Rossa; a nord da un ampio ed irregolare arco di curva che, toccando la quota massima di circa 300 m. sul mare, va dal fosso del Salcio al cantiere Civetta. Infine, verso sud, il giacimento è delimitato dalla linea di costa, che con andamento irregolare e frastagliato si sviluppa in piccole insenature e promontori, tra i quali spiccano caratteristici gli speroni di Punta Bianca, Punta Nera e Punta Rossa.

La strada che collega Capoliveri con la miniera del Ginevro attraversa l'area mineralizzata nella sua parte mediana. Il livello del piano stradale, corrispondendo ad una zona scarsamente mineralizzata, si presta bene a dividere il giacimento in due zone: una superiore ed una inferiore. Quest'ultima è la sede attuale dei lavori minerari, praticati mediante sbancamento a cielo aperto. Questo tipo di coltivazione dà luogo a chiarissime sezioni naturali che, rinnovandosi continuamente, forniscono notevoli informazioni sulla struttura del giacimento. Sono attivi in questa zona, o lo furono per il passato, diversi cantieri di una certa importanza, e di essi passiamo a dare un cenno sintetico.

Le Coti Nere, all'incrocio della strada con il fosso del Salcio, sono attualmente esaurite o quasi. In passato furono qui sfruttati adunamenti di prevalente limonite concrezionata e spugnosa, di origine secondaria.

Ad un livello inferiore si ha il Piano Patate (livello del compressore), caratterizzato da una modesta mineralizzazione entro i

calcari e facente passaggio verso est al cantiere del Vallone e verso sud a quello delle Francesche. Quest'ultimo rappresenta la massa più importante e produttiva: il minerale utile è disseminato in modo del tutto irregolare, tanto nel calcare quanto al contatto con le masse di skarn che, imponentissime, affiorano tutto intorno al piazzale di sbancamento. La mineralizzazione si arresta in modo netto agli scisti quarzoso micacei, come appare nei pochi punti dove è osservabile il contatto skarn-scisti oppure calcari-scisti.

Fanno da collegamento con il sovrastante Piano Patate le zone contraddistinte con i nomi di Grotta dell'Ebreo e Grotta Rame, caratterizzate la prima da ammassi pseudofiloniani di minerale ferifero nel calcare, e la seconda da imponenti quantità di ossidi manganeseiferi polverulenti associati ad alterazioni cuprifere ed a silice opalina.

Alla massa ferifera delle Francesche fa seguito verso nord-est la zona del Vallone, ove fu coltivata in passato una lente di minerale forse direttamente collegata ai sottostanti adunamenti delle Francesche.

Isolato da queste zone mineralizzate, ma anch'esso prossimo alla linea di costa, è il cantiere di Punta Rossa: qui è in coltivazione una massa di limonite di evidente origine superficiale, nelle cui vicinanze è stata recentemente individuata una modesta quantità di ematite micacea.

Tutta la zona è interessata da numerose faglie accompagnate da evidenti breccie di frizione, spesso mineralizzate, così come si può osservare, su scala maggiore, nella miniera di Rio Albano.

Il gruppo dei cantieri più a settentrione e più elevati sul mare, comprende adunamenti primari associati a skarn, a calcari, a scisti quarzoso-micacei, e con estesi fenomeni di alterazione superficiale. Il cantiere Macei è il più importante di questa zona: in esso si coltiva una massa di magnetite, al contatto tra calcari al letto e skarn al tetto. Verso nord la mineralizzazione raggiunge, al cantiere Albaroccia, la massima elevazione sul mare: qui interessa, in modo più modesto, la linea del contatto fra skarn e calcari. Tutta la zona appare ricoperta da una coltre di limonite neogenica e numerosi piccoli cantieri furono qui attivi in passato, prevalentemente con coltivazioni in galleria.

Le lenti più periferiche non sono accompagnate da silicati

ferro-calciferi, ed in esse è talora presente ematite compatta, rossa e terrosa. Tutta la zona è interessata da impregnazioni di silice opalina, di colore variabile ed aspetto resinitico.

Abbondano nella massa di skarn affiorante intorno al vecchio piazzale di coltivazione (piano Macei), frequenti mosche di solfuri e solfosali cupriferi. Questi ultimi minerali sono attualmente in stato di ossidazione avanzata e l'abbondante circolazione di acque acide ha forse contribuito a conferire agli skarn il loro aspetto di materiale alterato, evidentissimo almeno nelle parti superficiali.

La base della zona mineralizzata è costituita, come si è detto, da potenti banchi di scisti quarzoso-micacei, che sottostanno alla formazione calcarea ed affiorano in corrispondenza dei cantieri più settentrionali ed elevati, oltre i quali proseguono fino alla vetta del monte Cadro.

Le natura petrografica di questi scisti è piuttosto variabile da punto a punto. Nella zona del giacimento la formazione è soprattutto rappresentata da rocce nettamente scistose: è facile riconoscere la presenza di quarzo in granuli informi e di straterelli di sericite in laminette molto minute, dal colore paglierino chiaro e dalla caratteristica lucentezza. La biotite compare in elementi di dimensioni maggiori, talora alterati in clorite. Fra i minerali accessori molto diffusa è la tormalina, facilmente riconoscibile.

Nella spiaggetta a Ovest di Punta Bianca la roccia scistosa, ricca di quarzo, appare interessata da una fitta rete di manifestazioni tormalinifere con una notevole rifioritura di questo minerale, specie nelle diaclasi. Nelle zone superiori del giacimento la formazione ha un aspetto più micascistoso, tanto da rendere incerta a prima vista l'attribuzione di taluni affioramenti agli scisti quarzoso-micacei piuttosto che alla serie degli scisti lucenti. La mineralizzazione non interessa minimamente la zona degli scisti salvo sporadiche infiltrazioni nella zona dei cantieri Civetta e Macei Alti.

La sede normale delle masse ferrifere è anche in questo giacimento l'orizzonte dei calcari dolomitici: queste rocce, ritenute un tempo presiluriane sono state di recente individuate come retiche. Esse presentano le più spiccate analogie con quelle che hanno la loro giacitura normale entro i complessi alloctoni secondo e terzo di Trevisan (22). Un carattere che se mai può differenziare, nei confronti di

queste ultime, le rocce carbonatate del Calamita, è il loro aspetto più decisamente metamorfico; ma ciò è d'altronde giustificato ove si pensi alla loro posizione topografica ed alla distribuzione del termometamorfismo elbano.

L'aspetto esteriore di questa roccia è, come nota il Lotti (10), quello di un « vero e proprio marmo pario »: tale definizione appare efficacissima relativamente al tipo normale compatto e saccaroide, accanto al quale compaiono tuttavia facies locali nettamente alveolari e spesso friabili. Comunemente la roccia appare costituita da soli carbonati; i contatti con gli ammassi di skarn sono in genere netti, talvolta caratterizzati da uno straterello rodicroisitico formante una bordatura rosa al limite del calcare.

Entro la massa calcarea mancano, almeno nella zona occupata dal giacimento, i filoni acidi che invece attraversano con una certa frequenza la formazione scistosa, particolarmente ai fianchi dell'area mineralizzata. Il tipo di questi filoni è quello ben noto delle manifestazioni sparse in tutta l'Elba sud-orientale.

La tormalina, in aghetti minuti od in grossi cristalli lunghi fino a qualche centimetro, è sparsa nella massa biancastra di questi filoni, che appaiono comunque nettamente distinti dalle concentrazioni tormalinifere interessanti direttamente la formazione scistosa.

Nella zona più elevata affiora inoltre, sopra la formazione del Reticò, quella dei marmi, con rapporti di giacitura del tutto analoghi a quelli noti per tutta la Toscana e specialmente per le Alpi Apuane.

La formazione delle rocce carbonatate è la sede normale degli skarn, presenti con due famiglie nettamente distinte tanto per posizione topografica quanto per composizione chimica e mineralogica. La massa inferiore occupa quasi tutta l'area relativa alle coltivazioni del cantiere Francesche, e presenta una composizione mineralogica alquanto variabile da punto a punto. L'ilvaite predomina largamente nei livelli inferiori e costituisce quasi completamente lo sperone della Punta Nera, che da ciò appunto trae il suo nome. Al di sopra del livello ilvaiteico si sviluppa una zona di skarn ove prevale un inosilicato (di color verde e struttura fibroraggiata) di tipo hedenbergitico. L'ilvaite è sparsa irregolarmente

per tutto questo livello, per lo più in masserelle tondeggianti delle dimensioni di qualche centimetro. Nel livello più alto si nota una uralitizzazione intensa del pirosseno.

L'altro affioramento di skarn si trova nella zona occupata dai cantieri alti e presenta un'imponente fiancata al piano Macei. Questi skarn appaiono nettamente divisi in due livelli. Nel più alto predomina di gran lunga un granato di tipo audraditico presente in masse compatte, con cristalli rombododecaedrici e trapezoedrici. Immediatamente al di sotto di questi banchi di granatiti, ma da essi topograficamente ben distinto, è presente un tipo di skarn analogo a quello di talune zone del cantiere Francesche. Il pirosseno è qui profondamente alterato, con neoformazione di prodotti uralitici; anche l'anfibolo stesso si presenta assai più terroso e friabile che non al cantiere Francesche. Questi fenomeni di alterazione si osservano in superficie e sembrano interessare in parte anche la granatite, i cui cristalli, pur essendo inalterati, sono talora cementati da una pasta limonitica neogenica.

Sono infine presenti nella miniera estesi banchi di silice di aspetto diasprigno, ma costituiti in realtà da opale, che raggiungono talvolta (cantiere di Grotta Rame) una potenza di molti metri. L'aspetto di tale materiale è perfettamente identico a quello offerto dai « diaspri » di Carloforte in Sardegna, formando esso una roccia molto compatta, a frattura concoide e dai colori vari tra cui predominano il rosso ed il giallo vivo con frequenti zone policrome. Talora questa roccia è intensamente mineralizzata e presenta allora colore rosso cupo fino a nero, riflessi submetallici ed elevata densità. Altri tipi di formazioni silicee sono sparsi un po' ovunque, con aspetto esteriore alquanto variabile. Si hanno inoltre banchi di un materiale nero, lucente, detto « pece » dai cavaatori, che fa passaggio, con tipi meno vitrei e colorati in giallo bruno, alla formazione opalina precedentemente descritta. Anche nei cantieri più alti la silice è diffusa abbondantemente, in irregolari concentrazioni di aspetto resinatico e di vario colore.

Tra gli ossidi di ferro il più importante è senza dubbio la magnetite. La sua unica giacitura è ai contatti tra il calcare e lo skarn, dove forma talvolta masse a struttura microlamellare simile a quella delle ematiti micacee di altre località elbane. Il minerale si presenta anche in cristalli sparsi abbondantemente nei livelli di skarn e di calcare più prossimi al contatto fra le due formazioni;

in questo caso esso costituisce il materiale detto localmente « andante grigio ». Questi cristalli hanno habitus nettamente lamellare, l'aspetto morfologico è pertanto del tutto simile a quello caratteristico delle ematiti. Pseudomorfofi ancora più evidenti si notano entro ad un filone che attraversa i calcari dal piano Patate a Punta Bianca ed affiora presso Grotta dell'Ebreo. Questi materiali sono stati descritti in passato da vari Autori, particolarmente da Von Rath (8) e da Grattarola (39): quest'ultimo ha eseguito uno studio accurato dei caratteri esteriori del minerale, che riscontrò costituito da magnetite pseudomorfa su ematite, in cristalli talvolta « costituiti tanto nel loro interno, quanto superficialmente, da minutissimi ottaedri di magnetite ». Queste pseudomorfofi sono molto abbondanti, ed abbiamo potuto riscontrare, seguendo passo a passo il filone, che la suscettività magnetica del materiale decresce regolarmente man mano che ci si allontana dalla zona prossima agli skarn, ove abbonda « l'andante grigio » e la magnetite compatta. A grande distanza dagli skarn il minerale, nonostante la suscettività magnetica ancora elevata, appare, per gli altri caratteri, costituito da ematite quasi pura (« minerale rosato » dei cavatori).

È da rilevare comunque che il passaggio tra i due tipi appare sul terreno del tutto graduale e caratterizzato dalla mancanza assoluta di paragenesi isogenetiche miste dei due termini estremi: ematite e magnetite. In questo filone sono numerose le geodi e le cavità di varia forma, talora tappezzate da cristalli di magnetite pseudomorfa, talora ricoperte da uno straterello di goethite concrezionata. Proviene certamente da una di queste geodi il campione di « goethite pseudomorfa di ematite » studiato da Minguzzi (35) e conservato nella collezione elbana di questo Istituto.

La presenza di magnetite pseudomorfa di ematite è assai più generale nel giacimento di quanto non risulti ad un esame affrettato: anche l'« andante grigio » e la magnetite compatta presentano una tessitura che, ad un attento esame, risulta indiscutibilmente dovuta a pseudomorfofi di questo tipo. Tale fatto, di una grande importanza, non ci risulta segnalato da quanti fino ad ora hanno visitato il giacimento.

Nei luoghi in cui l'« andante grigio » ha la sua giacitura entro lo skarn, quest'ultimo ha l'apparenza di un materiale che abbia inglobato e avvolto il minerale ferrifero preesistente. I blocchi compatti presentano spesso nel loro interno una fitta rete di ve-

nuzze riempite di pirosseno o di anfibolo uralitico e talvolta, anche entro i singoli cristalli, si vedono questi silicati interposti fra i piani di sfaldatura basale.

Tipi di ematite franca sono assenti o rarissimi nel giacimento: una piccola quantità ne è stata trovata recentemente al cantiere di Punta Rossa, cioè in una delle zone più distanti dagli adunamenti di skarn; tipi ocracei terrosi sono sparsi nella zona dei cantieri alti.

Tra i solfuri è assente (o rarissima) la pirrotina. La pirite invece è sparsa un po' ovunque, pur non costituendo concentrazioni tali da farla considerare un minerale utile anzichè una molesta impurezza degli ossidi. Cristalli particolarmente notevoli si hanno al piano Macei e soprattutto al cantiere Francesche, ove presentano nei confronti della magnetite pseudomorfa di ematite una netta successione paragenetica (ossido  $\rightarrow$  solfuro) analoga a quella ancor meglio osservabile a Terra Nera, e soprattutto al cantiere Antenne di Rio Marina. E' tipica di questi cristalli di pirite, nonostante la loro viva lucentezza, la presenza di facce corrose e di spigoli profondamente arrotondati.

La pirite che si rinviene al cantiere Macei è spesso in uno stato di ossidazione più o meno pronunciata, ma soprattutto profonda è l'alterazione presentata in questo cantiere dai solfosali di rame. Questi minerali hanno la loro giacitura entro lo skarn e vi sono irregolarmente disseminati in mosche, noccioli e piccole vene di grandezza molto variabile. I costituenti principali di queste concentrazioni cuprifere sono bornite e calcopirite con calcosina alquanto subordinata; come grandi rarità abbiamo riscontrato in questa giacitura anche blenda ed arsenopirite. I prodotti dell'alterazione di questi minerali rendono acide le acque circolanti: a queste soluzioni acide è da attribuire in larga misura l'aspetto superficiale attualmente offerto dal giacimento e la formazione dei numerosi minerali secondari.

Si notano infine delle concentrazioni di materiali cupro-manganesiferi polverulenti tipo «wad», che abbondano nella zona centrale particolarmente a Grotta Rame. La giacitura costante di questo materiale è con calcari a tetto e silice al letto.

I calcari del tetto non appaiono mineralizzati in modo sensibile, salvo abbondanti dendriti presenti ove la roccia calcarea ha

un notevole grado di silicizzazione e fratturazione. Le masse silicee costituenti il letto sono invece profondamente mineralizzate, con formazioni della silice nera di aspetto pecioso; accanto alla variazione continua della silice varicolore ad opale nero in precedenza notata, si osserva evidentissimo il passaggio da opale nero a wad. La transizione è caratterizzata da stadi continui di silicizzazione decrescente, con diminuzione della compattezza del materiale manganesefero.

### III. - L'ipotesi della indipendenza genetica fra skarn ed ossidi di ferro.

Le associazioni topografiche di minerali caratteristiche dei più significativi giacimenti elbani, vengono riassunte nella Tab. I<sup>a</sup>. Dall'esame di questi dati, che risultano dai nostri sopralluoghi e che concordano, in linea generale, con le precedenti osservazioni di altri Autori, appare evidente che il complesso delle mineralizzazioni elbane è contraddistinto da associazioni di minerali variabili con una certa continuità topografica e raggruppabili come segue:

I<sup>o</sup>) *Tipo Ginevro*, con associazione predominante magnetite-pirotina - orneblenda - plagioclasio - pirosseno - granato. E' caratteristica dei tre giacimenti del Ginevro, Stagnone e Sassi Neri. L'intensità del metamorfismo locale ed il tipo stesso di associazione inducono a ritenere le rocce accompagnanti il materiale ferifero come differenziati basici filoniani anzichè come skarn in senso proprio. A questa conclusione sono pervenuti recentemente Bonatti e Marinelli (40), i quali hanno in tal modo generalizzato le osservazioni di Fenoglio (41) (che aveva segnalato la presenza, nella zona, di vogesiti orneblendiche) anche allo scopo di spiegare la particolare giacitura di questi singolari skarn in seno a formazioni del tutto prive di masse calcaree associate. In base a queste osservazioni (che d'altronde inducono a ritenere questa parageneesi come quella di più alta termalità), escluderemo nel seguito dalle nostre considerazioni questi tre giacimenti, anomali rispetto all'insieme degli altri adunamenti elbani ed in cui la presenza di magnetite cristallizzata in forme proprie si associa alla natura singolare dei materiali silicati che l'accompagnano.

II<sup>o</sup>) *Tipo Capo Calamita*, con associazione predominante magnetite - pirosseno - ilvaite. Compare una facies costituita da banchi di granatite compatta e scarsamente mineralizzata al suo interno. Quantità del tutto subordinate di pirite sono sparse un

TABELLA I. — Associazioni minerali caratteristiche per i giacimenti elbani.

Giacimenti Minerali	Giacimenti									
	Fornacelle	Rio Albano	Rio Marina	Torre di Rio	Ortano	Terranera	Capo Bianco	Stagnone	Ginevra	Calamita
Magnetite idiomorfa			?					+++	+++	
Magnetite pseudomorfa				—	+				?	+++
Ematite	++	+++	+++			+++	+			—
Pirite	+	—	+++		++	++		?	?	+
Pirrotina				+++				+	++	
Arsenopirite				++		+				
Solfuri Cu										+
Solfuri misti Pb, Zn			—							—
Wad	++	+					++			++
Baritina	—						—			
Ortose								+	+	
Plagioclasio								+	+	
Granato								?	—	
Ilvaite				+++	+					+++
Orneblenda								++	++	
Pirosseni				+++	+++			+	+	+++
Epidoto				++	+			—	—	+
Quarzo	—	+	++			++		—	—	+
Adularia			—							
Clorite		+	++			+				—
Limonite	+++	+++	+++			+	+++			++
Ossidati di rame			—							+
Gesso e solfati	—	—	+		+	+				+

Minerali degli skarn

Nella tabella sono riportati soltanto i giacimenti elbani maggiormente rappresentativi.

Il significato dei simboli impiegati è il seguente:

- +++ in quantità molto abbondanti
- ++ in quantità piuttosto abbondanti
- +
- in piccole quantità
- ?

segnalati, in quantità non precisata, da altri Autori e da noi non riscontrati.

I rapporti di abbondanza si intendono riferiti non a quantità assolute, ma piuttosto all'abbondanza relativa di ciascun minerale rispetto alla entità della mineralizzazione totale di ogni singolo giacimento.

po' ovunque, e nelle zone più lontane dagli skarn è pure presente ematite; la magnetite è infine sempre pseudomorfa di ematite lamellare. Le condizioni generali di giacitura ed i minerali presenti ci inducono ad attribuire ad essa una termalità inferiore alla precedente.

III°) *Tipo Torre di Rio*, con associazione prevalente ilvaite-hedenbergite-epidoto-pirrotina e talora, subordinata, arsenopirite. Rappresenta gli affioramenti di skarn generalmente non associati ad ossidi di ferro; ove questi ultimi sono presenti (come accade ad Ortano) essi sono rappresentati da magnetite pseudomorfa su ematite.

IV°) *Tipo Rio Marina*, con prevalenza di ematite-pirite-clorite-quarzo ed abbondanti masse di limonite neogenica. Rappresenta una termalità alquanto inferiore alle precedenti, benchè ancora piuttosto elevata.

V°) *Tipo Capo Bianco e Fornacelle*, con predominanza di grandi masse di ossidi misti ferromanganesiferi ed assenza pressochè assoluta di minerali caratteristici di alte termalità. E' da segnalare la posizione, anomala topograficamente rispetto alla sua termalità, del giacimento di Capo Bianco. Questa paragenesi rappresenta indubbiamente il grado di minore termalità riscontrabile nelle mineralizzazioni elbane.

In quanto precede, l'indicazione delle termalità ha un senso ben preciso ove appaia evidente un carattere di unitarietà genetica per ogni singola mineralizzazione. Ove in un certo giacimento debba mancare (o non essere evidente) tale unitarietà, l'indicazione delle termalità deve intendersi riferita al fenomeno minerogenetico termicamente più intenso, e cioè alla formazione degli skarn.

Ordinando in serie crescente le termalità dei citati giacimenti, si ottiene una successione concordante con il loro allineamento topografico da nord verso sud. E' da notare l'eccezione presentata da Capo Bianco e da alcune mineralizzazioni di Capo Calamita, che mostrano una paragenesi riferibile a termalità assai basse; tale eccezione si può tuttavia spiegare ammettendo un fenomeno minerogenetico perdurante nel tempo, ad es. con più fasi distinte ricorrenti nel medesimo intorno topografico. Ciò concorda con i concetti espressi principalmente dal Trevisan (23) che, da un punto di vista geologico, considera i giacimenti elbani come tipiche mineralizzazioni di faglia.

Una ulteriore osservazione può dedursi dall'esame dei vari tipi di paragenesi offerti dai giacimenti elbani: ed è che l'associazione topografica fra ossidi di ferro e skarn non è affatto regolare e costante; ciò invece era stato ammesso, almeno implicitamente, a partire dai classici studi di B. Lotti. Noi al contrario riteniamo che l'ipotesi più probabile sia quella dell'indipendenza genetica fra i due tipi di mineralizzazione.

A proposito delle masse di skarn che affiorano imponentissime alla Torre di Rio, presso Rio Marina, il Lotti nota che (10): « nell'area di escavazione tra Rio e Vigneria non si è mai riscontrata traccia di silicati ferrocalciferi, ma a brevissima distanza, dall'altro lato del fosso Riale se ne ha uno stupendo giacimento dal quale provengono i celebri ed ora rarissimi cristalli di ilvaite. Tali silicati presentansi alla Torre di Rio in grossi banchi interstratificati fra i calcescisti cristallini presiluriani. Dove il calcare cristallino predominava, cioè presso alcuni banchi marmorei alla base del giacimento, si è formato un ammasso filoniforme di ilvaite e di ematite ».

