

Di particolare interesse si è mostrato il comportamento dello stronzio, che è presente, sia nei materiali litoidi che nell'acqua, in quantità relativamente alta e che viene facilmente portato in soluzione, trasportato e concentrato per precipitazione nelle incrostazioni lasciate dall'acqua nel venire a giorno.

Viene anche prospettata l'importanza che possono assumere gli organismi nella deposizione di questo e di altri elementi.

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.*

E' stato dosato il boro in alcune argille dei pozzi petroliferi della provincia di Piacenza e sono stati descritti l'apparecchio ausiliare per l'eccitazione con arco strappato, appositamente costruito in base al circuito dello Pfeilsticker ed il metodo di dosatura spettrografica. Dopo aver discusso il comportamento geochimico del boro, vengono interpretati i risultati analitici.

Nel corso della cristallizzazione ortomagmatica il boro si comporta come componente volatile; assume il ruolo di componente principale a temperatura più bassa (processi pegmatitici) e forma minerali propri. Entro la fase sedimentaria è elemento talassofilo, si ripartisce in misura varia fra l'acqua marina ed i sedimenti ed in alcuni tipi di questi tende ad arricchirsi.

I campioni analizzati appartengono al miocene medio, al miocene superiore ed al pliocene e contengono quantità variabili di carbonati alcalino-terrosi. Le percentuali medie rispettive, riferite al componente non calcareo, sono 0,13 - 0,13 e 0,15 % di B_2O_3 : ciò indica che il contenuto di boro dell'acqua marina da cui si sono depositi tali sedimenti argillosi si è mantenuta costante dal miocene medio al pliocene.

PIERUCCINI R.: *Sulla diffusione del manganese in alcuni sedimenti calcareo-selciosi dell'Appennino settentrionale toscano. (Contributo allo studio del comportamento del manganese entro i sedimenti; suo ciclo geochimico).*

E' stato dosato il manganese in 22 campioni tipici della serie sedimentaria appenninica e cioè nei calcari mesozoici, nelle rispet-

tive liste di selce ed in alcune selci riferibili alla stessa età: si tratta di sedimenti deposti in mare profondo, relativamente lontano dalle coste, la cui genesi è stata oggetto di un altro recente studio. In tutti i campioni il manganese è in quantità molto piccola, per lo più inferiore allo 0,01 % di MnO.

Si dovevano giustificare le concentrazioni estremamente basse osservate, ma le notizie sul comportamento geochimico del manganese risultavano incomplete od insoddisfacenti; assai spesso erano anche incompatibili con i risultati di altre ricerche in parte già completate, in parte ancora in corso. Pertanto si è ritenuto opportuno di analizzare particolarmente, e da un punto di vista critico, il problema della distribuzione e comportamento del manganese. La ricerca bibliografica, guidata e coordinata dai risultati di osservazioni ed esperienze, in natura ed in laboratorio, ha offerto un gran numero di dati sperimentali che sono apparsi di particolare interesse. La coordinazione opportuna delle notizie acquisite nella ricerca sperimentale ed in quella bibliografica ha dato modo di illustrare il ciclo geochimico del manganese, di giustificare i nostri dati e di spiegare la formazione dei giacimenti manganiferi sedimentari.

Il manganese, in quanto forma un certo numero di minerali ed ha raggio ionico prossimo a quello del ferro bivalente, è elemento molto disperso nelle rocce eruttive, entro le quali compare come Mn^{+2} ; in seguito all'alterazione di queste si allontana e prende parte agli equilibri sedimentari assumendo soprattutto la forma tetravalente. Come idrato di biossido forma il colloide negativo che è in grado di assumere labilmente ioni alcalino terrosi (Ca^{+2}) in eccesso ed invertire il suo segno. Il colloide positivo si forma soprattutto in contatto dei calcari, dove la concentrazione degli ioni calcio è maggiore e questo giustifica le basse percentuali di manganese riscontrate.

Si arricchisce come carbonato manganoso in corrispondenza di sedimenti ossidati (Fe^{+3}), testimoni di antichi processi riduttivi ($Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$) e termina il suo *ciclo primario*.

Nella scaglia appenninica forma straterelli rodocroisitici col 62 % di $MnCO_3$ (ad es., in prossimità del lago Santo). Questi soggiacciono (*ciclo secondario*) all'azione ossidante delle acque freatiche, ricche di ossigeno; formano il biossido idrato che migra come ione colloidale positivo (acque ricche di bicarbonato di calcio); questo

raggiunge il livello sottostante dei diaspri e qui si arricchisce sostituendosi alla silice. Forma così gli adunamenti utili (ad es. Ospedaletto, Appennino lucchese e Murlo, a sud di Siena), che possono accrescersi finchè è presente della silice opalina o calcedoniosa. Qualora questa venga a mancare, l'accumulo segue la sorte comune degli adunamenti promiscui di ossidi idrati. Tali fenomeni sono in grado di rielaborare l'arricchimento e di costruire depositi di manganese di grande purezza. La persistenza di questi ultimi, in riguardo alla demolizione naturale, dipende e dalla presenza di ioni calcio nell'ambiente e dallo stato di diagenesi (cristallizzazione) del minerale, la quale si oppone all'allontanamento del manganese.

Il prodotto di una sostituzione incompleta (minerale ricco di silice) può subire azioni metamorfiche (termometamorfismo) con eventuale comparsa del silicato o di silicati ricchi di manganese.

I risultati di queste ricerche permettono di progettare altre indagini sulla diffusione del manganese entro i sedimenti appenninici. Sarà inoltre possibile valutare adeguatamente il significato della sua presenza nei vari tipi di rocce sedimentarie.

Le oscillazioni delle percentuali potranno eventualmente essere utilizzate per gli studi in corso sui sedimenti appenninici. Non v'è dubbio che il manganese possa essere un *elemento guida* dei processi intervenuti dopo l'emersione dei sedimenti.

PIERUCCINI R.: *Ricerche sulle croste di alterazione di alcuni frammenti di calcari (o di arenarie con cemento calcareo) dell'Appennino settentrionale toscano.*

Sono stati esaminati spettrograficamente 13 esemplari di rocce delle relative croste spugnose silicee, raccolti in varie località dell'Appennino Settentrionale toscano. Tali croste si formano attorno a frammenti di calcari e di arenarie notevolmente calcaree e sono soprattutto costituite dal residuo della dissoluzione dei carbonati. Il problema della genesi di tali croste si riconnette con quello della formazione delle *terre rosse* ed anzi ne rappresenta lo stadio iniziale.

Le analisi chimiche di otto rocce originali; opportunamente calcolate, sono state confrontate con le analisi delle rispettive croste spugnose. Il confronto ha permesso di rilevare che, in queste