## Luciano Cortesogno\*, Gabriella Lucchetti\*\*, Benedetta Massa\*\*

## ROCCE OFICARBONATE E MARMI A SILICATI NEL MASSICCIO DI VOLTRI: ORIGINE E SIGNIFICATO, CHIMISMO DEI MINERALI ED EQUILIBRI PARAGENETICI \*\*\*

RIASSUNTO. — L'approfondimento dell'analisi petrografica, paragenetica e chimica conferma l'ipotesi che rocce oficarbonate e marmi, localizzati al contatto tra serpentinoscisti e calcescisti nel Massiccio di Voltri, rappresentino i prodotti del metamorfismo polifasico alpino di brecce serpentinitiche e poligeniche analoghe a quelle delle ofioliti appenniniche.

L'originaria disomogeneità composizionale si riflette, sia nella roccia oficarbonata che nel marmo, in una notevole variabilità delle associazioni paragenetiche controllate da gradienti chimici ed in particolare da gradienti del rapporto  $P_{H_0O}/P_{CO_0}$ .

Antigorite, olivina, diopside, tremolite e carbonati sono variamente associati nella roccia oficarbonata, mentre granati ugranditici, diopside, tremolite, clorite e spinello cromifero, nonchè associazioni a granato, pirosseno sodico ed orneblenda pargasitica, compaiono nel marmo accanto ai carbonati. Alcune fasi minerali presentano evidenti zonature di composizione.

Le condizioni termodinamiche vigenti durante la fase eoalpina di HP, sulla base di criteri paragenetici e geotermobarometrici, possono essere valutate a  $P \approx 10$  Kb e  $T > 450^{\circ}$  C, in buon accordo con i dati più recenti sul Massiccio di Voltri.

Il controllo dei fluidi sulle associazioni paragenetiche mostra variazioni locali anche su scala centimetrica; i valori di  $X_{co_2}$  nella roccia oficarbonata oscillano mediamente tra 0,01 e 0,03.

ABSTRACT. — On the basis of detailed petrographic, paragenetic and chemical analyses, the ophicarbonate rocks and marbles at the contact between serpentinities and « calcescisti » in the Voltri Massif represent the products of alpine polyphasic metamorphism on serpentinitic and polymictic breccias analogous to those of Apennine ophiolites.

The primary compositional inhomogeneities of those breccias are partially preserved and originate various mineralogical assemblages. Paragenetic equilibria are controlled by chemical gradients and particularly by  $P_{H_0O}/P_{CO_0}$  gradients.

Antigorite, olivine, diopside, tremolite and carbonates appear in the ophicarbonate rock; ugrandite garnets, diopside, tremolite, chlorite and chrome-spinel, as well as garnet, sodic pyroxene and pargasitic hornblende, are associated, together with carbonates, in the marble. Compositional zoning in some of these mineral phases are evident.

Paragenetic and thermobarometric data suggest, for thermodynamic conditions during eoalpine HP phase,  $P \simeq 10$  Kb and  $T > 450^{\circ}$  C, in agreement with values reported for the Voltri Massif.

The control of the fluid phases on the mineral assemblages locally varies also on a centimeter scale; the  $X_{co_a}$  in the ophicarbonate rock varies by 0,01 to 0,03.

<sup>\*</sup> Istituto di Petrografia, Università di Genova (Italia). \*\* Istituto di Mineralogia, Università di Genova (Italia). \*\*\* Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

## Introduzione

Il Massiccio di Voltri è costituito dall'appilamento di varie unità tettoniche in prevalenza di metaofioliti (CHIESA et al., 1975); il nucleo di questa struttura è rappresentato da serpentinoscisti antigoritici con lenti di metagabbri (Unità Beigua-Ponzema, in autori citati) e da calcescisti con prasiniti e quarzoscisti (Unità Voltri-Rossiglione, Alpicella, Ortiglieto, in autori citati) che hanno subito un'analoga evoluzione polimetamorfica da alta pressione a scisti verdi durante l'orogenesi alpina (Cortesogno et al., 1975, 1977, 1979; MOTTANA e BOCCHIO, 1975; ERNST, 1976; CHIESA et al., 1977; MESSIGA et al., 1977; CIMMINO et al., 1979; etc.).

Recentemente sono stati riconosciuti contatti stratigrafici, non del tutto obliterati dal metamorfismo, tra serpentinoscisti e calcescisti (Corresogno, 1980). L'originaria natura stratigrafica di questi contatti è evidenziata dalla presenza di rocce oficarbonate e marmi a silicati che sono stati interpretati come corrispondenti metamorfici delle brecce ofiolitiche a cemento carbonatico (Corresogno et al., 1978, 1979) che, nelle ofioliti a metamorfismo di basso grado dell'Appennino Settentrionale, sono presenti al contatto tra basamento gabbro-peridotitico e sequenza vulcano-sedimentaria.

L'analisi petrografica e meso-microstrutturale evidenziano la sostanziale corrispondenza tra l'evoluzione metamorfica delle rocce in questione e quella delle unità metaofiolitiche sopra citate. Questo studio permette quindi sia di portare nuovi dati per la caratterizzazione termobarometrica dell'evento eoalpino sia di esaminare alcuni aspetti paragenetici, oltre che mineralogici, delle fasi sviluppate a pressioni elevate in sistemi naturali riconducibili al sistema SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, nonchè in sistemi relativamente più complessi ma caratterizzati da valori sensibili della  $X_{CO_2}$ . A questo scopo solo essenziali cenni descrittivi sono stati dedicati all'evoluzione metamorfica polifasica limitando lo studio principalmente all'evento di più alta pressione.

Tra gli affioramenti sino ad oggi riconosciuti quello meglio rispondente alle finalità del lavoro è localizzato lungo il torrente Erro, a NW di Ponte Erro (Alessandria), nel settore nord-occidentale del Massiccio; qui infatti le paragenesi di HP sono in gran parte sfuggite agli effetti delle fasi metamorfiche retrograde.

### Caratteri petrografici e giaciturali

Le rocce studiate sono localizzate al contatto tra calcescisti e serpentinoscisti e, nel tratto in cui risultano meglio esposte, esse affiorano in corrispondenza dell'incisione torrentizia, al di sotto delle coperture oligoceniche; la continuità dell'affioramento è interrotta da faglie post-oligoceniche trasversali al contatto.