Si noti pure che, secondo il Lotti, il costituirsi dei silicati ferrocalciferi non sarebbe un fenomeno condizionato da temperature elevate. Egli infatti ammette per questi minerali una origine « idroplutonica » asserendo che (10) « mentre non può aversi un giusto concetto dell'eruzione di una massa di silicati metalliferi, si comprende facilmente come le soluzioni minerali acquose potevano produrre e le masse augitico-ilvaitiche e i fenomeni di contatto ». Anche queste idee del Lotti ci sembrano implicitamente ammesse dagli studiosi a lui posteriori, nessuno dei quali ha avanzato altrettanto concretamente idee in sostanza diverse.

La descrizione del Lotti inquadra abbastanza bene le linee essenziali della fenomenologia del giacimento; essa tuttavia contiene alcune inesattezze che abbiamo potuto rilevare in numerose osservazioni direttamente effettuate sul luogo. Anzitutto la distanza fra la Torre di Rio e la miniera non è poi brevissima, essendo di quasi un chilometro in linea d'aria: il calcare affiorante fra le due formazioni non appare interessato da alcun fenomeno metamorfico particolare. Inoltre la massa di oligisto segnalata dal Lotti è in realtà (almeno in base a quanto può attualmente osservarsi in loco) costituita esclusivamente da ilvaite superficialmente alterata in limonite.

Masse di skarn sostanzialmente simili a quelle della Torre di Rio compaiono in località Ortano, ove invece sono in intima associazione con i minerali utili. La mineralizzazione associata agli skarn è qui costituita per la massima parte da pirite, cui si associa in maniera del tutto subordinata anche magnetite distintamente pseudomorfa su ematite a larghe lamine. Questo risulta da campionature prelevate in sondaggi eseguiti sul posto a scopo di ricerca mineraria. Quest'ultimo materiale è del resto piuttosto eccezionale per i giacimenti estranei all'area mineralizzata di Capo Calamita: oltre che ad Ortano, esso, in piccolissime quantità compare soltanto in connessione con gli skarn della Torre di Rio, ove affiora tra le ultime case dell'abitato, in località Via Sassosa.

Tutto ciò conferma *l'impressione più di casualità che di regolarità per l'associazione skarn-ossidi di ferro*; allo scopo di rendere il più possibile quantitativa la nostra argomentazione valgono le seguenti considerazioni.

Secondo la carta geologica di B. Lotti (1884) ed i risultati delle numerose ricerche minerarie successive, le estensioni delle aree mineralizzate dell'Elba orientale sono le seguenti:

— Area con presenza di skarn, soli od associati ad ossidi di ferro:  $S = 4,86 \cdot 10^5$  mq.

— Area con mineralizzazione a ossidi di ferro, soli od associati a skarn:  $F = 1,59 \cdot 10^6$  mq.

— Area con mineralizzazione mista a skarn ed ossidi di ferro, comune alle due aree precedenti:  $M = 2,62 \cdot 10^5$  mq.

Tali dati mostrano come ciò che si è detto precedentemente possa ridursi in sostanza a questo fatto elementare: *l'area a mineralizzazione mista di skarn ed ossidi di ferro appare troppo piccola per suggerire una stretta relazione genetica fra i due tipi di mineralizzazione*. Si potrebbe cioè sospettare che le due mineralizzazioni si presentino indipendentemente l'una dall'altra (salvo, s'intende, la relazione costituita dal fatto che il percorso di entrambi i conogli mineralizzanti è legato allo stesso sistema di faglie); e si potrebbe quindi credere che solo occasionalmente si sovrappongano localmente gli effetti dei due distinti apporti di materia.

Occorre dunque stabilire se i fatti osservati giustificano o no tale affermazione. A tale scopo dovremo decidere, se l'area con

mineralizzazione mista osservata sia o no sensibilmente diversa da quella che ci si dovrebbe aspettare per la casuale sovrapposizione dei due eventi, e quindi calcolare :

1<sup>a</sup>) la probabilità che un determinato punto risulti mineralizzato in una certa maniera, ad. es. a skarn.

2<sup>a</sup>) la probabilità che un determinato punto sia invece mineralizzato a ferro.

3<sup>a</sup>) infine, da queste due probabilità, calcolare la probabilità che uno stesso punto sia mineralizzato tanto ad ossidi di ferro come a skarn, nell'ipotesi che i due eventi di mineralizzazione siano indipendenti.

Dalla probabilità di incontrare punti con mineralizzazione mista sarà quindi possibile risalire all'estensione che ci si deve ragionevolmente aspettare per l'area a mineralizzazione mista nell'ipotesi che le due mineralizzazioni siano indipendenti: e così finalmente porre l'ipotesi stessa alla prova dei fatti.

Come si vede, il ragionamento è fondato sulla premessa (derivante dai principi generali del calcolo della probabilità) che dall'ipotesi d'indipendenza segua un ben determinato tipo di relazione fra le probabilità 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> e la probabilità composta 3<sup>a</sup>. Perciò nel ragionamento ha una parte fondamentale la forma della relazione intercorrente fra le probabilità ed i dati di osservazione: e dal punto di vista logico tale relazione presenta due aspetti.

Consideriamo anzitutto le aree F ed S come dati empirici preliminari, poichè ovviamente essi non dipendono dall'ipotesi da provare. La forma della relazione fra queste aree e le probabilità 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> è allora determinata da quella che si conviene di assumere come « area complessivamente considerata ». Scelta una certa area

complessiva A, il rapporto  $\frac{F}{A}$  si può assumere come misura della

probabilità che un certo punto risulti mineralizzato a ferro (proprio nel senso che tale punto risulti godere di tale attributo in una carta geologica), dato che sappiamo già, a) essere F l'estensione entro A dell'area mineralizzata a ferro, b) che il punto conside-

rato appartiene ad A. Analogamente,  $\frac{S}{A}$  si può assumere come

misura della probabilità che un punto di A sia mineralizzato a skarn. Tutto ciò esprime il fatto che, oltre alle due premesse a) e b), non sappiamo altro circa la distribuzione dei singoli tipi di minera-

*lizzazione entro l'area complessivamente considerata.* Possiamo quindi adesso precisare il significato di questa ultima espressione: l'area complessivamente considerata deve soltanto essere quella per cui la distribuzione delle singole mineralizzazioni è sufficientemente uniforme.

È stata pertanto calcolata un'area corrispondente a questo requisito. Come del resto era logico attendersi, tale regione risulta ben definita dal punto di vista geologico: una striscia (larga m 150) lungo la traccia di ciascuna delle faglie dirette dell'Elba orientale, soddisfa infatti alla condizione riconosciuta essenziale per A. Dall'insieme di faglie considerato resta tuttavia esclusa la grande faglia che interessa il promontorio sud-est dell'Isola, e sulla quale si trovano allineati i tre giacimenti del Ginevro, Stagnone e Sassi Neri; ciò a causa della natura singolare di questi tre adunamenti ferriferi, natura a cui è stato in precedenza accennato e per la quale dobbiamo considerarli come sostanzialmente diversi dagli altri adunamenti ferriferi elbani. La nostra « area complessivamente considerata » viene dunque ad assumere il significato fisico di « area di possibile mineralizzazione per effetto di faglie ». Ed in realtà non si ha praticamente alcun giacimento che venga a cadere al di fuori dell'area così calcolata (quei giacimenti che hanno estensione lineare superiore a m. 150 occupano infatti aree interessate da più faglie parallele) mentre alcuni adunamenti ne resterebbero, almeno in parte, esclusi, ove si convenisse di considerare un'area complessiva di minore estensione.

La lunghezza complessiva delle intersezioni di questo gruppo di faglie con la superficie del terreno risulta all'incirca di m  $1,88 \cdot 10^4$  e pertanto la nostra area complessiva A risulta avere un'estensione data da

$$A = 2,82 \cdot 10^6 \text{ mq}$$

trascurando, perchè irrilevante, l'effetto della sovrapposizione di strisce contigue.

Per quanto detto in precedenza, cioè usando F ed S come dati empirici preliminari e purchè A soddisfi alle condizioni ora specificate,  $\frac{F}{A}$  ed  $\frac{S}{A}$  sono dunque le probabilità che un certo punto sia mineralizzato a ferro oppure, rispettivamente, a skarn. *Se il fatto che una zona sia mineralizzata a ferro non altera la probabilità*

che essa sia pure mineralizzata a skarn e viceversa, allora la probabilità che un certo punto appartenga tanto all'area mineralizzata a ferro come all'area mineralizzata a skarn, cioè che appartenga ad un'area mista, è espressa ovviamente dal prodotto  $\frac{F S}{A^2}$ .

La parte finale e decisiva dell'argomentazione, e cioè il confronto tra le conseguenze dell'ipotesi di *indipendenza* e le osservazioni naturali, riposa di nuovo sul confronto fra la probabilità (questa volta dedotta e dalle premesse generali e dall'ipotesi da provare), e le estensioni delle aree (desunte direttamente dall'osservazione). Cercheremo quindi di rendere più chiara che sia possibile la forma di questa relazione, anche in questo suo secondo aspetto, logicamente simmetrico a quello precedentemente discusso.

Notiamo anzitutto che la probabilità  $\frac{F S}{A^2}$  risulta eguale per tutti i punti dell'area complessiva considerata: costanti per tutti i punti di A sono infatti  $\frac{F}{A}$  ed  $\frac{S}{A}$ , date le proprietà di cui risulta godere l'area misurata da A. Allora, procedendo intuitivamente, si pensi di suddividere l'area complessiva A in elementi di superficie molto piccoli, o, al limite, infinitesimi; poichè ciascun elemento d'area ha  $\frac{F S}{A^2}$  probabilità di appartenere ad una zona con mineralizzazione mista, se gli elementi di superficie sono N (o, al limite, infiniti),  $\frac{F S}{A^2} \cdot N$  sarà il più probabile numero degli elementi di superficie con mineralizzazione mista. Se l'area di ciascun elemento di superficie è  $\sigma$ , con che si ha ovviamente:

$$N \sigma = A$$

il valore più probabile per l'estensione dell'area con mineralizzazione mista sarà evidentemente:

$$M_p = \frac{F S}{A^2} \cdot N \sigma = \frac{F S}{A} \quad [1]$$

ed il risultato è valido qualunque sia N.

Pertanto il prodotto della probabilità composta  $\frac{F S}{A^2}$  per la misura dell'area totale A fornisce il valore più probabile per l'esten-

sione dell'area con mineralizzazione mista a skarn e ad ossidi di ferro: ciò, ripetiamo, nell'ipotesi di indipendenza fra i due eventi rappresentati da ciascun tipo di mineralizzazione.

Sostituendo nella [1] i valori numerici di F, S ed A, si può calcolare dunque l'estensione più probabile dell'area con mineralizzazione mista, e precisamente si trova:

$$M_p = 2,74 \cdot 10^5 \text{ mq} .$$

Il confronto fra questo valore e l'estensione effettivamente riscontrata per l'area a mineralizzazione mista

$$M = 2,62 \cdot 10^5 \text{ mq}$$

dice chiaramente che l'area a mineralizzazione mista (skarn-ossidi di ferro) esistente nell'Elba orientale è eguale, o addirittura inferiore, a quella da aspettarsi nel caso di indipendenza: le zone miste osservate sono pertanto giustificabili come *un effetto di pura casualità*.

Con ciò non si vuol naturalmente negare l'assenza di legami genetici di qualsiasi tipo fra i minerali di ferro e gli skarn: risulta però dalla presente discussione che l'essere una zona mineralizzata a ferro non altera la probabilità che essa sia anche mineralizzata a skarn e viceversa, ciò che evidentemente è incompatibile con l'ipotesi formulata esplicitamente dal Lotti (ed implicitamente ammessa dopo di Lui) che gli skarn rappresentino un prodotto di contatto tra i minerali di ferro ed i calcari. La correlazione topografica osservata fra ossidi di ferro e skarn non giustifica dunque questo punto di vista, ma è da notare anzi che la esistenza di zone miste deve imputarsi (anzichè a fenomeni di contatto) al solo fatto che la risalita a giorno di entrambe le correnti mineralizzatrici avvenne attraverso lo stesso sistema di faglie. Da ciò consegue che le mineralizzazioni di entrambi i tipi dovevano necessariamente cadere entro una medesima area complessiva, e quindi almeno in parte sovrapporsi per motivi del tutto accidentali.

A questo proposito possiamo infine sottolineare un aspetto sostanziale insito nella scelta dell'area totale A. In effetti, il criterio da noi adottato potrà sembrare al geologo un po' troppo formale, e quindi piuttosto artificioso: si faccia però attenzione al fatto che, considerando una certa area complessiva piuttosto che un'altra, non si altera semplicemente la soluzione numerica del problema (valore numerico della probabilità di un dato evento),

bensi viene spostata la natura stessa del problema, cioè si passa a considerare la probabilità di *eventi diversi* da quello che a noi presentemente interessa.

Se, ad es., si fosse considerata come « area complessiva » l'intera superficie dell'Isola d'Elba, ovviamente maggiore di quella da noi adottata, avremmo trovato, come si vede subito dalla [1], che l'area mista più probabile sarebbe stata significativamente diversa (e precisamente di gran lunga inferiore) a quella effettivamente riscontrabile, ed avremmo pertanto concluso per accettare l'ipotesi genetica formulata dal Lotti. Ma la relazione così trovata sarebbe stata invece quella, ben nota, costituita dal fatto che il percorso di entrambi i convogli mineralizzanti fu condizionato dallo stesso sistema di faglie. Non è però tale correlazione quella che a noi presentemente interessa di stabilire, bensì piuttosto il decidere se sia lecito o no considerare gli skarn come manifestazioni di contatto degli ossidi di ferro: e per evitare di esser tratti in inganno nei confronti di tale ricerca era appunto necessario scegliere l'area complessiva A nel modo da noi precedentemente specificato.

Per concludere, riassumiamo a questo punto il risultato essenziale da noi conseguito: l'esistenza di zone con mineralizzazione mista skarn-ossidi di ferro non può in alcun modo costituire una prova attendibile a favore della vecchia idea che gli skarn elbani rappresentino un semplice prodotto di contatto fra la mineralizzazione ad ossidi di ferro ed i calcari. Ciò del resto appare chiaramente anche dal fatto che, contro 18 affioramenti di soli ossidi di ferro e 12 affioramenti di soli skarn, si hanno in tutta l'Elba solo 5 casi di coesistenza di skarn con ossidi di ferro.

E' provato dunque che l'ipotesi nulla, almeno in assenza di ulteriori informazioni geologiche, è senz'altro la più attendibile a questo proposito: ciò permetterà, nel seguito, di considerare l'evento « venuta degli skarn » come *indipendente* dall'evento « mineralizzazione ad ossidi di ferro », e pertanto *non necessariamente ad esso contemporaneo*. I risultati delle nostre osservazioni dirette in precedenza esposte nel paragrafo II°, permettono anzi, se pur in maniera soltanto indicativa, di ritenere che gli skarn siano di formazione successiva (almeno per Capo Calamita) rispetto ai minerali di ferro primari.

Una regolarità di ordine diverso è tuttavia riscontrabile a pro-

posito della associazione fra skarn ed ossidi di ferro: ed è che nei casi di mineralizzazione mista si ha costante presenza di magnetite pseudomorfa su ematite; materiale questo che, viceversa, abbiamo potuto riscontrare soltanto nei giacimenti di tipo misto. Tale questione sarà comunque estesamente ripresa più oltre, ed il significato di questa regolarità verrà chiarito in sede di discussione dei dati sperimentali.

#### IV. - Indagini sui costituenti minori. Loro rapporti con la genesi del giacimento.

##### a) - *La genesi del giacimento: posizione del problema dal punto di vista geochimico.*

Tra le varie questioni connesse con la genesi dei giacimenti elbani ed affrontate nella presente nota, la prima in ordine logico è indubbiamente quella di stabilire a quale momento del ciclo geochimico del ferro siano da attribuire i fenomeni di arricchimento studiati.

Sembra pacifico escludere per i giacimenti elbani un'origine sedimentaria; in due accurati lavori geochimici il Landergren (42) (43) ha tuttavia avanzato il dubbio che siano stati sopravvalutati gli effetti dell'attività endogena in connessione con l'arricchimento degli elementi (ed in particolare del ferro) nella litosfera superiore. Sembrerebbe anzi conveniente, da questo punto di vista, suddividere i processi minerogenetici in due momenti distinti, specialmente quando si tratti di problemi complicati dalla presenza di fenomeni metamorfici. Il « momento primario » è l'arricchirsi degli elementi presenti in ciascun adunamento minerario, mentre il « momento secondario » include i processi successivi, che conferiscono al prodotto dell'arricchimento primario le loro caratteristiche peculiari.

Nel caso dei giacimenti elbani questo processo secondario è indiscutibilmente legato a fenomeni endogeni: sarebbe tuttavia interessante poter stabilire se il momento primario implica arricchimenti dovuti al comportamento, del resto ben noto, del ferro durante il suo ciclo endogeno di migrazione.

Una volta impostato il problema in questi termini, i fenomeni genetici del giacimento potranno venir inquadrati in uno dei tre schemi seguenti:

Origine puramente ed interamente magmatica, cioè da processi inerenti a fenomeni di differenziazione intesi nel senso di Niggli (44) (45) (46) (47).

Origine migmatite, cioè da rifusione e palinogenesi di sedimenti, con trasporto e redistribuzione degli elementi — nel caso nostro il ferro — in essi presenti.

Origine metamorfica, cioè da semplice ultrametamorfismo in loco, senza imponenti fenomeni di migrazione selettiva, di adunamenti preformati per via esogena.

Quest' ultima alternativa fu ritenuta valida da Landergren per i giacimenti di ferro fosforoso del Grängsberg svedese; alla medesima conclusione, e su di un piano più generale, era del resto già pervenuto Klockmann (48) nei confronti dei giacimenti a magnetite « metamorfici di contatto ».

E' invece dubbio, anche in tesi generale, se le prime due alternative possano considerarsi realmente distinte, o non siano piuttosto due diverse interpretazioni — ciascuna spinta per proprio conto ai limiti estremi — di un medesimo quadro di fenomeni naturali. Sembra d'altronde plausibile ammettere che tutte le manifestazioni di mineralizzazione connesse con il plutonismo delle aree orogeniche siano da riferirsi ad una causa comune, e che pertanto non sia logico cercare di attribuire ad uno dei due cicli — magmatico o migmatite — questa e non quella singola mineralizzazione o gruppo di mineralizzazioni. Si dovrebbe dunque, se del caso, decidere — in toto o in parte — fra le due ipotesi operando su di un piano di maggior generalità, ma tale complessa questione esula dai limiti di questa ricerca. Ogni distinzione al riguardo è del resto inessenziale al nostro scopo, in quanto non sembra possibile, almeno allo stato attuale delle conoscenze, una sua traduzione operativa termini di fatti empiricamente accertabili.

Le due ipotesi qui discusse formano dunque ai nostri fini un insieme unitario, data l'impossibilità di decidere al loro riguardo con i soli mezzi sperimentali di cui oggi dispone il geochimico: da questo punto di vista tale alternativa può invece ulteriormente specificarsi in « ortomagmatica » ed « idrotermale » (1), a seconda che

---

(1) Usiamo qui tale termine nella sua accezione più vasta, comprensiva di tutti gli stadi finali di differenziazione magmatica, dal pegmatitico-pneumatolitico all'idrotermale propriamente detto. Alternativa « idrotermale » significherà dunque la provenienza dei mineralizzatori da fasi volatili originatesi (nei soli

gli ossidi di ferro si pensino derivati dalla cristallizzazione di una massa fusa (di cui gli skarn dovrebbero eventualmente costituire la parte silicata), oppure provenienti dai componenti volatili di una massa plutonica. Rimandiamo all'esposizione di Penta (51) per quanto concerne il significato di questa alternativa dal punto di vista delle teorie migmatiche di Rittmann e Cloos.

La terza ipotesi (metamorfica) ha invece un suo significato intrinseco ed operativamente precisabile, ai fini dell'indagine sperimentale, in una diversa distribuzione di costituenti minori.

Le tre possibilità or ora accennate (ed il cui insieme forma a nostro avviso una disgiunzione completa) possono dunque tradursi empiricamente in una diversa distribuzione di certi elementi. Particolarmente il titanio ed il vanadio possiedono un comportamento geochimico significativo ai fini del nostro problema: passiamo quindi a discutere brevemente le diversità di distribuzione che, per questi due elementi, sono da attendersi in conformità con le regole della geochimica. Accanto a tutto ciò saranno naturalmente tenute presenti, a titolo di confronto, anche le osservazioni di natura geologica, di cui ci limitiamo ad accettare i risultati sino a questo momento acquisiti.

L'ipotesi ortomagmatica è resa estremamente improbabile dall'insieme delle osservazioni geologiche finora compiute, e che concordano nell'indicare la mineralizzazione in oggetto come un tipico esempio di « mineralizzazione di faglia »; nuovo ed importante argomento a sfavore è che tutta la magnetite appare pseudomorfa su ematite.

La distribuzione del titanio e del vanadio negli ossidi ortomagmatici è conosciuta in modo abbastanza soddisfacente. Il primo di questi elementi mostra un tenore variabile (con apparente regolarità) in funzione dello stadio di differenziazione a cui compete il processo di segregazione: dall'1,5% negli ossidi di prima formazione fino al 18% nelle « magnetiti titanifere » (52). Meno regolare il comportamento del vanadio: tuttavia esso mostrerebbe, secondo

---

stadi finali, od anche negli iniziali per i sostenitori delle teorie migmatiche) in connessione con la messa in posto di un plutone. E' in questo senso lato che il Brown (49) definisce « idrotermale » la teoria di Niggli, contrapponendola a quella dei livelli cristallini di magma metallifero sostenuta, tra gli altri, da Kennedy (50).

Wilson (53) una tendenza a concentrarsi nei differenziati magmatici intermedi, corrispondenti appunto alle magnetiti, nelle quali può raggiungere talora concentrazioni di 12.000 gr/ton. Questi dati sono d'altronde prevedibili dal confronto dei raggi ionici di  $Fe^{+++}$ ,  $Ti^{+++}$ ,  $V^{+++}$ , e trovano buona conferma nello studio geochimico di giacimenti particolarmente significativi quali il celebre complesso di Bushveld (53): in perfetto accordo sono i risultati di Landergrén (43) e di Leutwein (54).

Se questa dunque fosse l'ipotesi da accettare per la genesi del giacimento di Capo Calamita, sarebbero da attendersi, nei minerali di questa provenienza, elevati contenuti di titanio e di vanadio, dell'ordine rispettivamente di molte decine di migliaia e di qualche migliaio di gr/ton; specialmente il primo di questi due elementi dovrebbe essere particolarmente arricchito, con conseguente elevato valore del rapporto  $Ti/V$ .

I giacimenti di tipo «idrotermale» prendono origine, secondo la corrente teoria di Niggli sulla differenziazione magmatica, (1) da residui presumibilmente impoveriti di quegli elementi, quali appunto il titanio ed il vanadio, che si concentrano nei precedenti prodotti solidi di cristallizzazione (54) (55) (56) (57) (58). D'altro canto è noto che l'unica interpretazione coerente per le particolarità offerte da alcuni giacimenti idrotermali relativamente assai ricchi in vanadio (ad es. Bleiberg in Carinzia) è quello di ammettere una interazione in grande stile fra soluzioni mineralizzanti e sedimenti argilloso bituminosi (59) (60) (61) (62). Determinazioni eseguite da Minguzzi (34) su materiali elbani di Rio Marina, di origine pneumatolitico-idrotermale, mostrano inoltre una singolare povertà di questi elementi.