L'analisi degli eventi di ricristallizzazione e deformazione che caratterizzano il metamorfismo polifasico alpino di queste unità risulta di importanza determinante per il riconoscimento delle reali condizioni di coesistenza delle associazioni mineralogiche. I lineamenti essenziali dell'evoluzione metamorfica riconosciuti



Fig. 1. — Aspetto caratteristico della roccia oficarbonata con elementi prevalentemente antigoritici (scuri) e zone a tenori in carbonati gradualmente più alti (progressivamente più chiare). Sono ben riconoscibili pieghe  $d_2$  (ad asse approssimativamente orizzontale sulla foto) ed un blando ripiegamento  $d_3$  (ad asse pressochè verticale).



Fig. 2. — Marmo a noduli basici. Sono ben riconoscibili noduli basici di grandi dimensioni a tessitura pressochè isotropa.



Fig. 3. — Nodulo basico di grandi dimensioni ripiegato in cerniera di fase  $d_1$ . Gli elementi appiattiti visibili al di sopra del martello sono costituiti da noduli basici di piccole dimensioni molto stirati.



Fig. 4. — Marmo listato con pieghe di fase  $d_2$  e  $d_3$ .

sull'affioramento vengono perciò brevemente tratteggiati facendo riferimento alle fasi di deformazione e ricristallizzazione già note dalla bibliografia per le unità metaofiolitiche del Massiccio di Voltri; in particolare la simboleggiatura dei successivi eventi metamorfici è ripresa da Corresogno et al. (1979).

Una fase di riequilibratura metamorfica a condizioni essenzialmente statiche (fase 1 a) sviluppa strutture granoblastiche pressochè isotrope preservate dalle successive deformazioni soltanto entro alcuni litotipi più competenti (es. noduli silicatici inclusi in materiali carbonatici, livelli di marmi più potenti intercalati a livelli serpentinoscistosi, etc.).

Un primo importante evento deformativo  $(d_1)$  sviluppa una scistosità  $S_1$  (figg. 1, 3, 4) e frequentemente tessiture a bande composizionali. La ricristallizzazione sin e postcinematica (fase 1 b) è caratterizzata da associazioni paragenetiche che non sembrano mostrare differenze sostanziali da quelle stabili durante la fase precinematica.

La scistosità  $S_1$  è successivamente ripiegata secondo pieghe isoclinali a cerniera acuta (figg. 1, 4) che traspongono le strutture secondo una direzione circa EW e sviluppano in alcuni casi una nuova scistosità  $S_2$  di piano assiale. Tale scistosità è evidente soprattutto nei serpentinoscisti dove è marcata da una nuova generazione di antigorite.

La fase 2 dà luogo, nell'affioramento studiato, a fenomeni di ricristallizzazione retrograda generalmente modesti a cui in seguito si accennerà solo brevemente.

Una terza fase deformativa  $(d_3)$  (fig. 4) a pieghe asimmetriche a largo raggio pressochè ortogonali alle precedenti sviluppa localmente nei serpentinoscisti un grossolano clivaggio.

#### Definizione dei litotipi e caratteri paragenetici

I litotipi che possono essere distinti a scala mesoscopica, nell'ordine in cui compaiono sull'affioramento, sono: Serpentinoscisto antigoritico - Roccia oficarbonata (fig. 1), con alternanze di bande a composizione prevalentemente antigoritica e prevalentemente carbonatica di spessore da millimetrico a metrico - Marmo a silicati, in parte intercalato nella roccia oficarbonata e costituente un livello potente una decina di metri; presenta sia noduli (fig. 2) che bande o lenti a composizione prevalentemente silicatica - Calcescisti con livelli quarzoscistosi.

### Serpentinoscisto antigoritico

Le differenti fasi deformative contribuiscono a sviluppare un carattere di marcata anisotropia in questo litotipo; in particolare la scistosità  $S_2$ , che risulta molto penetrativa per lo sviluppo di antigorite lepidoblastica, conferisce alla roccia un'evidente fissilità. Di conseguenza sono raramente conservate tracce della primitiva composizione presumibilmente lherzolitica; tali tracce sono rappresentate da pseudomorfosi, su originari pirosseni, di diopside torbido per inclusioni sub-microscopiche di minerali semiopachi (titanite?) e, spesso, orlato da diopside limpido di neoformazione.

Durante le fasi 1 a e 1 b si ha neoformazione di olivina e diopside in coesistenza

con antigorite (fig. 5); le associazioni paragenetiche più comunemente riscontrate sono (1):

 $A + Di + Mt \pm Cl$ ,  $A + Fo + Di + Mt \pm Chm \pm Cl$ .

La clinohumite è sempre associata a olivina.

Solo raramente sono conservate strutture precinematiche (fase 1 a) che mostrano olivina e diopside in aggregati a punti tripli coesistenti con lamelle antigoritiche sparse irregolarmente. A seguito della deformazione ( $d_1$ ) olivina e diopside ricristallizzano in aggregati isorientati con antigorite lepidoblastica (fase 1 b); molto caratteristiche della ricristallizzazione postcinematica sono grandi lamelle antigoritiche trasversali a  $S_1$  spesso con nucleo di pennina (fig. 5).

Durante la successiva evoluzione retrograda la forsterite risulta instabile e la sostituzione da parte di una nuova generazione di antigorite è particolarmente evidente in relazione allo sviluppo della scistosità  $S_2$ .

#### Roccia oficarbonata

La roccia oficarbonata è caratterizzata dalla coesistenza di antigorite e/o forsterite (fig. 6) con carbonati in tutte le percentuali.

Il passaggio ai serpentinoscisti avviene gradualmente ed i due litotipi sono reciprocamente intercalati secondo una tessitura a bande ripiegate dalla deformazione 2. Analogamente si possono avere intercalazioni di marmi a silicati entro la roccia oficarbonata.

Una tessitura a bande e lenti molto stirate con variazioni di composizione da prevalentemente antigoritica a prevalentemente carbonatica è molto evidente entro la roccia oficarbonata la cui composizione disomogenea permette la coesistenza di differenti associazioni paragenetiche; quelle più comunemente osservate sono:

 $\begin{array}{l} A + Di + Cc + Do + Mt \pm Cl, \\ A + Di + Tr + Cc + Mt \pm Cl, \\ A + Tr + Cc + Do + Mt \pm Cl, \\ A + Fo + Di + Cc + Chm + Mt \pm Cl. \end{array}$ 

Al passaggio tra bande antigoritiche e bande carbonatiche si può osservare, talvolta anche nell'ambito di pochi centimetri, una successione di associazioni paragenetiche che nei casi più rappresentativi può essere del tipo:

 $\begin{array}{l} A + Di + Cc + Mt \pm Fo \pm Chm \pm Cl, \\ Di + A + Cc + Mt \pm Cl \pm Do, \\ Di + Tr + A + Cc + Mt \pm Cl \pm Do, \\ Tr + A + Cc + Do \pm Di + Mt \pm Cl; \end{array}$ 

486

<sup>(1)</sup> I minerali nel testo saranno spesso indicati con le seguenti abbreviazioni: A: antigorite, Andr: andradite, Ap: apatite, Cc: calcite, Chm: clinohumite, Cl: clorite, Clt: cloritoide, Cr-sp: spinello cromifero, Di: diopside, Do: dolomite, Fo: forsterite, Ep: epidoto, Gr: granato, Mb: mica bianca, Mt: magnetite, Na-cpx: pirosseno sodico, Parg: orneblenda pargasitica, Qz: quarzo, Tc: talco, Tr: tremolite, Uv: uvarovite.



Fig. 5. — Banda serpentinoscistosa nella roccia oficarbonata. Olivina e diopside granoblastici coesistenti con antigorite lamellare a nucleo di pennina (più scuro nella foto) (ingr. lineari 35, nicols incrociati).



Fig. 6. — Roccia oficarbonata. Olivina peciloblastica (fittamente fratturata) con inclusi di antigorite lamellare, calcite (plaghe chiare) e magnetite (ingr. lineari 45, solo polarizzatore).

solo in rarissimi casi è stata osservata anche l'associazione Tr+Tc+Cc+Do+Mt. Particolarmente interessanti sono i rapporti tra tremolite e diopside; infatti

#### L. CORTESOGNO, G. LUCCHETTI, B. MASSA

mentre in alcuni campioni queste due fasi coesistono all'equilibrio e possono risultare anche reciprocamente concresciute, più frequentemente si osserva la sostituzione parziale o completa del diopside da parte di tremolite e calcite. Poichè in questo secondo caso è sempre presente anche dolomite sembra possibile esprimere questa trasformazione attraverso la reazione: 4 Di + Do + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O  $\leftrightarrows$  Tr + 3 Cc. In un numero di campioni limitato si sono osservate strutture in cui individui di antigorite, diopside, tremolite e calcite sono reciprocamente a contatto con strutture di equilibrio (fig. 7); inoltre i granuli di calcite, saturi in MgCO<sub>3</sub>, sono a loro volta a contatto con dolomite. Sembra quindi verificata, limitatamente



Fig. 7. — Roccia oficarbonata: coesistenza di diopside, tremolite, antigorite e carbonati (ingr. lineari 45, nicols incrociati).

a zone molto localizzate della roccia, l'associazione univariante A + Di + Tr + Cc + Do.

Durante le fasi retrograde successive a  $d_2$  si osserva soprattutto la sostituzione da parte di carbonati  $\pm$  cloriti di vari silicati.

#### Marmo a silicati

Questo litotipo, che può essere distinto dalla roccia oficarbonata in base alla completa assenza di antigorite e forsterite, presenta a sua volta una composizione fortemente disomogenea.

Molto caratteristica è la presenza di una tessitura nodulare (figg. 2, 3), ben riconoscibile almeno in alcuni livelli, derivata dalla tessitura dell'originaria breccia a cemento carbonatico. Gli elementi nodulari, sparsi in percentuali molto variabili nella matrice carbonatica, sono costituiti in prevalenza da silicati (rapporto volumetrico silicati/carbonati sempre maggiore di 1); le dimensioni variano da qualche dm a pochi mm e molti piccoli noduli possono essere costituiti da singoli granuli di granato peciloblastico. La forma varia da tondeggiante a lenticolare e, con lo sviluppo della scistosità  $S_1$ , la tessitura nodulare può fare gradualmente transizione a tessitura listata.

Mentre la matrice includente gli elementi nodulari risulta essenzialmente carbonatica, nelle porzioni di roccia a tessitura marcatamente listata il rapporto silicati/ carbonati oscilla, con variazioni molto ampie, attorno ad 1.

Ad esclusione dei noduli le paragenesi più frequentemente osservate sono:

 $\begin{array}{l} Cc \ + \ Do \ + \ Di \ \pm \ Gr \ \pm \ Cl \ \pm \ Mt \ , \\ Cc \ + \ Do \ + \ Di \ + \ Tr \ \pm \ Gr \ \pm \ Cl \ \pm \ Mt \ , \\ Cc \ + \ Do \ + \ Tr \ \pm \ Cl \ \pm \ Mt \ . \end{array}$ 

Il granato è prevalentemente granditico con oscillazioni sensibili del contenuto in andradite o almandino in relazione alla composizione dei noduli eventualmente presenti. Il contenuto in diopside risulta estremamente variabile da poche unità per cento fino ad oltre il 50 % del volume totale. Il rapporto calcite/dolomite è molto variabile benchè la calcite sia sempre predominante. L'apatite è relativamente frequente, mentre occasionalmente compaiono orneblenda pargasitica, epidoto pistacitico con sensibile tenore in cromo e più raramente ematite. Localmente compare un fillosilicato a pleocroismo da bruno a incolore e forte birifrangenza, non determinato.

Come nella roccia oficarbonata, diopside e tremolite mostrano rapporti di coesistenza o talvolta concrescimento di tremolite su diopside, ma anche di sostituzione parziale di tremolite e calcite su diopside.

I noduli assai più che la restante roccia conservano strutture granoblastiche, decussate e peciloblastiche precinematiche (fase 1 *a*). Nei livelli più prossimi e talvolta intercalati alla roccia oficarbonata i noduli sono costituiti dall'associazione di:

Di + Uv ( $\pm$  Andr) + Cr-Sp + Cl + Cc  $\pm$  Do  $\pm$  Tr  $\pm$  Mt, oppure Di + Andr + Cl + Cc  $\pm$  Do  $\pm$  Tr  $\pm$  Ep  $\pm$  Mt.

Generalmente a maggior distanza dalla roccia oficarbonata compaiono noduli che possono essere definiti « eclogitici » (fig. 2) essendo caratterizzati dall'associazione di un granato a sensibile contenuto in almandino con pirosseno sodico; la clorite, di tipo clinocloro, è sempre abbondante, spesso assieme ad orneblenda pargasitica. Le paragenesi di questi noduli comprendono:

 $Gr + Na-cpx + Cl + Cc \pm Do \pm Parg \pm Mt \pm Ap$ .