Secondo questa ipotesi, si dovrebbe poter quindi riscontrare nei minerali ferriferi di Capo Calamita una spiccata scarsità di titanio e di vanadio, con un rapporto  $Ti/V$  non molto dissimile da quello medio noto per la litosfera.

Per quanto concerne infine la terza alternativa (origine da sedimenti metamorfosati) è un fatto ormai accertato in geochimica

---

(1) Nel seguito di questo lavoro sarà adottata la più corrente terminologia propria della teoria magmatica sull'origine dei giacimenti metalliferi. L'aver adottato il linguaggio proprio di una teoria anziché dell'altra non implica però da parte nostra alcuna presa di posizione al riguardo.

(55) (63) (64) che titanio e vanadio (e quest'ultimo in modo ancor più spiccato) tendono a concentrarsi tanto nei minerali ferriferi sedimentari quanto nelle rocce ad essi normalmente associate. Empiricamente questi giacimenti saranno dunque caratterizzati da valori assoluti piuttosto elevati per i contenuti di titanio e vanadio e da un rapporto Ti/V nettamente inferiore a quello medio noto per la litosfera (55). Notevole è pure la presenza di forti quantità di fosforo nei giacimenti di questo tipo (42).

Allo scopo di decidere fra queste tre ipotesi, era quindi opportuno lo studio dei costituenti minori presenti nel giacimento. A questo proposito, utilizzando i principi generali del metodo degli elementi-guida, enunciati da Goldschmidt nel 1932-33 (65) (66), ci siamo avvalsi di ricerche spettrografiche semiquantitative, determinando nei vari materiali alcuni elementi la cui storia geochemica fosse nota, almeno nei confronti dei processi naturali di cui si doveva riconoscere l'intervento.

Da quanto precede risulta che, in particolare, la distribuzione del titanio e del vanadio bene si presta a caratterizzare le diversità genetiche tra le quali si doveva decidere: pertanto questi due elementi furono da noi prescelti quale coppia-guida.

#### b) - *Metodi di determinazione dei costituenti minori.*

I materiali analizzati in questa prima fase delle ricerche furono campioni medi, opportunamente preparati, tanto dei minerali utili come delle rocce presenti nel giacimento. E' stata anche eseguita la ricerca dei costituenti minori presenti negli skarn e nei calcari, allo scopo di avere un termine di riferimento che permettesse una migliore valutazione dei risultati ottenuti.

Queste indagini sui costituenti minori furono condotte per via prevalentemente spettrografica: solo per la determinazione di titanio e manganese vennero impiegati metodi colorimetrici.

L'eccitazione dei minerali di ferro nell'arco elettrico presenta gravi difficoltà tecniche se condotta nel modo normale su elettrodi di carbone forati. E' infatti frequente che il globulo fuso, totalmente o parzialmente metallico, venga spinto fuori dalla cavità dell'elettrodo, specie se quest'ultima è profonda e sottile: cioè quando la goccia che tende a formarsi per azione della tensione

superficiale risulti di diametro superiore a quello del foro che la contiene.

Molteplici tecniche furono proposte per ovviare a questo inconveniente: ad es. Minguzzi e collaboratori aggirarono la difficoltà controllando il riempimento degli elettrodi e diluendo la fase metallica con solventi di varia natura, silicati (34) (67) o borace (68).

Nel corso della presente ricerca, per suggerimento del Dott. F. Tonani (<sup>1</sup>), è stata applicata una tecnica che presenta analogia

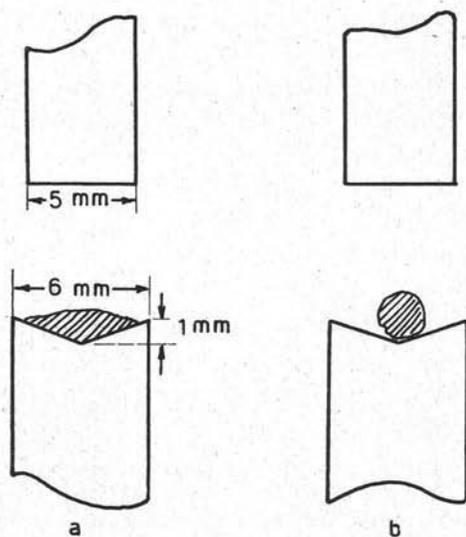


Fig. 1. — Forma e dimensioni dell'elettrodo di grafite (in basso) e del contro-elettrodo di carbone purificato (in alto) impiegati per l'eccitazione nell'arco elettrico dei minerali di ferro,

- a) Disposizione della polvere da analizzare prima della ripresa.
- b) Posizione del globulo che si forma durante la ripresa.

con quella detta dell'«arco su globulo», ma che deriva più direttamente dal classico elettrodo di Pfund (69), attraverso varianti rivelatesi necessarie per le applicazioni analitiche.

In primo luogo è stata modificata la natura dell'elettrodo superiore. Già Strong (70) consiglia di usare grafite, anziché ferro, per garantire maggiore stabilità all'arco secondo Pfund; noi abbiamo impiegato bacchette di carbone, purificate con l'attrezzatura

(<sup>1</sup>) A cura del quale il metodo è attualmente in corso di elaborazione definitiva, ed a cui porgiamo adesso un vivo ringraziamento.

in funzione presso questo Istituto (71). L'elettrodo inferiore è di grafite, anzichè di ferro come nell'elettrodo di Pfund; non si è verificato se quest'ultimo materiale presenti svantaggi sostanziali. Non sembra tuttavia ovvia l'esclusione di una simile possibilità.

Dell'elettrodo di Pfund è risultata essenziale la forma della parte inferiore: si sono rivelati critici il diametro del supporto ed, in minor misura, l'angolo al vertice della svasatura conica. Nonostante i tentativi diretti in questo senso, è risultato impossibile, per quanto senza chiari motivi, l'impiegare per l'elettrodo inferiore (supporto del globulo) le più economiche bacchette di carbone purificato.

Sebbene non siano state ancora fatte verifiche completamente esaurienti, tutto fa pensare che si tratti di una sorgente spettrale dotata di grande regolarità e pregi non comuni per l'analisi spettrochimica quantitativa. La volatilizzazione dalla sostanza può agevolmente rendersi completa, eliminando così il pericolo di spettri difettosi per insufficiente distillazione. Ove al contrario interessi sfruttare la distillazione frazionata, può portarsi all'emissione una quantità di sostanza talmente grande, e la cui evaporazione può rendersi così lenta (anche oltre tre minuti) che lo scopo viene agevolmente conseguito. Lo spettro risulta estremamente intenso, cosicchè nei nostri minerali, ad esempio per il Ni ed il Co, diventano utilizzabili le righe dell'ultravioletto intorno a 2300 Å, righe che appaiono privilegiate dato l'eccellente potere risolutivo offerto dallo strumento in questo campo spettrale.

Ulteriori e notevoli effetti risultano dalla polarità della goccia fusa; in primo luogo essi dipendono certamente dalla temperatura del globulo, che, se catodo, si mantiene a fusione tranquilla, mentre se anodo entra in ebollizione.

Da quanto sin qui detto è evidente il limite di applicabilità del metodo: esso è fornito dall'esigenza che il globulo fuso sia conduttore, cosa del resto perfettamente verificata nel caso di riprese su ossidi di ferro. Si sottintende infine che occorre eliminare nei confronti della originaria apparecchiatura di Pfund (69) ogni accessorio che possa apportare elementi estranei, ad esempio il volatilissimo rame, nelle vicinanze dell'arco.

Dopo i lavori preliminari di messa a punto, fu ripresa una prima lastra orientativa che servì a stabilire le condizioni sperimen-

tali definitive: tempo di esposizione, intensità di corrente, polarità del globulo. Successivamente fu eseguita la lastra a scopi analitici, la cui ripresa è stata effettuata usando il filtro a tre gradini (100, 20, 4 % di trasmittanza): messa a fuoco del banco ottico su  $\lambda = 3100 \text{ \AA}$ ; fenditura  $6\mu$ ; intensità di corrente 2-3 amp.; tempo complessivo di ripresa 2 primi. La parte finale della evaporazione è stata ripresa separatamente per l'esame degli elementi refrattari.

E' stata usata lastra Ferrania ultracontrasto orto, sviluppata in rodinal per 6 primi a  $18^\circ \text{ C}$ .

Per via colorimetrica sono state invece condotte le determinazioni relative al titanio ed al manganese. Per questi due elementi, i metodi colorimetrici presentano pregi di sensibilità, accuratezza e precisione confrontabili con quelli offerti dai metodi spettrografici, nei confronti dei quali, nel caso di analisi relative ad una serie non troppo numerosa di campioni, offrono pure i vantaggi di una maggiore rapidità di esecuzione.

Fu da noi adottato per queste determinazioni il metodo classico (manganese come ione permanganico e titanio come acido pertitanico), leggermente modificato allo scopo di aumentarne la sensibilità. Tenendo fisso a 25 cc. il volume della soluzione (l'interferenza dell'ione ferrico veniva eliminata con aggiunta di acido fosforico), il confronto fu eseguito in recipiente non graduato, aggiungendo, con microburetta, una soluzione titolata di titanio o manganese fino ad eguaglianza di colore. Prove di controllo mostrarono che in queste condizioni il metodo poteva considerarsi quantitativo fino ad un limite inferiore di 130  $\gamma$  per il titanio ed 80  $\gamma$  per il manganese; un apprezzamento qualitativo era ancora possibile per quantità di 30 e 20  $\gamma$  rispettivamente. Operando su campioni di gr. 1, ciò significa evidentemente la sensibilità di 20 e 30 p. p. m. rispettivamente.

L'esecuzione di prove ripetute ha mostrato una riproducibilità di questo metodo corrispondente ad un errore standard inferiore al 20 % del contenuto, dal limite sopraindicato per i dosaggi quantitativi fino a 25000  $\gamma$  per entrambi gli elementi; l'optimum di precisione risultava intorno a 200  $\gamma$  di manganese e 400  $\gamma$  di titanio, con un errore standard di circa il 5 %.

I campioni di ciascuna sostanza furono preparati impiegando le cautele del caso (72); in particolare fu evitata la macinazione di grossi frammenti sia nel mulino a palle sia nel mortaio di Abich; allo scopo di evitare ogni pericolo di contaminazione fu

pure evitato di setacciare le polveri ottenute facendo uso del solo mortaio di agata.

c) - *Esposizione e discussione dei risultati sperimentali.*

I risultati delle nostre indagini sui costituenti minori sono riassunti nella tabella II<sup>a</sup>, ove si riportano le valutazioni semiquantitative che conseguono sia dalle ricerche spettrografiche, sia dalle determinazioni colorimetriche di titanio e manganese. I dati sono confrontati con i valori medi ottenuti da Minguzzi per materiali provenienti da tutti i giacimenti elbani.

TABELLA II. — *Elementi in tracce nel minerale ferrifero e nelle rocce di Capo Calamita.*

Elemento	Minerale ferrifero medio Capo Calamita	Skarn medio Capo Calamita	Dolomia calcarea media Capo Calamita	Media Magnetiti (34) (35)	Media ematiti (34) (35)
Alluminio	m	—	—	m	m — d
Calcio	d	—	—	tr — d	tr
Stronzio	ass.	tr	d		
Bario	ass.	tr	tr		
Magnesio	f	—	—	m — f	d
Boro	m	113	ass.		
Berillio	d	tr	ass.		
Silicio	f	—	f	m — f	d
Germanio	ass.	tr	ass.		
Manganese	1910	3200	≤ 20	2000	310
Titanio	300	—	≤ 30	570	450
Vanadio	tr	—	tr	tr	ass.
Zinco	d	d	ass.		
Rame	d	d	tr	d	d
Stagno	d	d	ass.		
Nichel	tr	tr	tr?	ass.	tr
Cobalto	tr	tr?	ass.		
Cromo	tr	ass.	ass.		
Arsenico	tr	ass.	ass.		

I valori numerici esprimono parti per milione.

I costituenti maggiori non figurano in questa tabella. Per gli skarn, dall'ulteriore corso delle ricerche, risulta l'esistenza di più famiglie caratterizzate ciascuna da un diverso contenuto in Ti e V; non ha pertanto senso il calcolo di valori medi.

ass. assente

tr? tracce dubbie

tr tracce

d in debole quantità

m in media quantità

f in forte quantità

Questi risultati sono abbastanza netti per quanto riguarda gli elementi guida prescelti, e, da un punto di vista geochimico, confermano per Capo Calamita l'origine pneumatolitico-idrotermale già assegnata ai giacimenti elbani in base a criteri geologici e petrografici.

Il titanio è apparso presente in quantità spettrografiche medie e deboli e la sua determinazione colorimetrica nei minerali metallici ha fornito un valore abbastanza concordante con quello trovato da Minguzzi (34); il tenore di questo elemento è inoltre pressochè indipendente dalla natura mineralogica dei singoli campioni. Le piccole quantità di vanadio da noi riscontrate hanno permesso soltanto delle determinazioni semiquantitative: il rapporto Ti/V è comunque dello stesso ordine di grandezza di quello medio per la litosfera.

Quanto agli altri costituenti minori riscontrati nel giacimento ci siamo limitati ad estendere ed approfondire i dati precedentemente noti, ed a discutere il probabile significato geochimico della loro presenza.

#### *Alluminio, magnesio, calcio.*

Dati i rapporti di isomorfismo intercorrenti tra  $Fe^{+++}$  e  $Al^{+++}$  nonchè fra  $Fe^{++}$  e  $Mg^{++}$ , ed in misura molto più limitata anche fra  $Fe^{++}$  e  $Ca^{++}$ , la presenza di questi tre elementi nel minerale ferroso appare abbastanza ovvia dal punto di vista cristallografico. In tesi generale l'alluminio, con raggio ionico piccolo, si concentra di preferenza in prodotti di alta temperatura (53). Per il calcio ed il magnesio non si conoscono simili regolarità degne di nota; sembra se mai, che il magnesio sia più abbondante negli ossidi di ferro di alta temperatura. Tali conclusioni sono state però raggiunte per materiali di origine ortomagmatica e non è pertanto certa la loro validità in casi diversi.

E' da notare poi che qualsiasi conclusione relativa a questi elementi va presa con cautela, in quanto la loro presenza potrebbe essere dovuta a tracce di ganga rimaste ad inquinare i campioni. È stato notato infatti come i materiali silicati compenetrino la magnetite pseudomorfa insinuandosi in veli sottili fin entro gli originali piani di sfaldatura. Per quanto riguarda le rocce (skarn e calcari) questi elementi assumono il ruolo di costituenti fondamentali e pertanto non è il caso di discutere qui il loro significato.

### *Stronzio e bario.*

Per quanto riguarda lo stronzio, non risulta che questo elemento sia stato segnalato come costituente minore di minerali metallici del tipo di quelli qui esaminati; tracce spettrografiche di bario, minime e non perfettamente sicure, furono segnalate da Minguzzi e Talluri in piriti di origine eruttiva (67). Sembra dunque che la loro assenza nel minerale metallico non offra particolari problemi. Per quanto riguarda le piccolissime quantità di Sr e Ba riscontrate negli skarn e nei calcari, la loro presenza è attribuibile al noto isomorfismo di questi due elementi con il calcio ed il potassio.

### *Boro.*

È ben noto che il boro è un tipico costituente volatile dei magmi. La sua presenza potrebbe quindi essere buon indizio di una origine pneumatolitico - idrotermale della mineralizzazione. Per quanto concerne la presenza di questo elemento, potrebbe affacciarsi il dubbio che esso provenga dal carbone usato come controlettrodo: le sue righe appaiono però, nel caso dei minerali ferrosi, nettamente rinforzate in confronto di quelle emesse, in analoghe condizioni, dai soli carboni. Ciò non si verifica per i calcari e quindi la sua presenza in queste ultime rocce resta oltremodo incerta.

### *Berillio.*

Questo elemento è presente in quantità molto piccole; tuttavia la sua riga ultima 3321,3 è riscontrabile con certezza, e particolarmente evidente negli spettri ripresi verso la fine della volatilizzazione. La sua presenza sarebbe indizio di origine della mineralizzazione da residui magmatici volatili, entro i quali questo elemento è arricchito talora in modo imponente.

### *Manganese.*

Per questo elemento sono state eseguite dosature colorimetriche col metodo a suo luogo descritto. Il valore riscontrato per il campione medio di minerale utile concorda perfettamente con la media dei valori riscontrati da Minguzzi (34) per le magnetiti. Si noti la differenza fra magnetiti ed ematiti rilevabile nei dati di questo Autore: la questione presenta un certo interesse e sarà ripresa più oltre.

Anche il significato delle concentrazioni negli skarn e nei calcari sarà oggetto di una ulteriore discussione.

#### *Zinco, rame e stagno.*

Questi elementi sono presenti (fatta eccezione per i calcari) in quantità piccole ma sicure, ed appaiono con particolare evidenza negli spettri di prima volatilizzazione. La loro presenza nei campioni esaminati è ben comprensibile, vista anche la loro grande diffusione (sia pure talvolta in minima quantità) in tutti i giacimenti della provincia mineraria toscana. Essi sono pure presenti, con il rame di gran lunga predominante, sotto forma di minerali propri (solfuri e solfosali) entro gli skarn di questo giacimento.

#### *Nichel e cobalto.*

Tracce minime, ma sicure, di questi elementi sono riscontrabili negli spettri del minerale di ferro, particolarmente nella zona delle alte frequenze; altrettanto non può però dirsi per gli skarn ed i calcari. La loro presenza non offre alcun particolare problema cristallografico o geochimico: è se mai da notare che di regola essi si riscontrano (53) in quantità di gran lunga maggiori (specialmente il nichel) negli ossidi di origine ortomagmatica.

#### *Cromo.*

La sua presenza, limitata del resto al minerale di ferro, è forse dubbia in quanto le righe ultime (4274,8 e 4254,3) appaiono molto deboli e non in tutte le riprese. Il fatto è significativo in quanto tale elemento è costantemente presente in quantità non trascurabile in tutte le magnetiti di origine ortomagmatica (53).

#### *Arsenico.*

La sua presenza in tracce minime e non accertabili con estrema sicurezza è rivelata per il solo minerale di ferro, dalle due righe 2349,84 e 2288,12. Esso è forse presente in quanto è facilmente adsorbito (55) (73) dai gel di idrossido ferrico da cui si è originata la goethite contenuta nel miscuglio analizzato.

#### *Silicio e germanio.*

Le piccole quantità di silicio riscontrate nel minerale ferroso medio son quasi certamente attribuibili a tracce di ganga rimaste

ad inquinare il materiale analizzato; nel calcare invece esso è presente in quantità relativamente forte e nettamente svelabile anche alla analisi chimica. Il germanio riscontrato in tracce negli skarn è da mettere in relazione con la costante presenza di questo elemento nei silicati di origine pneumatolitica.

In base alla breve discussione svolta più sopra intorno al comportamento geochimico della coppia di elementi guida adottata, e dai risultati sperimentali qui esposti, ci permettiamo concludere col Carobbi (38) che « si può escludere per i giacimenti elbani quella genesi magmatica secondaria (rifusione di sedimenti) citata per alcune miniere svedesi (Grängsberg) ». Anche l'origine ortomagmatica, stanti i risultati sperimentali ottenuti, è da rifiutare come contraddittoria non solo con i risultati delle osservazioni geologiche, ma anche con quanto è noto sinora sulla geochimica del titanio e del vanadio.

La concordanza in linea di massima osservata fra i costituenti minori degli skarn e del minerale utile, viene a confermare l'ipotesi (sin qui addotta su basi esclusivamente geologiche) della comune provenienza degli agenti mineralizzatori cui si devono le due mineralizzazioni.

Queste conclusioni confermano pertanto sostanzialmente i risultati fino a questo momento conseguiti dalle indagini condotte per altra via intorno allo stesso problema.

#### V. - Indagini sulla magnetite pseudomorfa di ematite: cause probabili della trasformazione.

Riassumiamo ancora una volta i dati fondamentali che a questo proposito si possono desumere dal confronto dei vari giacimenti elbani ed in particolare dalla descrizione di Capo Calamita:

I° - L'associazione topografica tra minerali utili e skarn non è affatto costante ed uniforme.

II° - Non si verifica mai una paragenesi isogenetica magnetite-ematite <sup>(1)</sup>; inoltre il primo di questi minerali appare quasi

---

(1) Nella raccolta di minerali elbani dell'Università di Firenze sono contenuti alcuni esemplari di magnetite in paragenesi con ematite, ed indicati come provenienti da località (Rio Marina, Rio Albano) non interessate dalla presenza

sempre pseudomorfo sul secondo (forme proprie sono osservabili solo al Ginevra). Tale fatto è di grande importanza ai nostri fini; ci basta a questo punto sottolineare che esso non è ristretto alla sola miniera di Calamita, ma appare evidente anche in altre zone mineralizzate dell'Elba.

III° - La magnetite è presente solo nei giacimenti ove compaiono gli skarn; al contrario non è mai stato possibile verificare una coesistenza — in intima associazione — dell'ematite con gli skarn medesimi.

IV° - Nello stesso giacimento (Calamita), interessato in modo uniforme dal termometamorfismo generale, si ha magnetite pseudomorfa in prossimità degli skarn (cantieri Francesche e Macei) ed ematite lontano da essi (cantiere Punta Rossa).

L'esistenza di pseudomorfo di magnetite su ematite per il giacimento di Capo Calamita non è certo osservazione originale: tuttavia, poichè nessun Autore aveva segnalato la generalità del fenomeno nè lo aveva chiarito nel suo meccanismo e nelle sue possibili cause, ci è sembrato opportuno istituire alcune ricerche al riguardo.

---

di skarn: ciò può sembrare in contrasto con le nostre affermazioni al riguardo. Facciamo notare però che, mentre mancano informazioni esatte circa la provenienza di tali esemplari (essi fanno parte dell'antica raccolta Foresi, priva di indicazioni minuziose riguardo alla provenienza dei singoli pezzi), materiali simili devono considerarsi praticamente introvabili, almeno nelle condizioni attuali dei giacimenti. D'altra parte la magnetite presente in questi esemplari è cristallizzata in forme proprie, ed è perfettamente compatibile con la nostra argomentazione l'ammettere che, in particolari circostanze, tale minerale possa essersi formato accanto alla ematite ed in assenza di skarn. Ripetiamo ancora che ciò che interessa rilevare è l'assenza, all'Elba, di grandi giacimenti pirometasomatici caratterizzati da forti quantità di magnetite *primaria* coesistente con gli skarn ad ilvaite e pirosseno, oppure da magnetite *pseudomorfa* in assenza di questi stessi skarn.