Durante le fasi retrograde si osservano fenomeni di sostituzione di cloriti e calcite a spese dei silicati ed in particolare la trasformazione del granato andraditico in clorite + magnetite + calcite.

#### Calcescisti

In prossimità dell'affioramento prevalgono termini tendenzialmente carbonatici costituiti da:

Cc + Mb + Qz + Cl + Clt + Mt.

Apatite e tormalina sono presenti in piccole quantità. La mica bianca è risultata costantemente di tipo fengitico.

Sono anche frequenti livelli molto ricchi in quarzo (fino ad oltre il 60%) caratterizzati dalla presenza di granato di tipo spessartinico ed inoltre da tenori relativamente elevati di cloritoide, tormalina, titanite, clinozoisite e talvolta rutilo.

Le fasi retrograde sono evidenziate principalmente dall'instabilità del cloritoide.

#### Chimismo delle rocce

## TABELLA 1 Analisi chimiche delle rocce

campione	SS 3	SS 8	SS 29	SS 34
SiO2	4.34	34.80	42.08	39.40
Alg03	1.80	0.34	4.91	5.92
TiO2	0.08	0.26	0.13	0.26
Fe203	3.00	4.11	4.30	6.51
FeO	1.00	1.86	2.08	2.70
MnO	0.05	0.14	0.07	0.13
MgO	2.50	14.43	18.60	11.99
CaO	48.69	27.36	25.90	19.32
Na <sub>2</sub> O	tr	0.28	0.31	0.69
K <sub>2</sub> O	tr	0.05	0.08	tr
P205	0.14	0.08	0.10	0.06
CO2	34.81	12.57	0.58	12.08
Cr203	2.01	0.32	0.05	0.15
F	nd	nd	0.08	nd
H <sub>2</sub> O'	1.60	3.29	1.80	0.69
H20-	0.80	0.10	0.10	0.79
Totale	100.82	99.99	101.17	100.69
Ni	110	450	600	78
Cr	13800	2200	350	1061
Y	15	25	nd	20
Nb	3	<3	nd	< 3
Zr	65	80	nd	60
Sr	89	nd	98	105
Ba	nđ	nd	150	nd
Co	nd	6	nd	nd

(elementi maggiori in %, elementi in tracce in p.p.m.). Analista: A. MAZZUCOTELLI (Istituto di Petrografia, Università di Genova). In tabella 1 sono riportate alcune analisi eseguite su campioni del marmo a silicati, scelti in modo da rappresentare il campo di variabilità di questo litotipo.

Il campione SS 3, localizzato all'immediato contatto con la roccia oficarbonata, rappresenta un livello di marmo con abbondante matrice carbonatica e sparsi noduli a granato uvarovitico; il Campione SS 8, raccolto a qualche metro dal precedente, corrisponde ad un livello con abbondanti noduli a granato andraditico, in parte a nucleo uvarovitico; il campione SS 34 rappresenta un livello a noduli « eclogitici » ed infine il campione SS 29 proviene da una banda silicatica entro livelli di marmo a tessitura listata.

I punti rappresentativi dei campioni analizzati, riportati sul diagramma SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO (fig. 8), si dispongono a sinistra della congiungente calcite-diopside; soltanto il punto rap-

presentativo del campione SS 3 viene a cadere su tale congiungente. Sul diagramma sono inoltre stati riportati i punti rappresentativi di vari campioni di roccia oficarbonata calcolati a partire dalle composizioni mineralogiche percentuali e dal chimismo delle fasi analizzate. Tale rappresentazione permette di evidenziare la distinzione tra marmo e roccia oficarbonata: come facilmente prevedibile tutti i punti rappresentativi di quest'ultima cadono infatti all'interno del quadrilatero calcite-forsterite-antigorite-diopside, con un massimo delle frequenze lungo la congiungente calcite-antigorite.

I valori da bassi a molto bassi di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O in tutti i campioni permettono di escludere l'ipotesi di una derivazione del marmo da una breccia tettonica tra calcescisto e roccia ultrafemica. Nessuno dei caratteri petrografici e chimici sembra poi poter essere messo in relazione con una genesi metasomatica (rodingitizzazione) dei marmi.



Fig. 8. — Diagramma SiO<sub>2</sub>-MgO-CaO: proiezione delle composizioni di alcuni campioni rappresentativi di roccia oficarbonata e di marmo a silicati. - Simboli usati in questa e nelle successive figure: A: serpentinoscisto antigoritico (SS 1);  $\triangle$ : roccia oficarbonata (SS 2); \*: marmo a noduli andraditici e/o uvarovitici (SS 3, SS 5, SS 8); O: marmo a tessitura listata (SS 15, SS 20, SS 21, SS 29); •: marmo con noduli « eclogitici » (SS 34);  $\blacksquare$ ; calcescisto (SS 42).

In accordo con l'abbondanza di ossidi (magnetite e raramente ematite) e con l'elevata percentuale in andradite nei granati, tutti i campioni mostrano un elevato rapporto  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . Un alto contenuto in  $Fe^{3+}$ , sotto forma di ematite ed andradite, è caratteristico della maggior parte delle brecce ofiolitiche a matrice carbonatica di età giurassica dell'Appennino Settentrionale (Corresoeno et al., 1979).

I campioni SS 3 e SS 8, che rappresentano il marmo a noduli con granato uvarovitico (e/o andraditico), mostrano contenuti in ferro totale relativamente simili e compresi entro la variabilità delle rocce serpentinitiche, indipendentemente dalla percentuale di carbonati; anche il tenore in cromo in questi due campioni è indipendente dal contenuto di carbonati ed è a sua volta compreso nella variabilità delle rocce serpentinitiche. Ciò pone in evidenza l'analogia, esistente anche dal punto di vista petrografico, con brecce serpentinitiche dell'Appennino Settentrionale interessate da progressiva sostituzione del serpentino da parte di carbonati e nelle quali soltanto il ferro totale, sotto forma di ematite od andradite, ed il cromo, sotto forma di spinello relitto, subiscono mobilizzazioni trascurabili.

Anche il campione SS 34 mostra un tenore in cromo relativamente elevato;

tale elemento è contenuto principalmente nei pirosseni dei noduli « eclogitici », dove è verosimilmente ereditato dalla composizione dei pirosseni primari, in netto contrasto col basso tenore in cromo del diopside di neoformazione presente nella matrice. L'alto contenuto in ferro è invece in parte dovuto alla magnetite presente nella matrice. Il chimismo di questo campione non sembra in contrasto con l'ipotesi di una derivazione da una breccia, forse polimictica, con prevalenti clasti di roccia gabbrica.

In tutti i campioni il tenore in fosforo risulta abbastanza omogeneo, in accordo con la distribuzione di apatite neoformata nella matrice, indipendentemente dalla natura dei noduli, e suggerisce un notevole grado di diffusione e ridistribuzione di questo elemento.

#### Metodi di studio dei minerali

Il chimismo dei minerali è stato determinato mediante microsonda elettronica ARL SEMQ dell'Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Modena. La riduzione dei dati è stata eseguita con il metodo di BENCE-ALBEE (1968) e come standard sono stati utilizzati silicati ed ossidi naturali.

D	ин тппсти	ogici ai gri	inuii, aiopsiae	ea anjioon	
n	GRANATI		DIOPSIDE	TREMOLITE	PARGASITE
mp SS 3	SS 5	SS 15			
1.862 <u>+</u> 0.005	1.865 <u>+</u> 0.005	1.830+0.005	n <sub>a</sub> 1.667 <u>+</u> 0.001	1.623 <u>+</u> 0.001	1.660 <u>+</u> 0.001
3.77± 0.005	3.81± 0.005	3.76± 0.005	n, 1.674+0.001	1.625 <u>+</u> 0.001	1.666 <u>+</u> 0.001
12.00	12.00	11.92	n, 1.697 <u>+</u> 0.001	1.639+0.001	1.670 <u>+</u> 0.001
mp SS 20	SS 29	SS 34	2Vy 53° ± 2°	102° ± 2°	110° ± 2°
1.807±0.005	1.768 <u>+</u> 0.005	1.775±0.005	γ° 38° ± 2°	15° ± 2°	20° ± 2°
3.72 <u>+</u> 0.005	3.69 <u>+</u> 0.005	3.78± 0.005	D 3.27± 0.005	3.08± 0.005	3.16 <u>+</u> 0.005
11.88	11.97	11.73	a. 9.74	10.11	nd
			b. 8.92	17.97	nd
			c. 5.26	5.34	nd

## TABELLA 2 Dati mineralogici di granati, diopside ed anfiboli

Nelle tabelle 3-8 sono riportate alcune composizioni più rappresentative scelte tra le circa 350 analisi eseguite, mentre un numero maggiore di dati sono riportati sui diagrammi (figg. 9-13).

B 106°

1070

nđ

Su alcuni dei minerali in esame sono state eseguite determinazioni roentgenografiche, mediante il metodo delle polveri con camere di Gandolfi e Guinier, ed ottiche, mediante tavolino universale e liquidi ad indice noto di Cargille. Le determinazioni mineralogiche sono state eseguite su frazioni ottenute mediante separazione magnetica e liquidi pesanti. Analisi chimiche per via umida eseguite su alcuni di questi separati sono riportate sui diagrammi.

mi

n

D a,

car n

8.

## TABELLA 3

## Analisi chimiche rappresentative dei granati

					GRANA'	TΙ					
campione	SS	5A		SS 15			SS	20		SS 34A	2
Si02	36.00	35.90	36.70	36.00	36.47		36.81	37.05	37.67	37.90	38.00
TiOz	0.34	0.36	0.86	0.78	1.39		0.47	0.50	0.17	0.28	0.23
Al203	2.19	1.99	5.52	5.60	7.80		11.19	9.30	18.90	17.45	17.70
FeO tot	25.90	25.25	22.27	22.50	18.80		16.12	18.36	17.50	18.40	18.50
MnO	0.43	0.24	0.30	0.20	0.43		0.33	0.30	1.21	0.32	1.35
MgO	0.14	0.17	0.14	0.10	0.20		0.76	0.50	1.68	1.32	1.46
CaO	32.30	32.28	31.81	31.91	31.08		30.57	31.20	21.53	22.02	21.31
Na <sub>2</sub> 0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr203	1.50	1.01	1.54	1.63	2.60		1.71	1.65	0.38	1.57	1.24
Totale	99.40	97.20	99.14	98.78	98.77		97.96	98.86	39.10	39.86	99.85
Sim	5.907	6.010	5.976	5.896	5.922		5.928	5.353	5.928	5.964	5.977
Alur	0.093	0.000	0.024	0.104	0.078		0.072	0.041	0.072	0.036	0.023
Al	0.330	0.393	1.035	0.977	1.415		2.052	1.722	3.433	3.201	3.258
Ti .	0.042	0.045	0.105	0.096	0.169		0.057	0.060	0.020	0.033	0.034
Ferr	0.069	0.140	0.448	0.411	0.520		0.478	0.479	1.750	1.841	1.881
Fest	3.485	3.395	2.584	2.669	2.028		1.692	1.990	0.553	0.580	0.553
Mn	0.060	0.034	0.041	0.028	0.053		0.045	0.041	0.161	0.123	0.180
Mg	0.034	0.042	0.034	0.024	0.048		0.182	0.120	0.394	0.310	0.342
Ça	5.784	5.790	5.550	5.599	5.407		5.275	5.377	3.640	3.713	3.591
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.195	0.134	0.198	0.219	0.334		0.218	0.210	0.047	0.195	0.154
Pyr	0.6	0.7	0.6	0.4	0.8		3.0	2.0	6.6	5.2	5.7
Alm	1.1	2.3	7.4	6.8	8.6		8.0	7.9	29.4	30.8	31.3
Spes	1.0	0.6	0.7	0.4	1.0		0.7	0.7	2.7	2.0	3.0
Uv	4.9	3.3	4.9	5.4	8.3		5.5	5.2	1.2	4.9	3.8
Gr	3.4	7.2	20.1	18.5	26.7		38.9	50.1	45.7	41.8	41.5
Andr	89.0	85.9	66.3	68.5	54.6		43.9	34.1	14.4	15.3	14.7