A differenza della collezione Foresi, la collezione Roster è ricca di indicazioni concernenti la giacitura dei singoli campioni. Una indicazione scritta di proprio pugno da questo Raccoglitore nota che «Alla Punta Bianca, come alla Punta Nera, trovai copia di magnetite xxzata che sta sopra, ed è involta in un calcare bianco ceroide, il quale a sua volta riposa sulla quarzite. La magnetite di Capo Calamita è pseudomorfa dell'ematite, come si può accertarsene esaminando attentamente i xx del minerale, che hanno la forma di quelli dell'ematite, mentre son costituiti da altrettanti piccolissimi cristalli ottaedrici o dod. romb. cioè colle forme della magnetite. Questa magnetite è disposta in filoni ben visibili entro al calcare».

Per quanto ne concerne le possibili cause, è noto da numerose esperienze di laboratorio che l'unico agente capace di effettuare la trasformazione ematite → magnetite è un riscaldamento sotto bassa pressione di ossigeno; pertanto è necessario concludere che fenomeni di questo tipo abbiano provocato le pseudomorfosi osservate. Le informazioni geologiche indicano che il giacimento è stato interessato da due soli eventi termici: termometamorfismo generale e venuta degli skarn. In base alle considerazioni svolte in precedenza, quest'ultimo evento può infatti considerarsi indipendente dai fenomeni di mineralizzazione ad ossidi di ferro prevalenti.

Le alternative del problema si riducono pertanto ad accettare o l'uno o l'altro di questi due fenomeni come causa della trasformazione. La questione ha i suoi aspetti collaterali che verranno discussi dopo l'esposizione dei dati sperimentali.

Il materiale occorrente per le indagini è stato campionato partendo dalle masse di magnetite inglobate negli skarn e proseguendo sino alle zone mineralizzate più lontane dagli skarn stessi. Ad intervalli regolari abbiamo operato una serie di prelevamenti che vengono qui di seguito illustrati (1).

M-1) Prelevato al centro delle masse pirosseniche uralitizzate del cantiere Macei. In lamine cristalline nere splendenti, a contorno grossolammente esagonale, di spiccato aspetto ematitico, del tutto simile a quello della ematite ancora reperibile al cantiere Bacino di Rio Marina. I cristalli sono spesso fratturati e ricementati da una pasta di pirosseni in via di alterazione. Fortemente ferromagnetico, con polvere di color nero.

M-2) Prelevato in una zona interna dello skarn al cantiere Francesche. Molto simile al precedente salvo nella minore lucentezza dei cristalli e nella loro fratturazione, qui più intensa. Fortemente ferromagnetico, con polvere nera.

M-10) Prelevato nello skarn delle Francesche, al contatto con i calcari. Il campione è di tipo ematitico micaceo, a grandi e sottili lamine con nettissima sfaldatura basale. Velature tenui di silicati compenetrano il campione. Fortemente ferromagnetico con polvere nera.

---

(1) Per evitare confusioni, nel prosieguo del lavoro indicheremo i campioni col numero del registro di campagna.

M-3) Prelevato nel calcare retico del cantiere Francesche, in prossimità del contatto fra il calcare e gli skarn. Massa compatta di minutissime lamelle di tipo micaceo. Fortemente magnetopolare, con polvere nera.

M-9) Prelevato dalla parte centrale di un filone che, partendo dagli skarn del cantiere Francesche, attraversa il calcare dirigendosi verso Grotta dell'Ebreo; il luogo di raccolta è quasi all'inizio di questo filone. Campione compatto, con piccole cavità rivestite da minuti cristalli a simmetria trigonale e di aspetto ematitico. Meno ferromagnetico dei precedenti, con polvere bruna.

M-7) Prelevato nello stesso filone, ove questo assume un andamento sub-orizzontale. Campione simile al precedente, un po' più compatto ma egualmente ferromagnetico, con polvere bruna.

M-8) Prelevato nello stesso luogo del precedente, in una cavità ove costituisce una spalmatura nera e brillante disposta su tutta la parte interna. Per niente ferromagnetico, con polvere nettamente gialla.

M-6) Prelevato proseguendo ancora nel filone. Campione compatto, grigio scuro, con tracce di struttura laminare, nelle cui cavità si notano aggruppamenti di lamelle a contorno esagonale. La parte compatta è ferromagnetica con polvere rosso-bruna. Le lamine, per niente ferromagnetiche, danno una polvere eguale a quella del campione M-8. Per le determinazioni è stata utilizzata la parte ferromagnetica.

M-5) Prelevato proseguendo ancora nel filone. Costituito da grosse lamine di tipo ematitico su una matrice anch'essa di lamine disposte a strati incrociati. Ferromagnetico e con polvere rosso-bruna.

M-4) Prelevato all'estremità dello stesso filone. Massa vacuolare, costituita da un fitto intreccio di lamelle. Meno ferromagnetico di tutti i campioni precedenti, con polvere rossa.

Nei campioni descritti è stato determinato <sup>(1)</sup> il rapporto molecolare R.M.  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , i cui dati vengono riportati nella tabella III<sup>a</sup>. I campioni analizzati sono stati selezionati al microscopio binoculare onde avere la sicurezza della loro omogeneità.

---

<sup>(1)</sup> Il ferro ferroso è stato determinato solubilizzando il campione in HCl riscaldando debolmente in ambiente di  $\text{CO}_2$  e titolando con soluzione di  $\text{KMnO}_4$  N/10 secondo Margueritte. Il ferro totale è stato dosato attaccando direttamente a caldo con HCl e titolando secondo Zimmermann-Reinhardt.

TABELLA III. — Valori di R. M.  $FeO/Fe_2O_3$  negli ossidi di ferro di Capo Calamita.

Campione	R.M. $FeO/Fe_2O_3$
M 1 . . . . .	0,91
M - 2 . . . . .	0,85
M - 10 . . . . .	0,70
M - 3 . . . . .	0,32
M - 9 . . . . .	0,23
M - 7 . . . . .	0,07
M - 6 . . . . .	0,19
M - 5 . . . . .	0,12
M - 4 . . . . .	0,01

Da questa tabella è stato escluso il campione M-8, il quale, sottoposto all'analisi chimica, ha manifestato l'82,86% di  $Fe_2O_3$  con assenza assoluta del ferro ferroso. La parte restante a 100 è costituita esclusivamente da  $H_2O$  nella proporzione di circa due molecole per ciascuna di  $Fe_2O_3$ : ciò corrisponde abbastanza bene al comportamento dalla goethite la quale, specialmente nelle varietà fibrose, oltre alla molecola d'acqua di cristallizzazione ne contiene assorbita all'incirca un'altra molecola. Il grafico dell'analisi termodifferenziale di questo campione ha manifestato un apice a  $360^\circ C.$ , che può ascriversi tanto alla goethite quanto alla lepidocrocite. Lo spettro di polvere ha comunque confermato che l'esemplare è costituito esclusivamente da goethite.

Per gli altri campioni, dall'esame dei dati riportati nella precedente tabella, può costruirsi il grafico che riportiamo in figura. Essendo stati i campioni prelevati ad intervalli costanti ed a distanze crescenti dai baricentri delle masse di skarn, l'ascissa del diagramma fornisce, in scala arbitraria, la distanza di ciascun campione dalle formazioni di skarn. L'andamento del diagramma indica chiaramente come *il tenore in ferro ferroso diminuisce con l'aumentare della distanza dagli skarn stessi.*

Si è così constatato che il valore di R. M.  $FeO/Fe_2O_3$  è una funzione della ubicazione dei campioni relativamente a quella degli skarn. Tale informazione deve però essere integrata dalla conoscenza della reale natura mineralogica degli esemplari studiati, ed a questo proposito possiamo anzitutto escludere si tratti di una banale associazione di minerali diversi: ciò per l'aver costantemente usato l'accorgimento di scegliere il materiale impiegato dalle parti interne di monocristalli rivelatisi omogenei nelle osservazioni al microscopio.

Si è intrapreso quindi lo studio röntgenografico dei singoli campioni. Dagli spettri di polvere eseguiti con anticatodo di ferro, utilizzando la radiazione  $K\alpha$ , e camera di mm. 57,3 di diametro, si sono calcolati col metodo di Straumanis i valori di  $d_{hkl}$  ed apprezzate visualmente le intensità delle righe. I dati relativi vengono riportati nella tabella seguente. Dall'esame di essa risulta evidente che, mentre i campioni M-1 ed M-2 (R. M.  $FeO/Fe_2O_3 = 0,91$ ) presen-

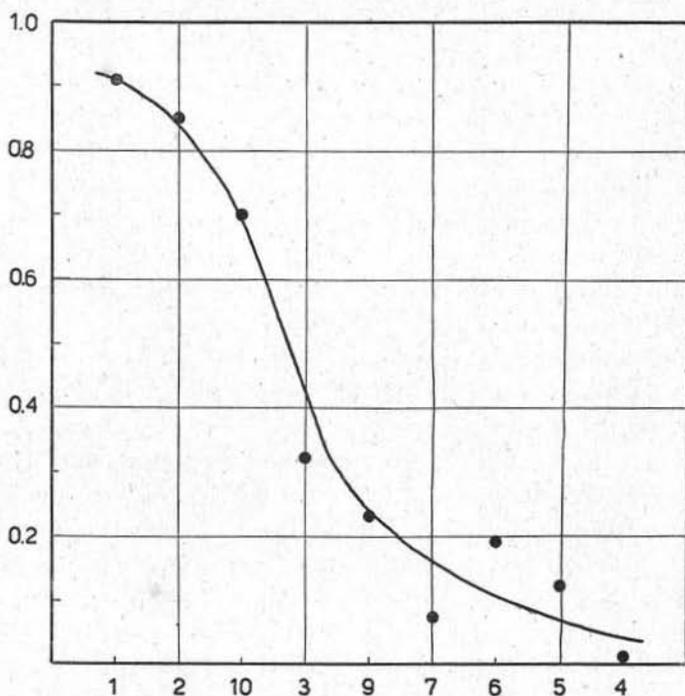


Fig. 2. — Andamento del rapporto R.M.  $FeO/Fe_2O_3$  nel minerale di ferro in relazione alla ubicazione topografica. In ascisse — in scala arbitraria — le distanze dei campioni dai baricentri delle masse di skarn; in ordinate i valori di R.M.  $FeO/Fe_2O_3$ .

tano i  $d_{hkl}$  caratteristici della magnetite, nel campione M-3 (R. M. = 0,32) sono presenti alcune righe dell'ematite, che predominano infine nei campioni successivi e sono le sole, assieme a quelle della goethite, a comparire nel campione M-4. E' stato esaminato anche un esemplare di ematite cristallizzata di Rio Marina (campione E) morfologicamente simile al materiale di Calamita, onde controllare se in essa era presente della magnetite: il campione si è dimostrato purissimo entro i limiti di sensibilità del metodo.

TABELLA IV — Risultati delle ricerche roentgenografiche sui minerali di ferro.

Valori di  $d_{hkl}$  ed intensità relativa delle righe.

Campione M — 1	Campione M — 2	Campione M — 3	Campione M — 9	Campione M — 7	Campione M — 6	Campione M — 5	Campione M — 4	Campione E	Campione M — 8
4,77 d	4,80 dd	4,74 dd	4,12 m	4,10 d	3,68 f	4,88 av	4,85 av	3,94 d	4,15 ff
3,93 d	3,98 d	4,41 av	3,96 dd	3,96 d	3,94 d	4,15 av	4,11 av	3,59 d	2,97 av
2,94 m	2,94 m	3,95 dd	3,64 dd	3,85 dd	2,85 m	3,67 dd	3,94 av	2,66 ff	2,69 m
2,51 ff	2,51 ff	2,94 f	3,35 av	2,90 dd	2,68 f	2,93 d	3,64 dd	2,48 ff	2,57 d
2,42 av	2,43 av	2,54 dd	2,93 m	2,67 f	2,49 ff	2,68 ff	3,36 av	2,18 m	2,44 ff
2,09 f	2,08 f	2,50 ff	2,66 f	2,49 ff	2,40 av	2,49 ff	3,16 av	1,82 f	2,25 d
1,71 m	1,70 m	2,41 dd	2,50 ff	2,42 d	2,26 av	2,45 av	2,92 dd	1,68 f	2,18 dd
1,61 f	1,61 ff	2,08 f	2,42 d	2,19 dd	2,18 d	2,27 av	2,67 ff	1,59 dd	2,09 av
1,48 ff	1,48 ff	1,70 d	2,18 d	2,07 dd	2,08 d	2,19 m	2,50 ff	1,47 f	1,90 av
1,33 dd	1,32 dd	1,62 f	2,07 d	1,83 m	1,87 av	2,08 d	2,23 dd	1,44 f	1,80 dd
1,28 d	1,28 m	1,48 f	1,83 m	1,71 dd	1,83 m	2,00 av	2,18 d	1,30 dd	1,72 m
1,27 av	1,26 dd	1,33 dd	1,79 av	1,68 m	1,69 f	1,83 m	2,08 d		1,68 dd
1,21 d	1,21 d	1,28 m	1,71 dd	1,59 m	1,61 m	1,69 f	2,02 av		1,63 av
		1,26 av	1,69 m	1,55 dd	1,48 ff	1,62 m	1,91 av		1,60 av
		1,21 d	1,60 m	1,50 av	1,45 f	1,60 m	1,85 m		1,56 d
			1,55 dd	1,48 m	1,32 av	1,48 f	1,79 av		1,51 m
			1,50 av	1,47 av	1,31 d	1,45 f	1,71 dd		1,46 d
			1,48 m	1,45 m		1,31 d	1,68 m		1,42 av
			1,45 m	1,31 dd		1,26 dd	1,61 d		
			1,42 av				1,60 d		
							1,55 d		
							1,50 dd		
							1,48 f		
							1,45 f		
							1,41 av		
							1,38 av		
							1,35 av		
							1,31 d		

ff = int. fortissima; f = int. forte; m = int. media; d = int. debole; dd = int. debolissima; av = appena visibile

I valori delle distanze interplanari si intendono espressi in unità Å.

Questi dati, confermando i valori analitici, dimostrano che le variazioni del R. M.  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  sono dovute alla presenza, nei singoli campioni, di quantità variabili di magnetite. I tenori in questo minerale sono massimi nel campione M-1, raccolto entro gli skarn e, passando per stadi intermedi, si annullano nel campione M-4 che ne dista nella massima misura.

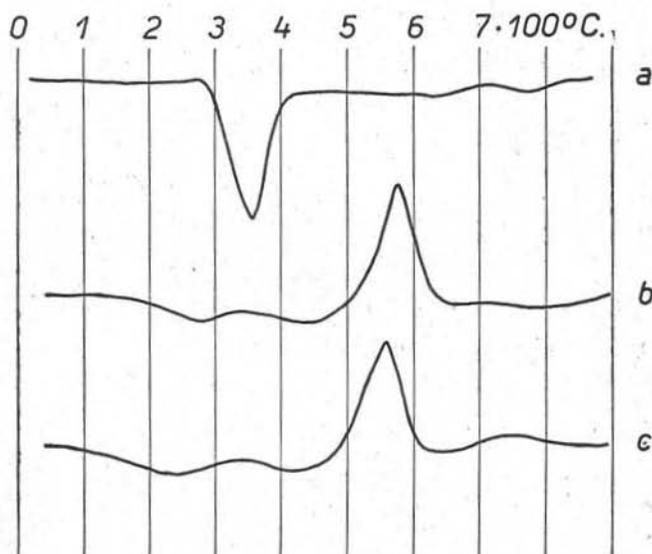


Fig. 3. — Curve termodifferenziali di minerali di ferro.

- a Campione M-8 : goethite.
- b Campione M-11 : magnetite.
- c Campione di magnetite di Procida.

Le indagini termodifferenziali, condotte a scopo di ulteriore controllo, sono state limitate al campione di « magnetite » M-10 in quanto le curve riportate per l'ematite non mostrano alcun effetto (74).

Mancando invece dati relativi alla magnetite, si è eseguita, in parallelo, l'analisi termodifferenziale di un campione di sabbia magnetitica proveniente da Procida. I due grafici sono all'incirca concordanti e mostrano un apice esotermico, il primo a  $575^{\circ}\text{C}$ . ed il secondo a  $565^{\circ}\text{C}$ . Essi sono da mettere in relazione alla variazione di molte proprietà fisiche della magnetite, ed in particolare alla brusca diminuzione del calore specifico a  $593^{\circ}\text{C}$ . (75), il che giustificherebbe il carattere esotermico degli effetti riscontrati.

Riteniamo utile a questo punto ricapitolare i risultati essenziali già conseguiti in questa seconda fase delle nostre ricerche.

In primo luogo è risultato che il R. M.  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  decresce regolarmente con l'aumentare della distanza dagli skarn. Tale fenomeno, per quanto significativo, si prestava però ad interpretazioni diverse, a seconda se dovuto ad una mera associazione paragenetica fra ematite e magnetite in cristalli distinti, oppure ad una più intima (e meno semplice) forma di coesistenza. L'omogeneità dei campioni esaminati, controllata a mezzo dell'ispezione microscopica, rendeva inverosimile la prima ipotesi; le ricerche röntgenografiche da noi istituite hanno dal canto loro dimostrato che:

1°) I campioni con R. M.  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  prossimo all'unità possiedono il reticolo cubico della magnetite, anche se la loro composizione non stechiometrica indica una parziale sostituzione fra  $\text{Fe}^{++}$  e lacune reticolari. E' probabile che la presenza di particolari costituenti minori (ad es.  $\text{Mg}^{++}$ ) abbia un certo effetto nello stabilizzare queste strutture.

2°) In altri campioni è invece palese la coesistenza di una fase monometrica con una fase trigonale ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ): le dimensioni dei singoli cristalli devono essere già molto piccole, come indica la relativa larghezza delle immagini di diffrazione ottenute nei fotogrammi.

Tutto ciò induce a credere che la trasformazione  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  sia stata caratterizzata dal formarsi di sub-individui nell'interno dei monocristalli di  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ : ciò ben si accorda con le osservazioni effettuate da Grattarola (39) su materiali analoghi e da noi in precedenza riportate.

Una prova conclusiva della nostra tesi può essere infine data dal comportamento delle magnetiti esaminate nei confronti dell'acido nitrico concentrato e bollente. E' infatti noto (75) che le magnetiti formatesi per riduzione di ematite a temperatura relativamente modesta, sono prontamente attaccate, mentre non lo sono quasi quelle generatesi a temperature abbastanza elevate. La rapidità con cui i nostri campioni vengono attaccati nelle condizioni citate, ne conferma la attribuzione alla prima categoria.

Appare evidente da quanto esposto un legame genetico fra skarn e magnetite pseudomorfa. La venuta degli skarn avrebbe determinato una pressione ambiente di  $\text{O}_2$  molto piccola: in queste condizioni temperature dell'ordine di  $300-400^\circ\text{C}$ . provocano lo spo-

starsi dell'equilibrio verso la formazione di  $Fe_3O_4$ , a spese dell' $\alpha - Fe_2O_3$  preesistente.

Al di fuori delle masse di skarn, la limitata estensione della zona di reazione è in buon accordo con l'entità dell'apporto termico (modesto se valutato su scala « geologica ») provocato dalla genesi degli skarn.

E' da notare infine che la coesistenza nello stesso giacimento, ed anzi nello stesso filone, di ematite franca e di magnetite pseudomorfa, fanno escludere come causa della trasformazione il termometamorfismo generale, i cui effetti sarebbero stati necessariamente uniformi, almeno nel caso di domini spaziali così limitati.

Un problema collaterale è offerto dalla constatata presenza di goethite fra i materiali esaminati: essa, oltre a riempire le cavità presenti nel filone (campione M-8), è pseudomorfa su cristalli di ematite (M-6) o diffusa uniformemente nella massa (M-4). La sua origine è facilmente spiegabile ove si pensi che essa è una comune forma di alterazione della magnetite (76), che rappresenta così uno stadio intermedio nella trasformazione complessiva ematite  $\rightarrow$  goethite.

Fra i costituenti minori al cui significato geochemico generale è stato già brevemente accennato, sono stati dosati per via chimica magnesio e manganese. Il tenore in  $MgO$  varia dal 0,25% per il campione M-6 al 0,64% per il campione M-2, mantenendosi intermedio negli altri. (Valore medio = 0,47%). I campioni esaminati hanno un tenore medio in  $MnO$  del 0,23%; le fluttuazioni sono limitatissime fra i due valori estremi del 0,15%, e del 0,3%. Questi dati concordano con il valore medio (ricalcolato in  $MnO$ ) del 0,24% determinato spettrograficamente da Minguzzi (34) per le magnetiti della stessa zona.

Per quanto possa affacciarsi il dubbio che il magnesio provenga, in parte, da tracce di ganga (abbiamo notato come i silicati compenetrino la magnetite insinuandosi in veli sottili fin entro gli originali piani di divisibilità), la sua presenza è di ovvia interpretazione cristallochimica.

L'arricchimento del manganese nella magnetite e nei prodotti della sua alterazione (goethite) (35), potrebbe essere riferito all'apporto di questo elemento avvenuto da parte degli skarn all'atto della loro formazione: l'argomento sarà comunque ripreso più oltre.

Dai nostri spettri di polvere non è stato possibile riscontrare la presenza della modificazione cubica, ferromagnetica, dell'ossido

ferrico ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , maghemite). In via di ipotesi, potrebbe anche ammettersi che questa sostanza costituisca un termine di passaggio nel corso della trasformazione studiata: ciò sembra tuttavia improbabile dai risultati di molte indagini sperimentali. Ad es. Abraham e Planiol (77) ottennero direttamente  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dalla riduzione di  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  condotta a  $500^\circ\text{C}$  in presenza di idrogeno ed ossido di carbonio: soltanto lasciando riossidare lentamente, a  $200^\circ$  -  $250^\circ\text{C}$ ., il prodotto così ottenuto fu loro possibile constatare la formazione di  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Anche dai risultati di numerose altre esperienze, il formarsi di maghemite sembra una caratteristica di processi (naturali o artificiali) diversi da quelli studiati in questa sede: ad es. deidratazione di gel di idrossido ferrico (75).

Un'ultima questione collaterale è offerta dalla presenza, nel giacimento di Capo Calamita, di magnetite magnetopolare, fatto questo in verità non frequente in natura. Ben poco si sa con sicurezza sulle cause che provocano (in natura ed in laboratorio) i fenomeni di polarità magnetica in questo minerale; mentre Bandy (78) aveva invocato l'intervento di fulmini su masse di magnetite naturale, Newhouse e Callahan (79) e Newhouse (80) hanno avanzato l'ipotesi che nelle magnetiti naturali con fenomeni di polarità magnetica sia contenuto un eccesso di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rispetto alla quantità stechiometrica. Alla stessa conclusione era già pervenuto Hilpert (81) con considerazioni di fisica teorica.

Una esperienza di laboratorio molto significativa venne compiuta da Sidot (75): egli osservò che i cristalli di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  formati per riduzione a caldo di  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mostravano polarità magnetica, allorchè l'esperienza veniva condotta in presenza di un campo magnetico. Dati i risultati qui conseguiti sulla probabile origine della magnetite di Capo Calamita, ci sembra superfluo sottolineare l'importanza di questa esperienza ai fini di un chiarimento sulla possibile origine di almeno certe magnetiti naturali dotate di polarità.

## VI. - Indagini chimiche sulle rocce presenti nel giacimento. Relazioni genetiche fra gli skarn e le rocce sedimentarie.