## TABELLA 4

# Analisi chimiche rappresentative di granati e spinello cromifero

minerale		2 24		GRA	NATI				SI	PINELLI CI	ROMIFERI	
camprone	0.	ACG	1000	60423	S	5 8A			SS	3A	SS 8A	
Si02	36.09	36.17	37.47	eria 36.94	37.38	37.19	35.61	nucles	0.00	0.19	0.00	0.25
TiOg	0.00	0.00	0.19	0.34	0.22	0.29	0.30	0.34	0.00	0.09	0.05	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.54	1.61	7.83	6.72	6.26	4.65	2.23	2.48	0.82	0.56	0.37	0.22
FeO tot	17.53	16.93	19.73	18.65	18.56	18.46	20.05	19.00	62.77	76.48	80.17	81.58
MnO	1.29	1.13	0.57	0.62	0.47	0.45	0.37	0.48	0.99	0.82	0.56	0.30
MgO	0.03	0.00	0.43	0.39	0.34	0.30	0.06	0.07	2.35	0.57	0.39	0.76
CaO	31.33	32.09	32.74	31.94	31.99	31.26	31.45	31.73	0.03	0.00	0.30	0.05
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr203	11.28	11.45	1.69	3.29	5.06	6.46	6.90	8.51	24.25	15.38	11.05	8.40
Totale	99.09	99.38	100.65	98.89	100.28	99.06	96.97	98.80	91.21	94.09	92.89	91.61
SiTV	6.002	5.990	5.944	5.993	6.003	6.086	6.011	5.997	0.000	0.058	0.000	0.078
ALVT	0.000	0.010	0.056	0.007	0.000	0.000	0.000	0.003				
Al	0.301	0.306	1.408	1.278	1.185	0.897	0.444	0.482	0.301	0.202	0.135	0.081
Ti	0.000	0.000	0.023	0.041	0.026	0.036	0.038	0.042	0.000	0.021	0.012	0.012
Fezt	0.215	0.143	0.229	0.312	0.376	0.501	0.296	0.311	6.633	7.625	7,602	7.639
Fe <sup>3+</sup>	2.222	2,202	2.388	2.218	2.116	2.026	2.534	2.324	9,726	11.914	13,130	13.666
Mn	0.181	0.159	0.076	0.085	0.064	0.062	0.053	0.067	0.261	0.212	0.147	0.079
Mg	0.007	0.000	0.102	0.094	0.081	0.073	0.015	0.017	1.092	0.259	0.180	0.354
Ca	5.582	5.693	5.564	5.552	5.504	5.481	5.688	5.636	0.010	0.000	0.099	0.017
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	1.483	1.498	0.212	0.422	0.642	0.836	0.921	1.116	5.975	3.714	2.701	2.074
Pyr	0.1	0.0	1.7	1.6	1.3	1.2	0.2	0.3				
Alm	3.6	2.4	3.8	5.1	6.2	8.2	4.9	5.1				
Spes	3.0	2.6	1.3	1.4	1.0	1.0	0.0					
Uv	37.2	37.5	5.3	10.5	16.0	20.4	22.8	27 7				
Gr	0.4	2.3	27.4	25.4	22.1	18.6	7.5	7.0				
Andr	55.7	55.2	60.5	56.0	53.4	50.6	63.7	58.8				



Fig. 9. — Proporzioni molecolari dei granati.





### Granati

Dei diversi tipi di granato sono state determinate le proprietà mineralogiche e chimiche.

Nelle tabelle 3 e 4 sono riportate alcune analisi rappresentative; il ferro è stato ripartito calcolando la formula strutturale in base a 24 ossigeni ed assumendo la somma dei cationi uguale a 16. I risultati delle analisi chimiche sono in buon accordo con i dati mineralogici (tab. 2), confrontati con i diagrammi di WINCHELL (1958).

In funzione della composizione e natura della roccia i granati si differenziano in tre gruppi principali:

 I granati presenti nei noduli dei marmi in prossimità del contatto con

la roccia oficarbonata (SS 3A, SS 5A, SS 8A) si dispongono lungo il join andra-

dite-uvarovite costituendo una serie continua entro i valori estremi Andr 89 Uv 3 e Andr 55 Uv 38 (fig. 9). Il maggior contenuto in cromo è sempre riscontrato in granati con un nucleo di spinello cromifero ed in genere è tanto maggiore quanto è più elevato il rapporto in volume tra nucleo di spinello e granato includente.

Generalmente i granati uvarovitici presentano una netta zonatura con massimo contenuto in uvarovite nella parte interna, attorno al nucleo di spinello cromifero, e progressivo arricchimento in grossularia nella parte periferica, mentre il tenore in andradite presenta oscillazioni irregolari, pur mantenendosi elevato (fig. 10). Questo tipo di zonatura evidenzia l'originaria localizzazione del cromo nello spinello e la sua graduale diffusione nella struttura del granato durante la crescita di quest'ultimo.

— I granati sparsi nella matrice dei marmi (SS 15) e nei marmi con tessitura listata (SS 20) sono granditi con tenore in grossularia da 20 a 50%. Anche il contenuto in molecola piralspitica risulta leggermente più elevato rispetto a quello dei termini più andraditici e/o uvarovitici.

Il carattere andraditico del granato in questi noduli è funzione dell'elevato grado di ossidazione del ferro, verosimilmente ereditato dalla roccia primaria.

— I granati presenti nei noduli « eclogitici » (SS 34A) si differenziano nettamente da tutti i precedenti per il contenuto più elevato in almandino (fino ad oltre il 30 %). Si tratta di termini relativamente omogenei che rappresentano essenzialmente miscele di grossularia ed almandino con sensibili percentuali di andradite; il contenuto in piropo risulta apprezzabilmente più elevato che nei termini dei gruppi precedenti.

### Pirosseni

Alcune analisi rappresentative dei pirosseni di vari campioni sono riportate in tabella 5. La formula strutturale è stata calcolata sulla base di 6 ossigeni assumendo la somma dei cationi uguale a 4; è stato posto:  $Fe^{3+} = Na-Al^{v_1}$  (OKAY, 1978). Per il calcolo degli end-members è stato utilizzato il metodo di CAWTHORN e COLLERSON (1974).

Ad eccezione dei pirosseni dei noduli «eclogitici» i pirosseni appartenenti ai diversi litotipi hanno composizione diopsidica (fig. 11). I diopsidi presenti nei serpentinoscisti e nella roccia oficarbonata (ad es. SS 2) sono molto vicini al termine puro (Di  $\approx$  100). Composizioni simili si riscontrano ancora in alcuni livelli di marmo a noduli andraditici e/o uvarovitici (es. SS 5A), mentre i pirosseni dei restanti marmi presentano contenuto in diopside compreso tra 85 e 95 % circa. I dati mineralogici relativi a questi ultimi sono riportati in tabella 2.

I pirosseni nei noduli « eclogitici » (SS 34A) presentano carattere sodico: in base alla classificazione di ESSENE e FYFE (1967) cadono nel campo delle augiti sodiche fino ad egirin-augiti; quelli al nucleo di grossi noduli presentano un contenuto in Na mediamente più elevato di quelli alla periferia ed in particolare di quelli a diretto contatto col marmo includente. Anche singoli granuli localizzati alla periferia dei noduli possono presentare una marcata zonatura da egirin-augiti (2  $V_{\alpha} = 86^{\circ}$ ) nella parte interna al nodulo fino a termini diopsidici (2  $V_{\gamma} = 88^{\circ}$ ) a contatto con la matrice.

Inoltre i pirosseni sodici precinematici (analisi a in tabella 5) deformati da  $S_1$  ricristallizzano (fase 1 b) con composizioni tendenti verso termini a più basso contenuto in Na (analisi b in tabella 5).

I pirosseni dei noduli « eclogitici » presentano anche un contenuto in cromo sensibilmente più elevato degli altri pirosseni ( $Cr_2O_3$  mediamente compreso tra 0,5 e 1,0 %); il contenuto in cromo, che non è in diretta relazione con altri



Fig. 11. — Composizione dei pirosseni in termini di giadeite (ID), egirina (AEG), enstatite+ferrosilite+wollastonite+tschermakite (ALTRI). I campi sono quelli riportati da ESSENE e FYFE (1967).

parametri chimici del minerale, deriva verosimilmente dalla composizione del pirosseno primario.

#### Anfiboli

L'anfibolo tremolitico compare sia nella roccia oficarbonata che nei marmi, sia in coesistenza che di sostituzione su diopside. In tutti i casi si tratta di termini molto omogenei e praticamente puri (tabelle 2 e 6). La formula è stata calcolata sulla base anidra di 23 ossigeni, considerando tutto il ferro come FeO.

496

## TABELLA 5

## Analisi chimiche rappresentative dei pirosseni

						PI	ROSSENI								
campione	SS 2	SS 5A	SS	8A	SS	15	SS 20				SS	34Aa	а	b	b
Si02	54.88	55.40	55.29	53.76	54.00	54.33	53.81	53.52	53.94	53.49	52.20	50.46	51.91	54.33	54.51
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.54	0.46	0.38	0.00	0.00
Alg03	0.03	0.10	0.57	0.45	1.65	0.79	0.27	1.27	1.07	1.11	5.77	5.59	4.30	1.09	0.76
FeO tot.	0.52	1.29	3.62	4.25	6.02	2.89	3.60	8.98	12.59	8.95	3.14	3.38	6.27	3.39	3.39
MnO	0.07	0.11	0.09	0.07	0.10	0.00	0.12	0.13	0.18	0.21	0.13	0.13	0.24	0.08	0.05
MgO	18.49	17.59	17.04	15.82	13.85	16.00	15.62	12.55	10.37	12.45	14.21	15.90	13.68	14.93	15.73
CaO	25.31	25.38	22.68	22.95	22.21	24.28	23.57	19.31	14.94	20.11	20.06	20.15	19.61	23.03	23.65
Na20	0.02	0.13	0.94	1.12	1.57	0.82	0.82	3.27	5.59	3.01	2.27	1.78	2.54	1.31	1.09
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr203	0.06	0.08	0.47	0.37	0.28	0.10	0.27	0.66	0.78	0.55	1.02	0.65	0.58	0.13	0.07
Totale	99.38	100.08	100.70	98.79	99.68	99.21	98.08	99.69	99.54	99.88	99.34	98.50	99.51	98.29	99.25
Sim	1.992	2.005	1.993	1.982	1,986	1.990	2.000	1,966	1.981	1.966	1.897	1.850	1.896	2.011	1.996
Alur	0.001	0.000	0.007	0.018	0.014	0.010	0.000	0.034	0.019	0.034	0.103	0.150	0.104	0.000	0.004
AlVI	0.000	0.004	0.017	0.001	0.058	0.024	0.012	0.021	0.027	0.014	0.144	0.091	0.081	0.047	0.029
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.015	0.013	0.010	0.000	0.000
Fe2+	0.015	0.034	0.060	0.052	0.132	0.054	0.065	0.064	0.016	0.075	0.079	0.068	0.092	0.058	0.055
Fe <sup>3+</sup>	0.001	0.005	0.049	0.079	0.054	0.034	0.047	0.212	0.371	0.200	0.016	0.035	0.099	0.047	0.048
Mn	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.000	0.004	0.004	0.005	0.006	0.004	0.004	0.007	0.002	0.001
Mg	1.000	0.949	0.915	0.869	0.759	0.874	0.865	0.687	0.568	0.682	0.769	0.869	0.745	0.824	0.858
Ca	0.984	0.984	0.876	0.906	0.875	0.953	0.939	0.760	0.588	0.792	0.781	0.792	0.767	0.913	0.928
Na.	0.001	0.009	0.066	0.080	0.112	0.058	0.059	0.233	0.398	0.214	0.160	0.126	0.180	0.094	0.077
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.001	0.002	0.013	0.011	0.008	0.003	0.008	0.019	0.022	0.016	0.029	0.019	0.017	0.004	0.002
Jđ	0.0	0.4	1.7	0.1	5.8	2.4	1.2	2.1	2.7	1.4	14.4	9.1	8.1	4.7	2.9
Aeg	0.1	0.5	4.9	7.9	5.4	3.4	4.7	21.2	37.1	20.0	1.6	3.5	9.9	4.7	4.8
Altri	99.9	99.1	93.4	92.0	88.8	94.2	94.1	76.7	60.2	78.6	84.0	87.4	82.0	93.0	92.3