È stata or ora illustrata la parte avuta dagli skarn nel determinare le associazioni di minerali caratteristiche della zona di Capo Calamita. Allo scopo di meglio chiarire quale sia stata la vera origine di questa formazione, cioè quali fossero le più probabili con-

dizioni chimico-fisiche e di giacitura in cui si sono formati gli skarn medesimi, ne è stato intrapreso uno studio più dettagliato.

Particolare importanza rivestiva il problema dei rapporti genetici eventualmente intercorrenti fra gli skarn ed i calcari che normalmente li inglobano: a questo proposito la letteratura è concorde nel considerare pacificamente le formazioni di skarn come un prodotto di allometamorfismo con apporto di materia dei calcari.

In mancanza però di studi più dettagliati, tali da chiarire almeno parzialmente il chimismo di questa formazione, ci è parso opportuno istituire opportune ricerche al fine di integrare dal punto di vista chimico-fisico il quadro di assieme già offerto dagli studi di natura geologica. Grande importanza può avere a tale scopo la conoscenza della distribuzione degli elementi in tracce: perciò le necessarie indagini chimiche e mineralogiche sono state integrate da opportune ricerche su alcuni costituenti in tracce (elementi guida).

a) *Le formazioni di silice opalina.*

Dalle formazioni di silice opalina esistenti nei livelli intermedi del giacimento e da noi in precedenza descritte: furono prelevati i seguenti campioni rappresentativi:

- 5-A Tipo di silice rossa chiara, spugnosa. Zona di Grotta dell' Ebreo.
- 5-B Tipo intensamente mineralizzato, nero con riflessi metallici, e di elevata densità. Zona di Grotta Rame.
- 5-C Tipo giallastro, diasprigno, contenente piccole cavità riempite di una sostanza ocrea presumibilmente limonitica. Zona di Grotta dell' Ebreo.
- 5-D Tipo rosso vivo, di aspetto porcellanoido e spiccatamente diasprigno. Zona di Grotta dell' Ebreo.

I dati chimici, ottici, roentgenografici e termodifferenziali indicano che i campioni da noi studiati sono costituiti da un miscuglio di idrossido ferrico con silice idrata. La silice è contenuta in quantità abbastanza costanti per i vari campioni, fatta eccezione per il 5-B, intensamente mineralizzato; i contenuti in  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $MnO_2$  sono piuttosto piccoli ed anch'essi uniformi. Estremamente bassi i contenuti in  $TiO_2$ , caratteristica questa comune per tutti o quasi i materiali del giacimento. I risultati delle nostre analisi sono riassunti nella tabella V<sup>a</sup>.

TABELLA V. — *Risultati analitici per le silici opaline.*

	5-A	5-B	5-C	5-D	5-E
SiO <sub>2</sub>	61,29	8,11	52,89	52,39	12,40
TiO <sub>2</sub>	tr.	ass.	tr.	tr.	tr.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,53	0,51	1,78	1,93	1,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,62	80,80	36,21	37,80	72,45
MnO <sub>2</sub>	0,17	0,15	0,22	0,09	0,12
MgO	0,27	0,03	0,06	0,09	0,25
CaO	0,61	0,30	0,04	0,40	0,34
H <sub>2</sub> O-	5,54	2,72	3,90	4,19	2,92
H <sub>2</sub> O+	4,10	7,82	5,16	2,48	10,01
totali	100,13	100,44	100,26	99,37	99,71

Al microscopio, anche sotto forti ingrandimenti, questi campioni si risolvono in un insieme di minuti granuli, di colore giallastro e perfettamente isotropi; gli spettri di polvere non hanno mostrato alcuna diffrazione apprezzabile. Le curve termodifferenziali mostrano un apice endotermico a circa 350° C. ed un altro apice, anche esso endotermico, ma assai meno regolare, a 100°-120° C.

Tutto ciò indica che la silice presente nei campioni è amorfa e colloidale (allo stato cioè di idrogel), e che pertanto la definizione di questi materiali come «silici opaline ferrifere» è da ritenersi corretta.

Dal punto di vista genetico, ci sembra lecito affermare che queste formazioni opaline sono da attribuirsi all'azione di fenomeni di idrotermalismo, intervenuti durante l'ultima fase dei fenomeni minerogenetici. Particolarmente significativo ci sembra a questo proposito quanto può osservarsi per una grande faglia ben visibile poco al di sopra del Cantiere di Punta Rossa. Tale faglia è senza altro posteriore alla fase primaria di mineralizzazione (la relativa breccia di frizione congloba frammenti di minerale ferrifero, anziché essere a sua volta mineralizzata come di regola accade), e la zona ad essa immediatamente circostante appare interessata da fenomeni di intensa silicizzazione. E' stata eseguita l'analisi chimica di un campione prelevato direttamente dallo specchio di faglia (campione 5-E): i dati analitici sono in perfetto accordo con quelli relativi ai campioni di altra provenienza, particolarmente per quanto concerne gli elementi contenuti in piccole quantità; anche per altra via non è stato possibile rilevare differenza alcuna fra questo e gli altri campioni.

E' da ritenersi pertanto confermata la precedente affermazione: le formazioni di opale possono considerarsi depositate da soluzioni di

tipo idrotermale, risalite attraverso faglie o fratture in una fase successiva ai principali fenomeni minerogenetici.

b) *La formazione calcareo-dolomitica.*

Dall'insieme delle rocce carbonatiche sono stati prelevati dieci campioni che elenchiamo brevemente:

- 4-A Campione di calcare dolomitico normale. Livello del Piano Patate.
- 4-B Calcare dolomitico compatto. Fra il Piano Patate e Grotta Rame.
- 4-C Calcare dolomitico molto silicizzato. Zona di Grotta Rame.
- 4-D Calcare dolomitico stratificato. Al fianco della lente manganeseifera di Grotta Rame.
- 4-E Calcare dolomitico molto compatto. Zona di Grotta dell'Ebbero.
- 4-F Calcare dolomitico saccaroide. Alla base del filone mineralizzato a ferro in zona Grotta dell'Ebbero.
- 4-G Calcare saccaroide bianco candido. Presso il deposito esplosivi.
- 4-H Calcare dolomitico friabile a struttura «salina». Zona del Vallone.
- 4-I Calcare dolomitico normale. Cantiere Macei.
- 4-L Calcare dolomitico compatto. Presso le formazioni opaline del Cantiere Macei.

Con i normali metodi analitici, sono stati determinati su questi campioni il rapporto atomico Ca/Mg ed i contenuti in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . I dati così ottenuti vengono riportati nella seguente tabella VI.

TABELLA VI. — *Risultati analitici per le rocce calcaree.*

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Mg	Ca	R.A. Ca/Mg
4 - A	1,70	1,00	0,50	7,44	26,49	3,56
4 - B	4,76	1,55	0,34	11,10	22,03	1,98
4 - C	31,36	1,97	1,54	8,04	14,50	1,80
4 - D	5,35	1,27	0,94	10,31	21,76	2,16
4 - E	4,93	2,30	0,92	8,89	21,66	2,44
4 - F	0,94	1,53	0,75	7,25	21,62	2,98
4 - G	1,88	0,49	0,20	0,11	37,70	342,73
4 - H	0,73	1,30	0,42	9,33	26,97	2,89
4 - I	2,26	1,65	0,81	12,18	21,00	1,72
4 - L	3,49	1,52	0,48	12,81	21,81	1,69
Valori medi	3,02	1,54	0,74			2,41

L'andamento dei contenuti in  $\text{SiO}_2$  viene visualizzato dagli istogrammi che riportiamo nelle figure 4 e 5 (<sup>1</sup>). Il primo di essi è

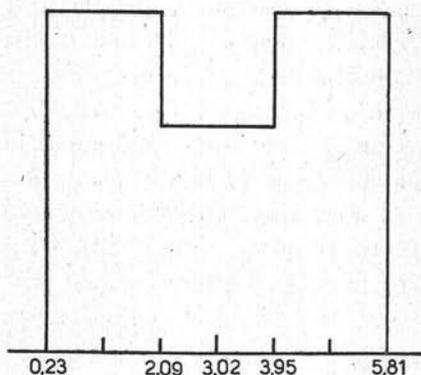


Fig. 4. - Istogramma relativo ai contenuti in silice per i campioni di calcare.

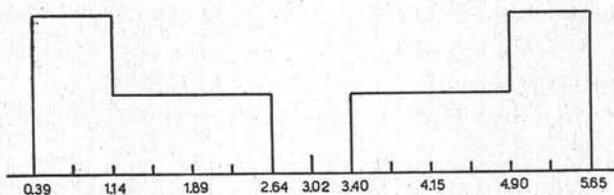


Fig. 5. - Istogramma relativo ai contenuti in silice per i campioni di calcare. È stata adottata come varianza la media delle varianze calcolate per ciascuna popolazione.

(<sup>1</sup>) L'elaborazione di gran parte dei dati sperimentali ottenuti nella presente ricerca è stata condotta impiegando opportuni mezzi di calcolo suggeriti dalla teoria della « inferenza induttiva »: ciò principalmente in quanto la struttura induttiva di molti ragionamenti che siamo abituati a compiere è chiaramente, e sopra tutto deliberatamente, rispecchiata dalle leggi di probabilità.

Il primo risultato che si presenta subito al geochimico, è la insufficienza del modo più elementare e più usato per indicare il valore di una variabile. Al più si esige di indicare l'errore, la variazione media: ciò evidentemente nell'implicita ipotesi di aver a che fare con *distribuzioni normali* o, come si dice, *gaussiane*. Nel caso di variabili geochimiche (concentrazioni di elementi o fasi nei campioni di rocce), questa ipotesi si rivela spesso non vera, cosicchè per corredare il valore di una variabile con le necessarie notizie sul suo modo di flut-

stato costruito per intervalli di concentrazione eguali alla varianza totale; sono stati tuttavia esclusi dal calcolo della varianza e dalle successive considerazioni i campioni 4-C e 4-G perchè presentavano una anomalia eccessiva nel contenuto in  $\text{SiO}_2$ , o nel R. A. Ca/Mg. Questo primo istogramma mostra evidente l'esistenza di due popolazioni, che si diversificano per il loro tenore in  $\text{SiO}_2$ .

Assumendo quindi l'esistenza di due famiglie come dato preliminare, è stato costruito il secondo istogramma, in cui si è adottata come varianza la media delle varianze calcolate per ciascuna popolazione. Appare allora ancor più chiara la suddivisione in due famiglie, l'una con contenuto in  $\text{SiO}_2$  più basso (dal 0,7 al 2,2%), l'altra con contenuto di  $\text{SiO}_2$  più elevato (dal 3,5 al 5,3%). Indicheremo nel seguito le due famiglie rispettivamente con i simboli A e B.

L'osservazione diretta permette di distinguere altresì i campioni a seconda della loro giacitura: avremo così campioni raccolti in prossimità delle formazioni di silice opalina e campioni raccolti lontano da tali formazioni. Chiameremo nel seguito i due gruppi rispettivamente con i simboli  $\beta$  e  $\alpha$ : il gruppo  $\beta$  è costituito dai campioni 4-B, 4-D, 4-E, 4-L, il gruppo  $\alpha$  dai rimanenti.

Per quanto si è detto al paragrafo precedente, è presumibile che la silice opalina si sia originata da soluzioni di bassa terma-

---

tuare occorre anzitutto costruire dei diagrammi di frequenza, che possono essere di tipo diverso a seconda dello scopo da conseguire.

Una volta stabilito come le variabili sottoposte a misura siano distribuite in un certo intervallo, il primo problema che si pone è quello di riconoscere eventuali legami tra le diverse variabili. Si intende che ai fini della presente ricerca tali legami non interessano da un punto di vista strettamente formale, bensì per la possibilità di darne una interpretazione fisica.

Nel caso presente, le circostanze che si vogliono porre in correlazione non vengono tradotte numericamente, ma solo definite come attributi qualitativi; in tal caso la trattazione più utile è quella delle *tavole di contingenza semplice*, dette anche *tavole a quattro caselle*. Nel nostro caso il risultato è intuitivamente molto evidente: il calcolo serve allora a verificare che il numero di osservazioni dia una sufficiente assicurazione circa l'attendibilità del risultato medesimo.

In questa sede, non ci è possibile entrare in ulteriori dettagli di carattere analitico, ad es. per quanto concerne le prove di  $\chi^2$ : a questo proposito si rinvia direttamente ai testi specializzati (82), (83), (84), in cui questi problemi sono trattati in modo esauriente. Per quanto concerne i fondamenti concettuali delle applicazioni probabilistiche alla geochimica, rinviamo alla esposizione di F. Tonani (85).

lità: è ovvio allora che la possibilità che un campione provenga da una roccia la quale abbia subito l'azione di queste soluzioni, dipende dalla distanza del luogo di prelevamento dalle formazioni silicee.

Per quanto riguarda i calcari, si ha di conseguenza che, se i campioni con maggior contenuto di  $\text{SiO}_2$  (gruppo B) risultassero sempre più vicini alle formazioni di silice opalina che non quelli con minore contenuto (gruppo A), diverrebbe praticamente certo il risultato principale che il maggior contenuto in silice è dovuto alle stesse soluzioni che hanno dato origine alle formazioni di opale.

Il problema è dunque di stabilire se è valida oppure no la regola che i campioni del gruppo A (minor contenuto in  $\text{SiO}_2$ ) sono anche del gruppo  $\alpha$  (maggior distanza dalle formazioni di opale). Poichè essa, nei casi da noi osservati, non soffre eccezioni, dobbiamo ritenerla valida, e solo il basso numero di campioni esaminati limita la nostra fiducia nel fatto che l'esame di altri campioni condurrebbe agli stessi risultati già osservati, da un lato; e nell'esistenza della regola, dall'altro.

Possiamo dunque ammettere che l'accettazione della regola enunciata costituisca un errore soltanto nel caso che, pur essendo i due fatti osservati (maggior o minor contenuto in  $\text{SiO}_2$ , minore o maggiore distanza dalle formazioni opaline) del tutto indipendenti, si fosse verificata, del tutto fortuitamente, la situazione da noi riscontrata. Allora, senza commettere un errore numericamente sensibile, potremo stimare la probabilità che il risultato principale non sia vero mediante il calcolo usuale nelle prove di indipendenza. Ma importa sottolineare questo: di per sè una prova di indipendenza, ove non si verificano le condizioni espresse or ora, non implica senz'altro il livello di plausibilità del fatto naturale da dimostrare. Occorre perciò: o conoscere in qual modo la plausibilità del fatto naturale dipenda dal tipo di correlazione osservato (il che è impossibile nel caso presente), oppure che i dati siano tali (come qui accade) che la probabilità di non validità per l'ipotesi nulla rappresenti sufficientemente da vicino la probabilità che sia valida una regola *tale da implicare* il fatto naturale medesimo.

Il calcolo della probabilità dell'ipotesi nulla (indipendenza dei due eventi) può condursi mediante una tavola di contingenza semplice. Per il calcolo si ricorre ad un metodo che, nel caso di pochi dati, è soltanto approssimato, ma il cui impiego è qui giustificato

dal fatto che l'indicazione cercata verte solamente, come già si è accennato, sulla plausibilità o meno del fatto naturale per noi principale.

Gli elementi necessari per il calcolo ed i risultati conseguiti sono raccolti per chiarezza nella tabella VII.

TABELLA VII. — *Prova di indipendenza per le circostanze rappresentate nella tavola a quattro caselle (vedi Fig. 6).*

Distribuzione osservata nella tavola a quattro caselle	Distribuzione prevista dai totali di riga e di colonna	Discrepanza, espressa come valore di $\chi^2$ .																								
<table border="1"> <tr><td></td><td>A</td><td>B</td><td></td></tr> <tr><td><math>\alpha</math></td><td>4</td><td>0</td><td></td></tr> <tr><td><math>\beta</math></td><td>0</td><td>4</td><td></td></tr> </table>		A	B		$\alpha$	4	0		$\beta$	0	4		<table border="1"> <tr><td></td><td>A</td><td>B</td><td></td></tr> <tr><td><math>\alpha</math></td><td>2</td><td>2</td><td></td></tr> <tr><td><math>\beta</math></td><td>2</td><td>2</td><td></td></tr> </table>		A	B		$\alpha$	2	2		$\beta$	2	2		<p>2 + 2 +</p> <p>2 + 2</p> <p>Valore di <math>\chi^2 = 8</math>.</p>
	A	B																								
$\alpha$	4	0																								
$\beta$	0	4																								
	A	B																								
$\alpha$	2	2																								
$\beta$	2	2																								

Confronto del valore trovato per  $\chi^2$  con i valori pertinenti a vari livelli di probabilità per eventi accidentali, nel caso di problemi con 3 gradi di libertà

livello di probabilità	0.10	0.05	0.01
valore corrispondente per $\chi^2$	6.25	7.81	11.34

Vi è dunque meno del 5 % di probabilità che la distribuzione osservata nella tavola a quattro caselle possa verificarsi accidentalmente.

E' naturale chiedersi, a questo punto, come mai il contenuto di  $\text{SiO}_2$  nei calcari e la distanza dei campioni dalle formazioni opaline siano stati trattati alla stregua di semplici attributi qualitativi. Nei confronti del contenuto di  $\text{SiO}_2$ , ciò consegue necessariamente dalla distribuzione di frequenza osservata (86); però, nel caso presente, questa distribuzione dipende non dalla natura degli oggetti studiati, bensì dal modo in cui è stato eseguito il campionamento. Impostando il problema in modo diverso, si sarebbe dovuto trovare, e definire, una relazione funzionale fra contenuto di silice e distanza dalle formazioni di opale: può darsi un'idea del problema dicendo che avremmo dovuto in sostanza individuare e descrivere un « alone primario » analogo a quelli che interessano nella prospezione geochimica.

Ciò avrebbe richiesto un gran numero di dati: ed è evidentemente più economico accertarsi in misura ragionevole del fatto naturale che interessa principalmente, e cioè, in primo luogo se il contenuto di  $\text{SiO}_2$  è uniforme per i vari campioni di calcari, ed in secondo luogo se i maggiori contenuti in  $\text{SiO}_2$  riscontrati possono esser dovuti alle stesse soluzioni termali che hanno deposto le silici opaline del giacimento.

X	$\alpha$	$\beta$
A	4	0
B	0	4

Fig. 6. - Tavola a quattro caselle per la prova di indipendenza fra contenuto in silice nei calcari e loro distanza dalle formazioni opaline di tipo idrotermale (vedi Tab. VII).

I simboli rappresentano le seguenti circostanze:

- A Campioni con basso tenore in silice,
- B Campioni con elevato tenore in silice.
- $\alpha$  Campioni prelevati in lontananza dalle formazioni di silice opalina.
- $\beta$  Campioni prelevati in vicinanza delle medesime.

Dopo quanto è stato detto, la particolare forma dell'istogramma che fornisce le frequenze dei contenuti in  $\text{SiO}_2$ , e che presenta due massimi di frequenza, potrebbe dunque interpretarsi pensando che il massimo relativo al contenuto di silice più basso rappresenti il contenuto medio originario, aggirantesi intorno al 0,8%. Il contenuto superiore di  $\text{SiO}_2$ , per il quale si ha un altro massimo di frequenza, corrisponderebbe invece alla silicizzazione da apporto idrotermale, posteriormente alla mineralizzazione primaria. Il valor medio del contenuto in silice dei materiali sottoposti ad idrotermalismo

(intorno al 5%) sarebbe determinato dalle condizioni chimico-fisiche ambientali medie: ma che in particolari casi possano essere avvenuti apporti di silice su ben più larga scala, sta a dimostrarlo il campione 4-C ( $\text{SiO}_2 = 31,36\%$ ).

Per quanto concerne i valori di R. A. Ca/Mg, risalta subito evidente il comportamento anomalo del campione 4-G, che si distingue pure per i contenuti in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ed  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eccezionalmente bassi. L'aspetto esteriore del campione e, soprattutto la sua posizione stratigrafica, lo fanno del resto attribuire alla formazione dei marmi mesozoici, che comparè appunto, nell'area del giacimento, a ridosso dei calcari dolomitici del Retico.

A quest'ultimo orizzonte sono invece da riferire gli altri nove campioni, per i quali il valore di R. A. Ca/Mg varia, con fluttuazioni sensibili, entro i limiti estremi di 3,56 e 1,59. Al valore medio di 2,41 fa riscontro una composizione teorica del 65% in  $\text{CaCO}_3$  e del 35% in  $\text{MgCO}_3$  all'incirca (calcite 23,5%; dolomite 76,5%): ciò permette senz'altro (87) di classificare queste rocce come tipiche *dolomie calcaree*.

I valori di R. A. Ca/Mg possono inoltre prendersi in considerazione allo scopo di caratterizzare da un punto di vista chimico le connessioni tra gli skarn e le formazioni sedimentarie preesistenti. Precisamente può chiedersi se il valore di tale grandezza è, negli skarn, sensibilmente diverso oppure no dal valore che essa ha nelle dolomie.

E' possibile riconoscere se i valori medi di due variabili sono *significativamente diversi*, purchè si conosca la legge di distribuzione delle due variabili casuali. Precisiamo che « essere significativamente diversi » vuol dire infatti che la probabilità di osservare quella certa differenza dei valori medi, data la dispersione dei dati, sarebbe troppo piccola se i valori « veri » fossero eguali. In pratica si conosce la distribuzione di probabilità di una certa funzione della differenza osservata e della dispersione dei dati (distribuzione di  $t$ ), purchè le due variabili siano distribuite normalmente. Perciò affinchè la prova mediante  $t$  fornisca una indicazione precisa della probabilità matematica che i valori delle due variabili non differiscano significativamente fra loro, occorre poter ammettere che le variabili considerate siano distribuite normalmente.

Ciò non si verifica per i valori di R. A. Ca/Mg negli skarn e nelle dolomie. Occorre perciò trovare una nuova variabile casuale

che sia funzione ad un sol valore di R. A. Ca/Mg, e tale che possa ritenersi normale la distribuzione dei suoi valori tanto per gli skarn quanto per le dolomie: allora potranno confrontarsi mediante  $t$  i relativi valori medi. Una funzione che soddisfa a queste condizioni, almeno nei limiti di attendibilità corrispondenti al numero di campioni esaminato, è data da:

$$x_1 = \log_{10} (R. A.)_1$$

La tabella seguente riporta il calcolo per il controllo di queste condizioni nel caso dei valori di R. A. Ca/Mg riscontrati nelle dolomie calcaree. L'istogramma relativo è riportato nella fig. 7.

TABELLA VIII — *Controllo della attendibilità di una distribuzione log-normale per i valori di R. A. Ca/Mg.*

Scarti compresi negli intervalli fra	$+\frac{\sigma}{2}; -\frac{\sigma}{2}$	$+\frac{\sigma}{2}; +\frac{3\sigma}{2}$	$-\frac{\sigma}{2}; -\frac{3\sigma}{2}$	in valore assoluto $\frac{3\sigma}{2}$ > $\frac{3\sigma}{2}$
Scarti osservati nella distribuzione dei valori di $\log_{10}$ R. A. Ca/Mg	3	2	1	2
Scarti più probabili nel caso di una distribuzione normale	3	2	2	1
Discrepanza, espressa attraverso il valore della funzione $\chi^2$	0	0	0.5	1

Valore trovato per  $\chi^2 = 1,5$ .

Il valore trovato per  $\chi^2$  indica che non vi è una discrepanza ragguardevole fra la distribuzione osservata per i valori di R. A. Ca/Mg e quella log-normale.

Il calcolo è stato condotto per 3 gradi di libertà; è facile riconoscere che il valore trovato per  $\chi^2$  non varia ove si assumano 4 gradi di libertà del problema.

In base a questi dati si deve pertanto concludere che la dispersione dei valori di R. A. Ca/Mg non permette di stabilire di-



stinzioni attendibili entro la formazione delle dolomie calcaree di Capo Calamita. Sarà discusso nel seguito il significato del risultato adesso conseguito.

Abbastanza regolari appaiono infine i valori riscontrati per questa formazione circa i contenuti di  $Al_2O_3$  ed  $Fe_2O_3$  (valori medi 1,54% e 0,74% rispettivamente); essi non si discostano apprezzabilmente dai valori generalmente trovati per formazioni calcareo-dolomitiche di questo tipo.

I dati ottenuti dall'analisi chimica sono stati confermati per via termodifferenziale: i campioni esaminati presentano due enormi apici endotermici relativi alla perdita di  $CO_2$  da parte dei due carbonati (900° C. e 1100° C. rispettivamente). Le curve dell'analisi termica differenziale sono riportate nella figura 8.

Tra i costituenti minori di queste rocce sono stati dosati, per via colorimetrica, manganese e titanio: non ostante la sensibilità elevata del metodo, il titanio è apparso costantemente assente ( $\leq 30$  gr/ton.). Il manganese è risultato presente nel campione 4-F (100 gr/ton.), in tracce nei campioni 4-B, 4-D, 4-E ( $80 \div 20$  gr/ton.) ed assente ( $\leq 20$  gr/ton.) nei rimanenti. Valutazioni spettrografiche semiquantitative sono state poi ottenute nei confronti del vanadio, il quale tuttavia è apparso costantemente assente (o presente in deboli tracce spettrografiche) in tutti i campioni esaminati.

TABELLA IX — *Costituenti minori delle rocce calcaree.*

	Manganese	Titanio	Vanadio
4 - A	$\leq 20$	$\leq 30$	ass.
4 - B	80 - 20	$\leq 30$	ass.
4 - C	$\leq 20$	$\leq 30$	ass.
4 - D	80 - 20	$\leq 30$	ass.
4 - E	80 - 20	$\leq 30$	ass.
4 - F	100	$\leq 30$	ass.
4 - G	$\leq 20$	80 - 30	tr.
4 - H	$\leq 20$	$\leq 30$	ass.
4 - I	$\leq 20$	$\leq 30$	ass.
4 - L	$\leq 20$	$\leq 30$	ass.

Tutti i valori della presente tabella sono espressi in gr/ton.

I valori trovati per il titanio sono notevolmente bassi, di gran lunga inferiori a quelli trovati da Pieruccini (88) per alcuni cal-

cari mesozoici appenninici (in media 800 gr/ton.). Anche il vanadio è presente in quantità nettamente inferiore a quella riscontrata per queste ultime rocce. I risultati trovati per il manganese concordano invece con i dati di questo Autore (89) e confermano la incompatibilità esistente fra il manganese tetravalente ed i calcari poveri di silice libera. Ciò è particolarmente significativo ove si pensi alla presenza degli adunamenti manganesiferi a suo luogo descritti.

c) *Il chimismo delle formazioni di skarn. Metodo di dosatura dei costituenti minori e considerazioni genetiche.*

Le indagini preliminari condotte sul complesso delle rocce calcareo-dolomitiche presenti nel giacimento ci sembrano la base più opportuna per impostare le successive ricerche relative alla genesi degli skarn.

Da questo complesso sono stati prelevati tredici campioni di minerali e di rocce, campioni che passiamo ad elencare e descrivere brevemente:

- 2-A Pirosseno a struttura nettamente fibrosa, asbestoide, di color grigio giallastro. Cantiere Macei.
- 2-B Granatite compatta, con fenocristalli di granato immersi in una pasta ocrea e terrosa. Cantiere Macei.
- 2-C Fenocristalli prelevati e selezionati dalla roccia 2-B. Cantiere Macei.
- 2-D Roccia pirossenica alquanto alterata, di color grigio bruno per la presenza di veli limonitici. Cantiere Macei.
- 2-E Ilvaite alterata e friabile. Cantiere Macei.
- 2-F Ilvaite fresca, nera, lucente (frammenti di un grosso cristallo). Cantiere Francesche.
- 2-G Roccia pirossenica inalterata, di color verde scuro. Cantiere Francesche.
- 2-H Materiale asbestiforme, simile al campione 2-A, ma apparentemente meno alterato. Cantiere Francesche.
- 2-I Croste fibroso-compatte nelle geodi dello skarn mineralizzato e ricoprenti cristalli di pirite. Cantiere Francesche.
- 2-L Roccia con epidoto in apparenza prevalente, di color verde pistacchio. Zone inferiori del Vallone.

2-M Materiale bianco, asbestiforme, intercluso nel calcare. Isolato topograficamente dagli skarn veri e propri e probabilmente indipendente da essi. Presso il Piano Patate.

2-N Inclusivo bianco proveniente dagli skarn ilvaitici. Punta Nera.

2-P Roccia verdastra compatta, di aspetto cloritico. Livelli inferiori della zona del Vallone.

Anche su tutti questi campioni, come già per i calcari dolomitici, sono stati determinati i contenuti in silice, allumina, ferro totale, ed il rapporto atomico R. A. Ca/Mg; inoltre, su alcuni campioni, è stato determinato il rapporto molecolare R. M. FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I risultati di queste ricerche, condotte con i metodi classici in uso per l'analisi delle rocce, vengono sintetizzati nella seguente tabella X.

TABELLA X — Risultati analitici per i campioni di skarn.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tot.	MgO	CaO	R.A. Ca/Mg	FeO	R.M. FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2-A	47,75	0,50	30,14	10,27	11,01	1,27	15,53	1,20
2-B	35,19	2,31	32,90	0,09	29,82	392,60	0,41	0,01
2-C	34,43	1,54	30,44	0,09	32,93	365,89	0,55	0,02
2-D	37,51	3,24	26,94	6,57	11,46	2,07		
2-E	29,28	0,83	55,75	0,89	13,78	18,35	33,39	1,79
2-F	29,25	1,94	56,11	0,42	12,18	34,36	34,82	2,22
2-G	48,91	1,05	22,86	8,20	17,40	2,51		
2-H	48,83	0,88	10,75	12,53	17,01	1,61		
2-I	56,50	1,30	3,84	22,99	8,24	0,43		
2-L	36,50	18,45	14,01	3,84	22,04	6,80	ass.	0,00
2-M	60,15	3,76	0,17	24,33	10,08	0,50		
2-N	59,98	12,28	3,63	18,45	0,43	0,03		
2-P	34,42	22,21	8,95	12,80	10,98	1,02	1,98	0,29

Oltre alle determinazioni dei costituenti maggiori, sono stati dosati anche alcuni elementi in tracce scelti quali elementi guida: manganese, titanio, vanadio e boro. Come già per i materiali calcarei, i primi due elementi furono determinati impiegando il normale metodo colorimetrico, modificato secondo gli accorgimenti in precedenza descritti. Boro e vanadio furono invece dosati per via spettrografica (il secondo di essi solo semiquantitativamente) facendo uso del metodo che verrà adesso descritto dopo una breve discussione sul significato geochimico dei nostri elementi guida.

Il boro, per la facilità con cui forma composti volatili dotati di forti legami covalenti, presenta un marcato interesse in conseguenza della parte che assume in molti processi geochimici. Secondo il suo comportamento geochimico generale (53), (90), (91), (92), il boro è soprattutto un costituente volatile dei magmi; passa quasi quantitativamente nell'idrosfera (talassofilia), ove si accumula e passa nei sedimenti. Solo i sedimenti calcarei (d'altronde poveri anche di titanio e vanadio) presentano contenuti trascurabili di questo elemento (93); circostanza questa favorevole all'esame di eventuali interazioni fra i calcari e le formazioni di skarn. Concludendo, la presenza di un rapporto B/Ti o B/V piuttosto elevato sarà un indizio altamente favorevole dell'intervento di residui magmatici volatili nei fenomeni di genesi dei materiali studiati. La presenza contemporanea di questi tre elementi in quantità assolute rilevanti farebbe invece piuttosto pensare ad una interazione con sedimenti almeno in parte di tipo argilloso o bituminoso; elevate quantità di titanio e vanadio non accompagnati da boro favorirebbero infine una origine ortomagmatica dei materiali studiati. Per la giustificazione di questi ultimi concetti rimandiamo alla breve discussione svolta in precedenza sul comportamento geochimico di titanio e vanadio.

Così pure per quanto concerne la geochimica del manganese, rinviamo direttamente alla già citata memoria di Pieruccini (89).

Le prime determinazioni, per via spettrografica, di boro nelle rocce furono eseguite da Goldschmidt e Peters (90), che usarono arco continuo su elettrodi di rame; Landergren (91) sostituì all'arco continuo l'arco strappato, e tale metodo venne infine recentemente modificato da Pieruccini (92).

La precisione può spingersi sino all'1% ove si lavori sempre su campioni di composizione costante. E' infatti caratteristica la presenza di errori sistematici, collegati alla composizione del materiale esaminato. Tali errori si riflettono dunque, data la bontà del metodo per sostanze di composizione fissa, nella presenza di una costante additiva, funzione della composizione della sostanza analizzata. La presenza di questa costante dà luogo dunque ad un errore sistematico, non soggetto a fluttuazioni casuali, e pertanto della specie più dannosa ai fini delle ricerche geochimiche.

L'inconveniente potrebbe evidentemente essere aggirato preparando tante miscele di confronto (e costruendo altrettante rette

di taratura) quanti sono i gruppi omogenei di materiali da esaminare. La grande laboriosità di questo metodo ci ha indotto ad adottare tecniche spettrografiche fondate su altri principi.

In una fase preliminare di impostazione venne effettuata la ripresa di una lastra portando all'emissione, nelle condizioni più oltre descritte, i campioni maggiormente significativi per composizione nonché le varie miscele necessarie per costruire le scala di taratura. La lastra è stata letta secondo il normale metodo di confronto, ottenendosi così dei dati affetti dal grave errore sistematico cui è stato accennato.

Queste stime approssimate furono tuttavia indicative per l'ordine di grandezza della concentrazione in boro nei vari materiali: sulla base di questi dati, dopo aver miscelato tutti i campioni (allo scopo di attenuare le differenze di composizione) con altrettanta albite esente da boro, sono stati opportunamente scelti alcuni campioni di cui fu preparata anche una miscela con albite contenente un tenore noto di  $B_2O_3$ . Quest'ultima sostanza venne aggiunta sotto forma di datolite. Le informazioni preliminari si sono dimostrate preziose in quanto, per ottenere il miglior risultato, la quantità di boro aggiunta deve essere all'incirca eguale a quella presumibilmente presente nel campione.

Nei campioni preparati con l'aggiunta di boro diventa possibile una determinazione assoluta, nel senso che non occorre procedere al confronto con miscele standard. Questo genere di procedimento si è rivelato di gran lunga come il più rapido ed appropriato.

È evidente, in linea teorica, che una serie di riprese di uno stesso campione (con la stessa composizione globale) a cui siano state aggiunte quantità note dell'elemento da dosare, permette di risalire alla concentrazione ignota. Si ha infatti il sistema lineare di tre equazioni in tre incognite :

$$\begin{cases} S = K \log C + S_0 \\ S_a = K \log (C + a) + S_0 \\ S_b = K \log (C + b) + S_0 \end{cases}$$

ove  $S$  = Densità fotografica misurata.

$K$  = Costante da determinarsi (coefficiente angolare).

$C$  = Concentrazione in boro del campione.

$S_0$  = Costante da determinarsi, dipendente dalla composizione del campione.

Si vede quindi che le aggiunte  $a$  e  $b$  effettuate nei campioni permettono la determinazione di  $K$  ed  $S_0$ .

Questo metodo è ostacolato in pratica dalla forte misura con cui gli errori accidentali influenzano i risultati ottenuti a partire da tre soli valori; data la natura degli errori, si potrebbe ovviare eseguendo numerose determinazioni.

Fortunatamente la costante  $K$  può dedursi con assai maggior precisione mediante l'esecuzione di una scala completa di numerosi termini a titolo noto in  $B_2O_3$ . La composizione di questi ultimi è indifferente: si ripete ancora una volta che essa influenza la sola costante addittiva  $S_0$  e non il coefficiente angolare.

Per l'esecuzione pratica delle misure si dispone dunque (fig. 9): I° di una retta di taratura ottenuta con una serie di miscele a titolo noto; II° di una serie di rette parallele a questa e passanti ciascuna per alcuni punti (o interpolata tra essi) corrispondenti ai campioni analizzati con il metodo delle aggiunte.

Va da sè che ciascuna di queste rette serve da curva di taratura per un solo gruppo di campioni, per composizione tutti simili tra loro ed a quello che ha servito a costruire la retta stessa. È infine evidente, data la possibilità di ottenere per altra via una delle grandezze incognite (il coefficiente angolare  $K$ ), la convenienza di concentrare il potere di informazione dei dati sperimentali sulla stima di  $S_0$ , interpolando ad esempio la retta su tre punti anzichè tracciarla per due soli.

Nella lastra orientativa preliminare sono stati ripresi tre termini di una scala contenenti rispettivamente 1640, 164 e 16,4 p. p. m. di  $B_2O_3$  e la cui base era costituita da una appropriata miscela di ossidi (<sup>1</sup>); è stata utilizzata come riferimento la riga 2479,31 dell'antimonio. La lastra definitiva conteneva le riprese di tre campioni rappresentativi: le modalità di esecuzione e lettura furono identiche per entrambe le lastre. Successivamente vennero eseguite le riprese a scopo analitico, impiegando le seguenti condizioni sperimentali: l'interruttore d'arco (circuito secondo Pfeilsticker) è stato disposto in modo che la durata delle scariche fosse

---

(<sup>1</sup>) La miscela-base aveva la seguente composizione percentuale:  
 $SiO_2 = 58$ ;  $Al_2O_3 = 14$ ;  $Fe_2O_3 = 8$ ;  $MgO = 3$ ; "alk" $_2O = 8$ ;  $Sb_2O_3 = 1$ .

il 25 % del tempo totale di posa, corrispondente a 3'; un contatore di impulsi permetteva di impiegarne un numero costante per ogni ripresa. Fu usata inoltre un'apertura di fenditura di 8  $\mu$ , con messa a fuoco su 2500 Å e banco ottico montato con lenti fron-

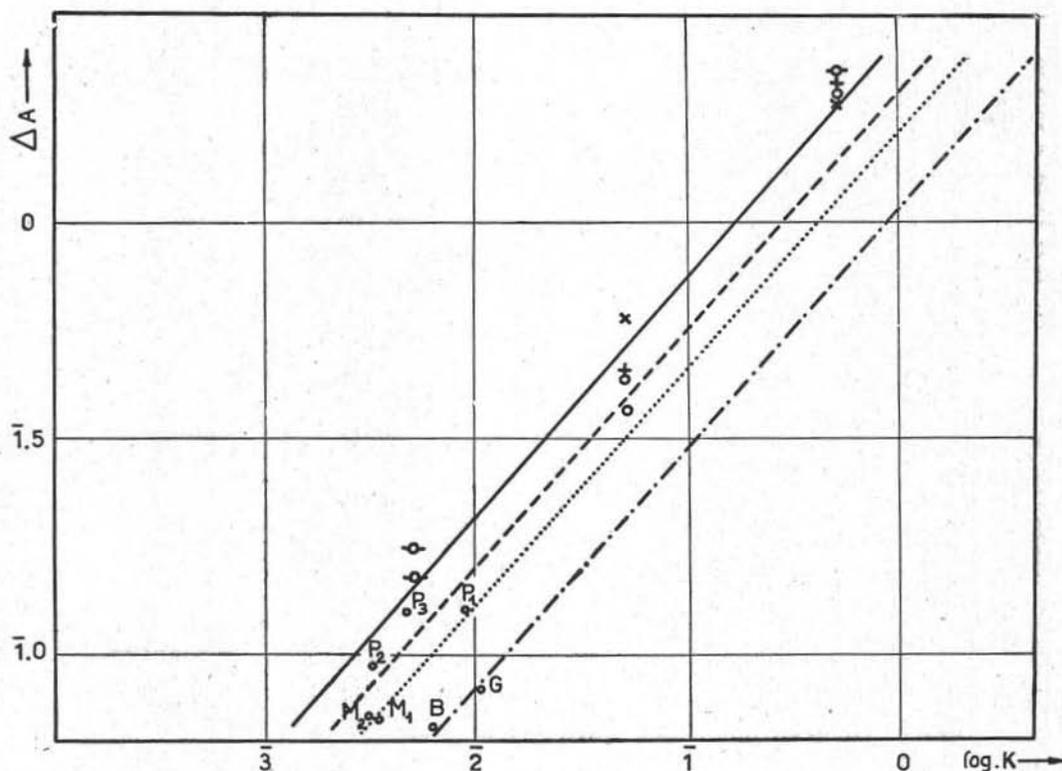


Fig. 9. — Curve di taratura spettrografica per le determinazioni di boro nei campioni di skarn. In ascisse i logaritmi delle concentrazioni di boro; in ordinate i valori di  $\Delta A$ .

- Curva di taratura ottenuta con miscele a titolo noto in boro.
- - - Curva di taratura valida per campioni di composizione analoga al campione 2-P.
- ..... Curva di taratura valida per campioni di composizione analoga al campione 2-M.
- · - · Curva di taratura valida per campioni di composizione analoga ai campioni 2-B e 2-G.

tale  $f=200$  mm per l'impiego del filtro a tre gradini. Furono usati infine elettrodi di rame secondo Pieruccini (92), con opportuno dispositivo meccanico onde ovviare alle perdite di tempo inerenti al cambio sullo stativo degli elettrodi ancora roventi.

Le diverse curve di taratura sono riportate in figura; i risultati di queste determinazioni vengono espressi, in gr/ton., nella tabella XI<sup>a</sup>, ove si riportano pure i risultati delle determinazioni colorimetriche di titanio e manganese (eseguite con il metodo già descritto) e quelle spettrografiche, semiquantitative, relative al vanadio.

TABELLA XI — *Costituenti minori degli skarn.*

	Boro	Manganese	Titanio	Vanadio
2 - A	35	3300	20 - 80	ass.
2 - B	120	1500	20 - 80	tr.
2 - C	158	4200	20 - 80	ass.
2 - D	41	900	20 - 80	ass.
2 - E	53	12600	20 - 80	ass.
2 - F	25	13200	20 - 80	ass.
2 - G	200	1800	20 - 80	ass.
2 - H	174	900	20 - 80	ass.
2 - I	137	900	20 - 80	ass.
2 - L	340	200	1500	+ +
2 - M	41	300	20 - 80	ass.
2 - N	40	3300	20 - 80	ass.
2 - P	303	800	1700	+ +

Da questi dati possono trarsi le seguenti conclusioni:

1 - Il manganese appare costantemente presente in quantità sensibili entro ogni materiale appartenente alla formazione degli skarn. Di gran lunga più elevato è il contenuto riscontrato nelle ilvaiti; comunque i valori riscontrati per questo minerale (campioni 2-E e 2-F) non appaiono affatto eccezionalmente elevati: essi sono senz'altro al di sotto dei contenuti riscontrati per ilvaiti di diversa provenienza.

2 - Il contenuto in titanio (ed in vanadio) delle rocce e dei minerali esaminati è risultato, salvo particolari eccezioni, oltremodo scarso. Ciò rappresenta una analogia assai significativa fra il comportamento chimico degli skarn e quello delle dolomie calcaree e dei marmi presenti nel giacimento.

3 - Si nota invece un sensibile incremento del contenuto di boro. Questo elemento si presenta in quantità abbastanza variabili da campione a campione, ed è interessante rilevare come

i massimi contenuti si accompagnino ad una abnorme presenza di titanio e vanadio.

Diviene a questo punto interessante il confrontare i risultati analitici ottenuti per gli skarn con le informazioni che a loro riguardo possono desumersi dalle osservazioni di campagna. Già abbiamo notato come a Calamita gli skarn si presentino topograficamente suddivisi in due famiglie, costituenti l'una gli affioramenti dei cantieri più alti (Macei e Polveraio), l'altra le masse che si estendono intorno ai cantieri inferiori (Francesche, Punta Nera e Vallone). Tale suddivisione appare così netta che le relative differenze paragenetiche (presenza di abbondante granato nella prima famiglia) potrebbero far pensare ad una diversità genetica intrinseca: ad es. due distinte « venute » di diversa termalità.

La considerazione dei nostri dati sperimentali (valori di R. A. Ca/Mg e costituenti minori presenti) mostrano invece che il complesso degli skarn di Calamita *può suddividersi in tre popolazioni distinte*, solo parzialmente coincidenti con quelle individuabili in base alle condizioni topografiche di giacitura.

Una prima famiglia (skarn A) è rappresentata dai campioni 2-A e 2-C. Essi si distinguono per un elevatissimo valore del R.A. Ca/Mg, mentre risulta anormalmente basso il R.M.  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (rapporto di ossidazione). I tenori in silice, allumina e ferro totale non si discostano invece di molto dalla media degli altri dati. La costante giacitura di questi skarn a granato è nelle immediate vicinanze dei marmi cui appartiene il calcare 4-G. Questa serie di dati si presta pertanto a far ritenere che gli skarn A rappresentino un prodotto di trasformazione di materiali costituiti almeno in prevalenza dai marmi mesozoici.

Una seconda famiglia (Skarn B) appare anch'essa rappresentata da due soli campioni (2-L e 2-P) raccolti nei livelli più bassi della zona del Vallone, all'immediato contatto di alcuni affioramenti di strati filladici minutamente brecciati. Mentre questa famiglia presenta valori di R.A. Ca/Mg non significativamente diversi da quelli relativi ai rimanenti campioni (fatta naturalmente eccezione di 2-B e 2-C), si hanno contenuti del tutto anomali per certi costituenti minori. Il titanio è qui, e soltanto qui, presente in concentrazioni sensibili, accompagnato da forti quantità di vanadio (dell'ordine di grandezza di 300-800 gr/tonn.), esso pure caratteristico per la famiglia in questione. Il boro mostra qui i suoi

massimi contenuti, che per altro non presentano il carattere di eccezionalità proprio dei tenori di titanio e vanadio; il manganese è invece presente in concentrazioni alquanto modeste. Tra i costituenti maggiori è straordinariamente elevato il contenuto di alluminio, mentre il basso valore di  $R. M. FeO/Fe_2O_3$  indica un elevato grado di ossidazione, intermedio fra quello relativo alla famiglia A e quello medio dei rimanenti campioni. Questi dati sono suscettibili di fornire una appropriata interpretazione circa la genesi di questa famiglia di skarn. Gli elevati contenuti in titanio, vanadio e boro potrebbero infatti trovare una spiegazione in pieno accordo con quanto è noto sul comportamento geochimico di questi elementi, pensando gli skarn B come un prodotto di metasomatosi di rocce almeno in parte argillose. La loro posizione topografica coincide infatti con quella delle brecciole filladiche, che da altra parte hanno rivelato contenuti in titanio, vanadio e boro piuttosto elevati, e quantità di alluminio rilevanti. Tutto ciò induce appunto a ritenere che gli skarn B derivino proprio da una interazione, almeno parziale, con queste filladi.

L'insieme dei rimanenti campioni appare topograficamente ripartito fra i cantieri alti (Macei) ed i cantieri bassi (Francesche), e presenta una certa varietà di tipi mineralogici, tra cui predominano comunque un pirosseno hedenbergitico e l'ilvaite. Poiché abbiamo già illustrato i rapporti di giacitura intercorrenti tra tipo e tipo di minerale predominante, ci limitiamo qui ad alcune considerazioni relative a questa terza e più vasta famiglia.

1 - La giacitura costante di questi tipi di skarn è entro la dolomia calcarea del Retico, o almeno ad immediato contatto di essa. Quest'ultima mostra sempre una sensibile ricristallizzazione ai contatti con gli skarn, e talora sono osservabili transizioni graduali fra i due tipi di roccia.

2 - Parallelamente a quanto si riscontra per le dolomie calcaree, il contenuto di titanio è eccezionalmente basso. In questi tipi di skarn il vanadio è pur esso assente o presente in sole tracce spettrografiche.

3 - I valori di  $R. A. Ca/Mg$  relativi a questi tipi di skarn mostrano una distribuzione, che tenuto conto del numero dei dati a disposizione, può considerarsi come log-normale (cfr. fig. 10). Il valore medio di questa grandezza (6,79) può dunque confrontarsi con l'analogo dato relativo alle dolomie calcaree (2,6): ed anzi può

riconoscersi facilmente (mediante la prova di  $t$ ) che, data la dispersione dei dati, i due valori non sono significativamente diversi.

Naturalmente tale prova viene condotta non sui valori di R.A. Ca/Mg, bensì sui loro logaritmi: ciò perchè la distribuzione del log R. A. Ca/Mg è normale tanto nel caso dei calcari quanto nel caso degli skarn, a differenza della distribuzione di R. A. Ca/Mg. Onde verificare se i valori medi di log R. A. Ca/Mg siano, nei due casi, significativamente diversi (nel senso in precedenza specificato), si consideri dunque la funzione:

$$t = \frac{\Delta}{\sigma_{\Delta}}$$

ove  $\Delta$  rappresenta la differenza riscontrata tra i due valori medi, e  $\sigma_{\Delta}$  è data dall'espressione

$$\sigma_{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_i x_{1,i}^2 - n_1 \bar{x}_1^2 + \sum_i x_{2,i}^2 - n_2 \bar{x}_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}$$

In essa l'indice 1 si riferisce ad una delle due serie di valori (nel caso nostro a quella relativa agli skarn) e l'indice 2 dell'altra serie (relativa ai calcari).  $n_1$  ed  $n_2$  rappresentano il numero di osservazioni effettuate su ciascuna serie di campioni.

Essendo:

$$n_1 = 11 \quad ; \quad n_2 = 9 \quad ; \quad \bar{x}_1 = 0.226 \quad ; \quad \bar{x}_2 = 0.358 \quad ;$$

$$\sum_i x_{1,i}^2 = 7,511 \quad ; \quad \sum_i x_{2,i}^2 = 1.271$$

si ha, sostituendo ai simboli i rispettivi valori numerici:

$$\sigma_{\Delta} = 0,626 \cdot 0,449 = 0.282$$

$$t = \frac{0,132}{0,282} = 0,725$$

Il seguente prospetto fornisce infine i livelli di probabilità  $P$  corrispondenti, per problemi con 18 gradi di libertà, ai valori della funzione  $t$ :

$t$	0,69	1,73	2,08	2,41	2,83
$P$	0,50	0,10	0,05	0,025	0,01

Si vede quindi chiaramente che, data la dispersione dei dati, la probabilità di osservare, per motivi del tutto accidentali, una differenza di valori medi eguale a quella da noi riscontrata è all'incirca del 50 %.

Pertanto i due valori medi 0,226 e 0,358, rispettivamente corrispondenti ai valori di  $\log R. A. Ca/Mg$  negli skarn e nei calcari, non risultano essere significativamente diversi.

Tale fatto può costituire una prova di dipendenza genetica fra skarn C e dolomie calcaree, purchè si ammetta che durante i fenomeni di metasomatosi non siano intervenute circostanze tali da

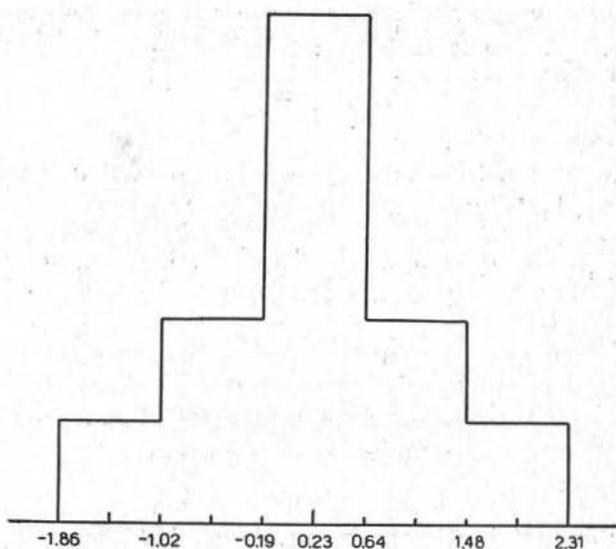


Fig. 10. — Istogramma relativo ai valori di  $\log R. A. Ca/Mg$  nei campioni di skarn. La distribuzione osservata è normale; data l'evidenza della distribuzione è stata tralasciata la prova di  $\chi^2$  per il controllo della normalità.

modificare il valore di  $R.A. Ca/Mg$ . Ora questo non sarebbe lecito ove si tenga conto di quanto suggeriscono a questo proposito molte osservazioni empiriche ed alcune idee generali attuali intorno ai fenomeni di allometamorfismo con apporto di materia; che cioè i fenomeni di metamorfismo pneumatolitico di questo tipo sono accompagnati da un sensibile arricchimento di magnesio nei confronti del calcio. Ove si tenesse però conto di questo fatto, si perverebbe a risultati che riteniamo in contrasto con tutti gli altri dati sperimentali sin qui esposti. Riteniamo pertanto lecito affermare che gli skarn C rappresentano effettivamente un prodotto di trasformazione delle dolomie calcaree: accettato questo ordine di idee,

è necessario pure concludere che l'apporto di magnesio durante il metamorfismo fu di ordine irrilevante. I dati sperimentali ottenuti mostrano che questa conseguenza è da accettarsi anche per le altre famiglie di skarn presenti nel giacimento considerato. È da osservare tuttavia che il valor medio di R. A. Ca/Mg riscontrato per gli skarn C (e che sarebbe addirittura maggiore del valore trovato per le dolomie calcaree) è da ritenersi puramente indicativo, in quanto un calcolo esatto comporterebbe l'uso di opportuni pesi, funzioni dell'abbondanza relativa di ciascun tipo mineralogico e come tali inaccessibili ad una ispezione della sola superficie del giacimento. Tale fatto non modifica tuttavia la validità della argomentazione, in quanto i due valori medi (relativi agli skarn C ed alle dolomie calcaree) non sono significativamente diversi, e la distribuzione dei valori è in entrambi i casi da ritenersi log-normale.

Riassumendo i dati sin qui ottenuti intorno alle formazioni di skarn, possiamo pertanto affermare che l'insieme dei dati sperimentali induce a ritenere che queste rocce siano effettivamente un prodotto di interazione di gas magmatici con rocce sedimentarie preesistenti. Contrariamente a quanto comunemente ammesso per processi naturali di questo tipo, si sarebbe verificato un apporto di magnesio trascurabile: accanto ai risultati di carattere genetico, ciò fornisce pertanto una informazione sussidiaria sul chimismo degli agenti di trasformazione. Veramente cospicui sembrano invece gli apporti di silice e di ferro, e pure rilevante l'arricchimento di alcuni costituenti minori: manganese e boro. Questi elementi, apportati dalla venuta pneumatolitica cui a nostro avviso debbesi l'origine degli skarn, avrebbero forse trovato le condizioni favorevoli per introdursi, quali sostituenti isomorfogeni, nel reticolo della magnetite che contemporaneamente andava formandosi a spese della preesistente ematite. La presenza di manganese e boro nelle magnetiti di Calamita può così trovare una spiegazione in accordo con i fatti genetici da noi riscontrati come i più probabili. Lo stesso può dirsi per i piccoli contenuti in Cu, Sn, Zn, elementi tutti che si trovano diffusi negli skarn; ed in seno ai quali formano talvolta anche minerali propri. Tuttavia la analogia tra i costituenti minori riscontrati negli skarn e nei minerali metalliferi è certamente dovuta anche al fatto che, con ogni verosimiglianza, la provenienza ultima dei convogli mineralizzanti è da ricondursi ad una causa comune.

d) - *Ricerche chimiche sui minerali delle formazioni di skarn. Considerazioni sulle probabili condizioni chimico-fisiche di formazione.*

Le informazioni generali di carattere genetico, fornite da queste ricerche intorno al chimismo complessivo degli skarn di Capo Calamita, sono state integrate da analisi complete effettuate, impiegando le cautele analitiche ed i metodi esatti richiesti dal problema, sui principali minerali rappresentati nella formazione. Sono stati così esaminati i campioni 2-A, 2-F e 2-E, 2-C, rappresentanti rispettivamente il tipo più comune di pirosseno, l'ilvaite ed il granato. Ove ciò si dimostrò necessario, queste ricerche chimiche furono integrate da opportune indagini ottiche e termodifferenziali.

Nelle seguenti tabelle XII, XIII, e XIV, si riportano i dati analitici da noi ottenuti, che vengono confrontati con quelli, di altri Autori, relativi a materiali di natura analoga (94) (95) (96) (97).

TABELLA XII — *Risultati analitici per i granati.*

	Granato 2-C C. Calamita	Granatite 2-B C. Calamita	Granato (94) Grua	Granato (94) Griserund
SiO <sub>2</sub>	34,41	35,19	35,44	35,67
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,54	2,31	1,26	tr.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,83	32,44	28,18	31,67
FeO	0,61	0,41	0,41	0,36
MnO	0,55	0,21	0,48	0,90
MgO	0,09	0,09	—	tr.
CaO	32,93	29,82	32,62	31,40
Na <sub>2</sub> O	—	—	0,38	—
K <sub>2</sub> O	—	—	0,08	—
H <sub>2</sub> O	0,03	0,02	—	—
CO <sub>2</sub>	—	—	0,09	—
	99,99	100,49	99,94	100,00

TABELLA XIII — *Risultati analitici per le ilvaite.*

	Ilvaite 2-E C. Calamita	Ilvaite 2-F C. Calamita	Ilvaite (94) Grua	Ilvaite (95) Perda Niedda
SiO <sub>2</sub>	29,28	29,25	29,36	29,37
TiO <sub>2</sub>	tr.	tr.	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83	1,94	—	0,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,65	17,43	20,62	19,47
FeO	33,39	34,82	27,77	27,74
MnO	1,68	1,74	7,55	6,48
MgO	0,89	0,42	—	0,51
CaO	13,73	12,18	12,57	13,25
H <sub>2</sub> O-	0,21	0,32	—	—
H <sub>2</sub> O+	1,99	2,01	2,06	2,66
	100,42	100,26	99,93	100,15

TABELLA XIV — *Risultati analitici per i pirosseni.*

	Pirosseno 2-A C. Calamita	Pirosseno (96) Tignitoio	Pirosseno (97) C. Calamita	Pirosseno (97) Torre di Rio
SiO <sub>2</sub>	47,75	48,00	61,27	53,04
TiO <sub>2</sub>	tr.	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	0,63	2,70	0,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,87	3,32	4,80	2,23
FeO	15,53	22,25	15,69	24,31
MnO	0,42	0,81	—	7,59
MgO	10,27	2,12	4,93	2,11
CaO	11,01	20,35	11,01	11,08
Na <sub>2</sub> O	—	0,34	—	—
K <sub>2</sub> O	—	0,18	—	—
H <sub>2</sub> O-	0,58	—	—	—
H <sub>2</sub> O+	0,99	1,72	0,58	0,56
SO <sub>3</sub>	0,02	—	—	—
	100,03	99,72	100,98	101,25

In base ai dati delle nostre analisi sono state calcolate poi per ciascun minerale anche le relative formule cristallografiche, seguendo a tale scopo il classico metodo di Machatschki (98); risulta così evidente il comportamento naturale caratteristico di ciascun elemento, espresso attraverso il suo ripartirsi entro i vari gruppi isomorfeni.

TABELLA XV — *Calcolo della formula cristallografica per il granato 2-C.*

	%	% elementi	Rapporti atomici	Rapporti atomici in base 20 atomi	Ripartizione fra i gruppi isomorfici
SiO <sub>2</sub>	34.41	16.08	0.573	2.898	2.898 } 2.953
TiO <sub>2</sub>	tr.				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.54	0.81	0.030	0.151	0.055 } 0.096 } 1.987
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.83	20.87	0.374	1.891	
FeO	0.61	0.47	0.008	0.040	0.040 } 0.040 } 0.012 } 2.968 } 3.020
MnO	0.55	0.42	0.008	0.040	
MgO	0.09	0.06	0.002	0.012	
CaO	32.93	23.54	0.587	2.968	
H <sub>2</sub> O	0.03	0.04	0.003	0.015 (OH)	0.015 } 11.977
Ossigeno		37.83	2.362	11.962	

Per quanto concerne il granato caratteristico di Capo Calamita, i calcoli (ved. tab. XV) mostrano che esso è da considerarsi come una tipica andradite, di formula teorica  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{+++}(\text{SiO}_4)_3$ . In essa quantità piuttosto piccole di magnesio e ferro ferroso, sono presenti quali sostituenti del calcio.

Una piccola parte del silicio è sostituita dall'alluminio; l'equilibrio delle cariche viene ottenuto in parte per la presenza di ossidrilici, in parte per la presumibile presenza di  $\text{Mn}^{+++}$  a sostituire un metallo bivalente.

I risultati analitici, non permettono invece, il che è d'altronde ovvio, di costruire una formula cristallografica corretta per il campione di granatite esaminato. L'analisi mostra un eccesso dei metalli trivalenti rispetto ai bivalenti, e ciò può interpretarsi pensando che accanto all'andradite, di gran lunga predominante, siano pure presenti piccole quantità di sostanze particolarmente ricche in ferro trivalente o alluminio.

TABELLA XVI — *Calcolo della formula cristallografica per la ilvaite 2 - E.*

	%	% elementi	Rapporti atomici	Rapporti atomici in base 16 atomi	Ripartizione fra i gruppi isomorf.	
SiO <sub>2</sub>	29.28	13.68	0.488	1.966	1.966	1.966
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.83	0.44	0.016	0.064	1.015	1.015
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.65	13.04	0.236	0.951		
FeO	33.39	25.95	0.468	1.885	1.885	2.056
MnO	1.68	1.30	0.024	0.097	0.171	
MgO	0.89	0.54	0.022	0.088	0.014	
CaO	13.78	9.85	0.246	0.991	0.991	1.005
H <sub>2</sub> O	2.20	0.25	0.244	0.983 (OH)	0.983	0.983
Ossigeno		35.64	2.228	8.995	8.995	8.995

TABELLA XVII — *Calcolo della formula cristallografica per la ilvaite 2 - F.*

	%	% elementi	Rapporti atomici	Rapporti atomici in base 16 atomi	Ripartizione fra i gruppi isomorf.	
SiO <sub>2</sub>	29.25	13.67	0.487	1.966	1.966	1.966
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.94	1.03	0.038	0.153	1.033	1.033
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.43	12.19	0.218	0.880		
FeO	34.82	37.07	0.485	1.958	1.958	1.993
MnO	1.74	1.35	0.025	0.101	0.035	
MgO	0.42	0.25	0.010	0.040	0.106	
CaO	12.18	8.71	0.220	0.880	0.880	0.986
H <sub>2</sub> O	2.33	0.26	0.259	1.045 (OH)	1.045	1.045
Ossigeno		35.59	2.225	8.981	8.981	8.981

Anche per i campioni di ilvaite 2-E e 2-F (cfr. tab. XVI e XVII) sono state calcolate le formule cristallografiche.

E' interessante rilevare il comportamento del manganese, diverso in ciascuno dei due campioni. Come è noto, il calcio ed il ferro bivalente, pur essendo elementi fra loro talvolta vicarianti, occupano entro al reticolo dell' ilvaite posizioni fisicamente diverse e rispettivamente caratterizzate dai numeri di coordinazione

7 e 6. Il manganese costantemente presente nelle ilvaiti è segnalato dalla letteratura come sostituente del ferro bivalente (99) non ostante che tale elemento, per quanto ne concerne il raggio ionico, possa entrare a far tanto parte del gruppo isomorfogeno del calcio quanto di quello del magnesio.

Le formule cristallografiche da noi calcolate, indicano che questo elemento entra in un caso (2-E) a far parte del gruppo isomorfogeno del magnesio come sostituente del ferro bivalente, mentre nel campione 2-F sostituisce il calcio. Il manganese può entrare quindi a far parte del reticolo dell'ilvaite presentando due numeri di coordinazione diversi. Questo fatto assume un particolare interesse naturale in quanto, nel nostro caso, indica che le condizioni termodinamiche che hanno presieduto in natura alla formazione dei campioni di ilvaite da noi analizzati dovevano essere diverse nei due casi.

E' già stato notato come il campione 2-E, raccolto in zona caratterizzata da una abbondante circolazione di acque acide, sia alquanto friabile e di aspetto alterato. L'analisi dimostra invece che la sua composizione è ancora quella di una ilvaite tipica; occorre pertanto ammettere che l'azione degli agenti di alterazione si sia limitata a fenomeni esclusivamente superficiali. Ciò è in accordo anche con quanto osservato da Minguzzi (35) a proposito di una ilvaite di Torre di Rio. Onde confermare questo dato è stata eseguita una analisi termica differenziale su ambedue i campioni: le due curve, quasi perfettamente coincidenti, vengono riportate nella figura seguente.

TABELLA XXVIII — *Calcolo della formula cristallografica del pirosseno 2-A.*

	%	% elementi	Rapporti atomici	Rapporti atomici in base 10 atomi	Ripartizione fra i gruppi isomorfojeni
SiO <sub>2</sub>	47.75	22.31	0.795	1.912	1.912
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	0.26	0.010	0.024	0.024
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.89	9.02	0.162	0.390	0.390
FeO	15.53	12.07	0.216	0.519	0.519
MnO	0.42	0.33	0.006	0.014	0.014
MgO	10.27	6.19	0.254	0.611	0.611
CaO	11.01	7.87	0.196	0.471	0.471
Ossigeno		40.32	2.520	6.059	6.059
					1.936
					2.005

Il calcolo della formula cristallografica per la sostanza da noi indicata come pirosseno 2 A, ha condotto (Cfr. tab. XVIII<sup>a</sup>) a risultati incompatibili con la composizione di un vero pirosseno: l'analisi indica infatti la presenza di una quantità di  $Fe^{+++}$  eccessiva ed assolutamente incompatibile con la valenza degli altri componenti.

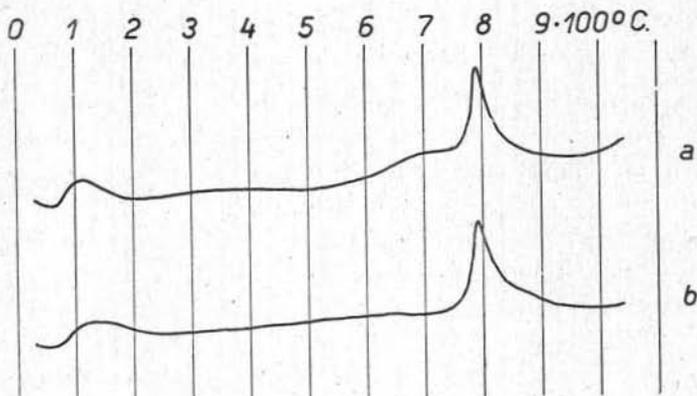


Fig. 11. — Curve termidifferenziali per i campioni di ilvaite.  
a campione 2-E. b campione 2-F.

L'ipotesi più ovvia che può formularsi a questo proposito è che l'eccesso di ferro trivalente sia da addebitarsi a processi di ossidazione relativi al ferro bivalente originario. Il materiale analizzato rappresenta quindi il prodotto di trasformazione di un pirosseno preesistente.

Questa interpretazione è confermata, oltre che dall'aspetto macroscopico del materiale, anche dal fatto che esso perde una certa quantità di  $H_2O$  a circa  $120^{\circ}C$ .

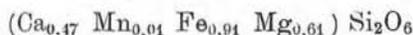
Al microscopio, il minerale si presenta come un aggregato di fibre con leggero pleocroismo da giallo paglierino a giallo verdastro: queste fibre sono riferibili ad un pirosseno monoclinico. A forte ingrandimento esse si risolvono in un fitto intreccio di fibre più minute e contorte, con minutissime inclusioni opache. Sono pure presenti granuli sicuramente limonitici.

Queste osservazioni concordano con i dati riferiti da Federico e Fornaseri (96) per certi prodotti di incipiente trasformazione di alcuni pirosseni elbani, non ostante la differenza di composizione chimica fra il materiale da noi studiato e quello esaminato dai sopracitati Autori.

Accettando l'ipotesi che il ferro trivalente, detratta naturalmente l'aliquota occorrente per il compenso di cariche relative alla riscontrata sostituzione.



derivi da processi secondari di ossidazione, si troverebbe per il pirosseno originario una composizione corrispondente alla formula:



Tale composizione non rappresenta un fatto eccezionale, benchè non sia comunissima: il suo punto rappresentativo cade in un campo di miscibilità completa (100) per i clinopirosseni nel diagramma  $\text{CaSiO}_3 - \text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$ .

Una seconda alternativa circa la natura del pirosseno originario può essere data dalla supposizione che questo abbia subito, durante la sua alterazione, un dilavamento di parte dei suoi componenti. Escluso il caso banale di un dilavamento uniforme per tutti i componenti, (e che pertanto non avrebbe potuto alterare la composizione globale del minerale) i dati analitici mostrano che, se il dilavamento è avvenuto in modo selettivo per le basi, ha interessato anche, ed in quantità stechiometrica, la silice. Si sarebbe avuto dunque l'allontanamento di intere molecole  $\text{MeSiO}_3$ .

Questa seconda interpretazione è però a nostro avviso meno verosimile della prima, sia per l'indipendenza reciproca dei processi di allontanamento relativi alla silice ed alle basi, sia perchè il fenomeno non rientrerebbe nel quadro generale tracciato a questo proposito da Federico e Fornaseri (96). Questi autori notano infatti che i prodotti finali dell'alterazione dei pirosseni sono costituiti da silice idrata se l'alterazione è avvenuta con basso pH ambientale; da goethite, se invece il pH aveva valori elevati.

Ove si accetti come composizione di partenza la formula precedentemente scritta, il pirosseno da noi analizzato viene così a rappresentare il primissimo stadio della alterazione (comune ai due schemi proposti da Federico e Fornaseri) e che consiste in un parziale processo ossidativo del  $\text{Fe}^{++}$  prima che si inizi la mobilitazione o delle basi o della silice.

I risultati ottenuti sulla natura del pirosseno analizzato si prestano ad un interessante confronto con i dati termodinamici ottenuti sperimentalmente da Bowen, Schairer e Posnjak (101) e da

Bowen e Schairer (102). La presenza di clinopirosseni entro le formazioni studiate offre infatti la possibilità di un certo controllo nei confronti delle probabili temperature di reazione relative alla genesi degli skarn.

Si noti che questo tipo di termometro geologico rientra nel caso delle transizioni polimorfe, e costituisce pertanto un dato non influenzato dalla composizione chimica globale del sistema. Ciò risulta anche da recentissime ricerche sperimentali condotte nel Geophysical Laboratory of Carnegie Institution (103) (104).

A questo proposito, il punto di partenza ideale per una discussione rigorosa sarebbe la conoscenza completa del sistema quaternario  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ . Esso non è purtroppo noto in maniera completa, ma sono stati studiati i sistemi parziali  $\text{CaSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$  ed  $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$ .

Il clinopirosseno hedenbergite ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ) è stabile al di sotto di  $965^\circ\text{C}$ .: a temperature superiori esso si trasforma in una soluzione solida wollastonitica.

La hedenbergite forma poi una serie di soluzioni solide contenenti ferro in eccesso, fine all'80% in  $\text{FeSiO}_3$ . E' noto anche il termine ferrifero puro (clinoferrosilite).

Nel diagramma  $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$  non si nota la formazione di soluzioni wollastonitiche. E' però di grande interesse la transizione di fase allo stato solido fra clinopirosseni ed ortopirosseni che determina un limite inferiore al campo di stabilità dei primi.

La curva di inversione va da  $1140^\circ\text{C}$ . per la clinoenstatite pura fino a  $960^\circ\text{C}$ . per i termini più ferriferi realizzabili in laboratorio (90% in clinoferrosilite).

Non è noto con esattezza l'andamento del sistema quaternario; tuttavia si ritiene fondatamente (105) che esista anche qui un limite inferiore per la stabilità dei clinopirosseni.

Consegue da quanto detto che:

I) E' verosimile che la temperatura di formazione degli skarn di Calamita fosse dell'ordine di grandezza dei  $950^\circ\text{C}$ . Tale conseguenza deve però intendersi come puramente indicativa, in quanto le effettive condizioni di reazione non sono correttamente assimilabili ad una fusione secca, ed è ben noto, per quanto difficilmente valutabile con esattezza, l'effetto di componenti volatili in simili processi di minerogenesi.

II) Gli skarn di Calamita, almeno per quanto riguarda la fase pirossenica, non presentano una configurazione di equilibrio chimico, ma, se mai, quella di un « equilibrio congelato » il cui perdurare nel tempo è stato condizionato dalla velocità di raffreddamento. Quest'ultima pertanto deve essere stata abbastanza elevata, in modo da non permettere la transizione allo stato solido da clinopirosseno ad ortopirosseno.

## VII. - Conclusioni.

I risultati conseguiti nel corso delle nostre ricerche possono venire sintetizzati come segue.

Lo studio della distribuzione dei costituenti minori, ed in particolare della coppia guida titanio-vanadio da noi prescelta, ha confermato l'attendibilità di una genesi pneumatolitico-idrotermale per la mineralizzazione a ferro di Capo Calamita. A tale risultato erano già pervenute precedenti ricerche condotte essenzialmente con criteri geologici. Questa conferma ci sembra tuttavia di un certo interesse, anche al fine di controllare l'applicabilità del metodo geochimico in ricerche minerogenetiche relative ad adunamenti di minerali utili.

Il minerale ferrifero di prima formazione è stato riconosciuto come ematite, in quanto tutta la magnetite presente nel giacimento è su di essa pseudomorfa. La trasformazione dell'ematite in magnetite è stata determinata dai fenomeni termici e dalla bassa pressione di ossigeno che hanno caratterizzato l'ambiente di formazione degli skarn. Ciò è stato provato attraverso il controllo del rapporto molecolare  $FeO/Fe_2O_3$  degli ossidi di ferro, i cui valori risultano dipendere in modo significativo dalla ubicazione topografica degli ossidi stessi nei confronti delle masse di skarn.

Il fatto non è contraddittorio con le particolarità offerte dagli altri giacimenti elbani. Si nota infatti, in tesi generale, l'assenza di correlazione fra l'ubicazione degli skarn e quella dei giacimenti di ossidi di ferro.

Una conseguenza diretta di quanto precede, è pertanto che gli skarn si sono formati posteriormente alla deposizione del minerale ferrifero primario: la ematite. Non possiamo però escludere una eventuale continuità fra i due fenomeni minerogenetici: nei pro-

blemi geologici è infatti solo raramente possibile specificare puntualmente la coordinata temporale, e quindi parlare di *eventi* distinti in senso rigoroso

La presenza di alcuni elementi in tracce, quali rame, stagno, zinco, berillio e boro, comuni tanto agli ossidi di ferro quanto ai minerali degli skarn, porta però a concludere che, non ostante la loro successione temporale, i due fenomeni di mineralizzazione possano riconnettersi ad una medesima origine.

La corrispondenza fra gli elementi in tracce di cui sopra e quelli riscontrati fino ad ora nei minerali dei filoni aplitici che attraversano la massa granitica del M. Capanne, offre d'altronde un suggestivo indizio sulla possibile provenienza delle mineralizzazioni metallifere elbane.

Si è riconosciuto che l'origine degli skarn deve verosimilmente attribuirsi a processi di interazione di gas di origine profonda con le formazioni sedimentarie preesistenti nel giacimento: dolomie calcaree, marmi e brecciole filladiche.

A seconda del tipo di roccia interessata da questo metamorfismo pneumatolitico, si sono avuti diversi tipi di skarn, che differiscono fra di loro e per composizione chimica e per la presenza di particolari costituenti minori. Si è riconosciuto, attraverso una semplice applicazione dei metodi probabilistici, che il rapporto atomico Ca/Mg non presenta significative differenze fra gli skarn e le rocce sedimentarie da cui essi presumibilmente derivano. Ciò è in perfetto accordo con le osservazioni naturali e gli altri dati sperimentali, purchè si ammetta che il rapporto Ca/Mg non sia variato sensibilmente durante il processo di metasomatosi.

La constatata presenza di un clinopirosseno di composizione intermedia fra il diopside e la clinoferrosilite fra i minerali degli skarn, ha permesso infine di stabilire dei limiti alle più probabili temperature di reazione che hanno condizionato i processi genetici degli skarn.

Posteriormente a questi fenomeni di mineralizzazione principale, e presumibilmente a temperature molto inferiori, si sono avuti apporti di silice idrotermale, che hanno dato luogo alle formazioni di silice opalina ed alla silicizzazione delle circostanti dolomie calcaree. Benchè non ci sia possibile addurre prove dirette in tal senso, pure è verosimile ritenere che questa fase segni la fine del fenomeno minerogenetico elbano.

Gli autori ringraziano sentitamente: il dr. Franco Tonani per le utili discussioni sull'applicazione dei metodi probabilistici all'elaborazione dei dati sperimentali; il prof. Probo Comucci ed il dr. Gino Martelli per la revisione del manoscritto; l'ing. Nini Mereu ed il sig. Goito Rugiati, della Soc. Ferromin, per le agevolazioni concesse durante le visite ai giacimenti elbani.

*Centro di studi per la Geochimica del C. N. R. - Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze (1953).*

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) SAVI P., *Sulla miniera di ferro dell' Isola d' Elba*. N. Giorn. Lett. 31 (1835).
- (2) HOFFMANN, *Geognostisches Beobachtungen*. Ark. f. Min. u. Geol. (1839).
- (3) STUDER B., *Sur la constitution géologique de l' Ile d' Elbe*. Bull. Soc. Géol. Franc. 12 (1841).
- (4) KRANTZ, *Geognostische Beschreibung der Insel Elba*. Kart's Ark. 85 (1842).
- (5) PILLA L., *Osservazioni sulla miniera di ferro dell' Elba*. Giorn. « Il Lucifero » (1843).
- (6) COQUAND, *Sur les substances rayonnées fibreuses qui accompagnent les minerais de fer, de cuivre, de zinc et de plomb dans le Campigliese et l' Ile d' Elbe*. Bull. Soc. Géol. Franc. S. II<sup>o</sup>, 6 (1849).
- (7) COCCHI I., *Descrizione geologica dell' Isola d' Elba per servire alla carta della medesima*. Mem. R. Com. Geol. Ital. 1 (1870).
- (8) VON RATH, *Geognostische Mineralogische Fragmente aus Italien*. Zs. Deut. Geol. Gesell. 22 (1870).
- (9) ALOISI P., *Il Monte Capanne*. Pisa, (1920).
- (10) LOTTI B., *Descrizione geologica dell' Isola d' Elba*. Roma (1886).
- (11) TERMIER P., *Sur les nappes de l' Ile d' Elbe*. C. R. Ac. Sc. Paris. 148 (1909).
- (12) TERMIER P., *Sur les granites, les gneis, et les porphyres écrasés de l' Ile d' Elbe*. C. R. Ac. Sc. Paris. 148 (1909).
- (13) TERMIER P., *Sur les relations tectoniques de l' Ile d' Elbe avec la Corse*. C. R. Ac. Sc. Paris. 149 (1909).
- (14) TERMIER P., *Sur la tectonique de l' Ile d' Elbe*. Bull. Soc. Géol. Franc. S. IV<sup>o</sup>, 10 (1910).
- (15) TERMIER P., *Sur les mylonites de l' Ile d' Elbe*. C. R. Ac. Sc. Paris 152. (1911).
- (16) DE WIJKERSLOOTH P., *Die falschen und die wahren Mylonite des tertiären Granitcomplexes von Elba*. Proc. Akad. Wiss. Amsterdam. (1931).
- (17) TEICHMÜLLER R., *Zur Geologie des Tyrrhenisgebiete*. Abh. Gesell. Wiss. Göttingen. 7 (1931).

- (18) TRICHMÜLLER R. - QUITZOW H. V., *Deckenbau in Apenninbogen*. Abh. Gesell. Wiss. Göttingen. S. II<sup>o</sup>, (1935).
- (19) COLLET L., *La Corse, l'Elbe et l'Apennin du point de vue tectonique*. Bull. Soc. Géol. Franc. S. V<sup>o</sup>, 8 (1938).
- (20) BENEÒ E., *Guida schematica alla Geologia dell'Isola d'Elba*. Att. Con. Min. Ital. (1948).
- (21) BENEÒ E., *Sulle ricerche minerarie sulla costa orientale dell'Isola d'Elba*. Boll. Serv. Geol. Ital. 74 (1952).
- (22) BENEÒ E. - TREVISAN L., *I lineamenti tettonici dell'Isola d'Elba*. Boll. R. Uff. Geol. Ital. 1 (1943).
- (23) TREVISAN L., *L'Elba orientale e la sua tettonica di scivolamento per gravità*. Mem. Istit. Geol. Univ. Padova. 16 (1950).
- (24) TREVISAN L., *La 55<sup>a</sup> riunione estiva della Società Geologica Italiana*. Boll. Soc. Geol. Ital. 70 (1951).
- (25) LOTTI B., *Sui giacimenti ferriferi dell'Isola d'Elba*. Rass. Min. 11 (1899).
- (26) LOTTI B., *I giacimenti ferriferi del Banato e quelli dell'Elba*. Boll. R. Uff. Geol. Ital. 18 (1887).
- (27) LOTTI B., *Sui depositi ferriferi dell'Isola d'Elba e della regione litoranea tosco-romana*. Rass. Min. 14 (1901).
- (28) FABRI A., *Relazione sulle miniere di ferro dell'Isola d'Elba*. Mem. Descr. Carta Geol. Ital. Roma. (1887).
- (29) CORTESE E., *Le miniere di ferro dell'Elba*. Rass. Min. 11 (1899).
- (30) DE LAUNAY L., *Traité de Metallogénie - Gites minéraux et métallifères*. Paris. (1913).
- (31) CAPACCI C., *Le miniere di ferro dell'Isola d'Elba*. Metallur. Ital. 11 (1913).
- (32) PULLÈ G. in STELLA A., *Le Miniere di ferro d'Italia*. Torino. (1921).
- (33) STELLA A., *Nuovi studi sui Giacimenti ferriferi dell'Isola d'Elba*. Boll. Soc. Geol. Ital. 52 (1933).
- (34) MINGUZZI C., *I costituenti minori dei minerali di ferro elbani: ricerca e dosatura spettrografica dei costituenti minori delle Ematiti e delle Magnetiti*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. 57 (1950).
- (35) MINGUZZI C., *I costituenti minori dei minerali di ferro elbani: ricerca e dosatura spettrografica dei costituenti minori delle Limoniti*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. 59 (1952).
- (36) DE BENEDETTI A., *Osservazioni sui giacimenti di pirite all'Elba*. Ind. Minerar. 2 (1951).
- (37) DE BENEDETTI A., *Osservazioni geologiche nelle zone minerarie dell'Isola d'Elba*. Boll. Serv. Geol. Ital. 74 (1953).
- (38) PENTA F. ed altri, *Memoria sul ferro in Italia, a cura della Società Geologica Italiana e della Società Mineralogica Italiana*. Roma. (1952).
- (39) GRATTAROLA G., *Note mineralogiche: Minerali nuovi o poco conosciuti dell'Elba*. Boll. R. Com. Geol. Ital. (1876).
- (40) BONATTI S. - MARINELLI G., *Appunti di Litologia elbana*. Boll. Soc. Geol. Ital. 70 (1951).
- (41) FENOGGIO M., *Sopra una vogesite del Ginepro (Isola d'Elba)*. Rend. R. Accad. Lincei. ser. VI<sup>o</sup>. 23 (1936).

- (42) LANDERGREN S., *Geokemiska Studier över Grängsbergsfältets järnmalmer*. Ing. Vetenskaps. Akad. Handl. 172 (1943).
- (43) LANDERGREN S., *On the Geochemistry of Swedish Iron Ores and associated Rocks. A study on Iron-ores Formation*. Sveriges Geol. Undersökn. ser C. 46 (1948).
- (44) NIGGLI P., *Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma*. Preisschr. Fürsth. Jabl. Gesell. 47 (1920).
- (45) NIGGLI P., *Versuch einer natürlichen Klassifikation der im weiteren Sinne magmatischen Erzlagerstätten*. Halle. (1925).
- (46) NIGGLI P., *Ore Deposits of magmatic Origin*. Londra, (1929).
- (47) NIGGLI P., *Prinzipielle Bemerkungen zum Problem der magmatischen Differentiation* C. R. XV<sup>o</sup> Inter. Congr. Geol. S. Afr. (1929).
- (48) KLOCKMANN P., *Kontaktmetamorphe Magnetitlagerstätten*. Zeitschr. f. Prakt. Geol. 3 (1904).
- (49) BROWN J. S., *Ore Genesis: a metallurgical interpretation, an alternative to the idrothermal Theory*. Londra. (1950).
- (50) KENNEDY P., *Crustal Layers and the origin of the Ore Deposits*. Schwz. Min. Petr. Mitt. 28 (1948).
- (51) PENTA F., *Plutonismo e Vulcanismo e la differenziazione petrografico-metalifera*. Per. Miner. 11 (1940).
- (52) SCHWELINUS C. M. - WILLEMSE J., *Titanium and Vanadium in the magnetic Iron Ores*. Trans. Geol. Soc. S.Afr. 46 (1943).
- (53) WILSON E. H., *Geology and Geochemistry of base metal Deposits*. Econ. Geol. 48 (1953).
- (54) LEUTWEIN F., *Geochemie und Vorkommen des Vanadiums*. Ber. Freiburger Geol. Gesell. 18 (1941).
- (55) RANKAMA K. - SAHAMA T. G., *Geochemistry*. Chicago. (1950).
- (56) BRAY J., *Distribution of minor chemical elements in tertiary dike rocks of the Front Range, Colorado*. Am. Miner. 27 (1942).
- (57) WAGER L. R. - MITCHELL R. L., *Distribution of Vanadium, Chromium, Cobalt and Nickel in eruptive Rocks*. Nature. 156 (1945).
- (58) NOCKOLDS S. R. - MITCHELL R. L., *The Geochemistry of some Caledonian plutonic Rocks*. Roy. Soc. Edin. Trans. 61 (1948).
- (59) HEGEMANN F., *Die Herkunft des Mo, V, As, und Cr in Wulfeniten*. Heidelb. Beitr. Min. Petr. 1 (1949).
- (60) SCHROLL E., *Ueber die Anreicherung von Mo und V in der Hutzone der Pb-Zn Lagerstätte Bleiberg-Kreuth in Kärnten*. Ver Geol. Beitr. Wien. (1949).
- (61) SCHROLL E., *Beiträge zur Geochemie und Genesis der Blei-Zink Lagerstätte Bleiberg-Kreuth (Kärnten)*. Diss. Univ. Wien. (1950).
- (62) SCHROLL E., *Mineralparagenese und Mineralisation der Bleiberg-Kreuter Blei-Zink Lagerstätte*. Naturwiss. Verein Kärnten. Klagenfurt. (1953).
- (63) MASON B., *Principles of Geochemistry*. New York. (1952).
- (64) JOST K., *Ueber den Vanadiumgehalt der Sedimentgesteine und sedimentären Lagerstätten*. Chem. d. Erde. 7 (1932).
- (65) GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemische Leit-Elemente*. Naturwissenschaften. 20 (1932).

- (66) GOLDSCHMIDT V. M., *Grundlagen der quantitativen Geochemie*. Fortschr. Min. Krist. Petr. 17 (1933).
- (67) MINGUZZI C. - TALLURI A., *I costituenti minori delle piriti italiane*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. 58 (1951).
- (68) MINGUZZI C., *Dosatura spettrografica dell'oro in piriti italiane*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. 58 (1946).
- (69) PFUND H., *Astrophys. Jour.* 27 (1908). (Citato da Strong (70)).
- (70) STRONG J., *Procedimenti di fisica sperimentale*. Firenze. (1948).
- (71) PIERUCCINI R., *La purificazione del carbone per uso spettrografico nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze*. Rend. Soc. Min. Ital. 8 (1952).
- (72) SANDELL R., *Contamination of silicate samples crushed in steel mortars*. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 19 (1947).
- (73) GOLDSCHMIDT V. M., *Zur Geochemie des Arsens*. Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen. Math. Phys. Kl. (1934).
- (74) KULP L. S. - TRITES A. F., *Differential thermal Analysis of natural hydrous ferric Oxides*. Am. Miner. 36 (1951).
- (75) MELLOR I. W., *A comprehensive Treatise on inorganic and theoretical Chemistry*. Vol. 13°. Londra. (1947).
- (76) BERMAN H. - PALACHE C. - FRONDEL C., *Dana's System of Mineralogy*. New York. (1952).
- (77) ABRAHAM H. - PLANIOL C., *Magnetic sesquioxide of iron*. Nature. 115 (1925).
- (78) BANDY M. C., *The Genesis of Lodestone*. Econom. Geol. 25 871, (1930).
- (79) NEWHOUSE W. H. & CALLAHAN W. H., *Two Kinds of magnetite?* Econ. Geol. 22, 629 (1927).
- (80) NEWHOUSE W. H., (Citato da Mellor (75)).
- (81) HILPERT - *Ueber Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und magnetischen Eigenschaften bei Eisenverbindungen*. Ber. d. Deut. Phys. Gesell. 11 (1909).
- (82) FISHER R. A., *Metodi statistici ad uso dei Ricercatori*. Torino. (1947).
- (83) JEFFREYS H., *Theory of probability*. Oxford. (1948).
- (84) HERDAN F., *Small Particles Statistics*. New York. (1950).
- (85) TONANI F., *La Teoria delle Probabilità in Geochimica*. Rend. Soc. Min. Ital. 7 (1951).
- (86) TONANI F., *La ripartizione degli elementi fra fase silicata e metallica nelle Meteoriti ed il calore di formazione degli ossidi. II° Forma della relazione fra log K e  $\Delta I_0$* . Rend. Accad. Naz. Lincei, ser. VIII<sup>o</sup>, 14 (1953).
- (87) PETTICHO R., *Sedimentary Rocks*. New York. (1952).
- (88) PIERUCCINI R., *Contributo alla conoscenza della distribuzione del titanio (e del vanadio) in alcuni sedimenti dell'Appennino settentrionale toscano*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. 58 (1951).
- (89) PIERUCCINI R., *Sulla diffusione del manganese in alcuni sedimenti calcareo-selciosi dell'Appennino settentrionale toscano: contributo allo studio del manganese entro i sedimenti e suo ciclo geochimico*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. 58 (1951).
- (90) GOLDSCHMIDT V. M. - PETERS C., *Zur Geochemie des Bors*. Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen. Math. Phys. Kl. (1932).

- (91) LANDERGREN S., *Contribution to the Geochemistry of Boron*. Arkiv. Kem. Min. Geol. 19 (1945).
- (92) PIERUCCINI R., *La diffusione del boro in alcune argille dei campi petroliferi di Podenzano e di S. Giorgio (Piacenza): metodo di dosatura spettrografica e considerazioni geochimiche* Per. Miner. 19 (1950).
- (93) LANDERGREN S., *On the Geochemistry of mediterranean Sediments*. Göteborgs Kungl. Vetenskaps och Vitt. Sam. Handl. 5 (1948).
- (94) GOLDSCHMIDT V. M., *Die Kontaktmetamorphose in Kristianiagebiet*. Kristiania. (1911).
- (95) MANASSE E., *Ilvaite ed altri minerali di Perda Niedda nell'Oriddese*. Rend. R. Accad. Lincei. ser. V° 24 (1915).
- (96) FEDERICO M. - FORNASERI M., *Fenomeni di trasformazione dei pirosseni dei giacimenti ferriferi dell'Isola d'Elba*. Per. Miner. 22 (1953).
- (97) MARTELLI M., *Sulla natura delle masse pirosseniche in relazione con i giacimenti ferriferi di Rio e Capo Calamita*. Rend. R. Accad. Lincei. ser. V° 21 (1912).
- (98) MACHATSCHKI F., *Ueber die Formel der monoklinen Amphibole und Pyroxene*. Zeitschr. f. Krist. 71 (1929).
- (99) DANA E. S., *A Textbook of Mineralogy*. New York. (1932).
- (100) HESS H. H., *Chemical composition and optical properties of common clinopyroxenes*. Am. Miner. 34 (1949).
- (101) BOWEN N. L. - SCHAIRER J. F. - POSNJAK E., *The System CaO — FeO — SiO<sub>2</sub>*. Am. Jour. Sci. 26 (1933).
- (102) BOWEN N. L. - SCHAIRER J. F., *The System MgO — FeO — SiO<sub>2</sub>*. Am. Jour. Sci. 29 (1935).
- (103) ADAMS L. H., *Annual Report of the Director of the Geophysical Laboratory of Carnegie Institution*. New York. (1952).
- (104) ADAMS L. H., *Annual Report of the Director of the Geophysical Laboratory of Carnegie Institution*. New York. (1953).
- (105) BART T. H., *Theoretical Petrology*. New York. (1952).