TABELLA 6

## Analisi chimiche rappresentative di anfiboli, olivina, clinohumite, epidoto

minerale	nerale ANFIBOLI				VINA	CLHUM	EPIDOTO		
campione	SS 2	SS	34A	SS 1	SS 2	SS 1	SS 20		
SiO2	57.39	42.05	41.87	41.44	42.51	38.56	37.16		
TiO2	0.00	0.28	0.30	0.00	0.00	1.06	0.04		
Al203	0.59	13.22	13.57	0.00	0.00	0.03	21.90		
FeO tot	0.89	14.07	14.33	6.15	5.16	5.74	13.32		
MnO	0.09	0.20	0.27	0.26	0.43	0.30	0.10		
MgO	25.00	12.85	12.12	52.17	51.56	52.28	0.05		
CaO	12.67	11.14	11.30	0.00	0.03	0.00	22.63		
Na <sub>2</sub> O	0.07	3.27	3.27	0.00	0.00	0.00	0.00		
K20	0.00	0.11	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00		
Cr203	0.08	1.77	1.33	0.07	0.07	0.10	1.76		
Totale	96.78	98.96	98.46	100.09	99.76	98.07	96.96		
Sim	7.874	6.189	6.198	0.998	1.020	4.109	2.972		
ALLY	0.095	1.811	1.802	0.000	0.000	0.000	0.028		
Alvi	0.000	0.482	0.565	0.000	0.000	0.004	2.036		
Ti .	0.000	0.031	0.033	0.000	0.000	0.085	0.002		
Fe <sup>2+</sup>	0.102	1.732	1.774	0.124	0.104	0.512	0.000		
Fe <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.891		
Mn	0.010	0.025	0.034	0.005	0.009	0.027	0.007		
Mg	5.112	2.819	2.674	1.873	1.844	8.304	0.006		
Ca	1.862	1.757	1.792	0.000	0.001	0.000	1.939		
Na	0.019	0.933	0.938	0.000	0.000	0.000	0.000		
K	0.000	0.021	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000		
Cr	0.009	0.206	0.156	0.001	0.001	0.008	0.111		
Mg/Mg+Fe	0.98	0.62	0.60						
100Pe /Per	IV						30.43		

Nei noduli « eclogitici », e più raramente nella relativa matrice, è invece presente e talvolta abbondante una orneblenda ad intensa colorazione verde-oliva. Si tratta, secondo la classificazione di LEAKE (1978) di un anfibolo calcico — (Na + Ca)<sub>B</sub> > 1,34 e Na<sub>B</sub> < 0,67 — e più precisamente di una pargasite ferrosa al limite con orneblende pargasitiche ferrose (tabelle 2 e 6). Raramente attorno all'orneblenda pargasitica si può osservare un orlo di Fe-attinoto.

La comparsa in alcuni campioni di tremolite e pargasite anche in domini molto ravvicinati sembra controllata esclusivamente da fattori chimici.

#### Olivina

Sono state analizzate (tabella 6) olivine presenti in serpentinoscisti (es. SS 1) ed in bande serpentinitiche e carbonatiche nella roccia oficarbonata (es. SS 2). Il ferro è stato considerato tutto come FeO ed il calcolo della formula chimica eseguito in base a 6 ossigeni.

Indipendentemente dal fatto di presentarsi con strutture pre o postcinematiche, l'olivina mostra contenuti in Fe<sup>2+</sup> attorno a 0,115-0,125 (media 0,120) nei serpentinoscisti e nei livelli serpentinitici della roccia oficarbonata ed attorno a 0,094-0,108 (media 0,101) nelle bande carbonatiche, corrispondenti rispettivamente a circa 6 % e 5 % di fayalite, in buon accordo con il valore dell'angolo degli assi ottici (2 V<sub>a</sub> variabile da 88° a 92° nell'olivina dei serpentinoscisti e 2 V<sub>y</sub> = 88° nelle bande carbonatiche). L'olivina di queste ultime mostra inoltre un valore in MnO (compreso tra 0,35 e 0,45 con media attorno a 0,42) apprezzabilmente superiore a quello dell'olivina dei serpentinoscisti (MnO compreso tra 0,22 e 0,33 con media attorno a 0,27).

#### Clinohumite

La clinohumite compare sia nei serpentinoscisti che nelle bande carbonatiche, sempre associata ad olivina, da cui si distingue per il pleocroismo sensibile ( $n_{\alpha}$  giallo dorato-giallo bruno,  $n_{\beta}$  e  $n_{\gamma}$  giallo molto chiaro) e per il 2 V<sub>{\gamma</sub> = 64°-76°. La composizione chimica (tabella 6) risulta molto omogenea in tutti i campioni analizzati indipendentemente dalla natura della roccia. La formula chimica è stata calcolata in base a 17,25 ossigeni assumendo tutto il ferro quale FeO.

#### Cloriti

Le cloriti analizzate nei vari litotipi (tabella 7) sono state riportate sul diagramma di Hey (1954) (fig. 12) che permette di trascurare lo stato di ossidazione del ferro. La formula chimica è stata calcolata in base a 28 ossigeni, assumendo tutto il ferro quale FeO.

Nei livelli serpentinoscistosi (es. SS 1) della roccia oficarbonata la clorite compare al nucleo di lamelle antigoritiche (fig. 5) ed ha una composizione di pennina fino a talco-clorite con apprezzabile contenuto in cromo. Composizione simile hanno le cloriti che compaiono nei livelli carbonatici della roccia oficarbonata.

## TABELLA 7

## Analisi chimiche rappresentative di cloriti, serpentino, fengiti, cloritoide

minerale	minerale			I		5	SERPENTI	NO	MICA	CLORITOIDE
campione	SS 1	SS 8	SS 21	SS 34	SS 42	SS 1	S	S 2	SS 42	SS 42
Si02	33.44	30.28	30.69	29.95	25.22	40.85	40.22	39.48	52.62	24.38
TiO,	0.00	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	0.18	0.03
Al,O.	13.50	16.76	18.50	16.98	21.27	2.10	0.08	0.07	23.00	40.08
FeO tot	2.98	5.40	6.70	9.32	31,95	2.89	4.45	3.60	1.30	24.66
MnO	0.00	0.09	0.06	0.11	0.25	0.10	0.31	0.20	0.00	0.64
MgO	35.15	29.98	28.90	28.00	11.13	38.00	38.11	39.14	3 70	2 17
CaO	0.06	0.26	0.11	0.11	0.12	0.04	0.16	0.17	0.05	0.04
Na,O	0.00	0.07	0.00	0.00	0.09	0.00	0.04	0.02	0.09	0.04
K,O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.90	0.00
Cr203	1,13	0.99	0.65	0.63	0.00	0.00	0.08	0.09	0.00	0.15
Totale	86.26	83.83	85.64	85.11	90.08	83.98	83.48	82.86	95.02	92.15
Si	6.368	6.013	5.978	5,974	5,356	1,977	1,983	1,946	7,120	2.028
AL	1.632	1.987	2.022	2.026	2.644	0.023	0.005	0.004	0.880	0.000
ALVI	1.397	1.935	2,225	1.964	2.679	0.097	0.000	0.000	2,788	3 929
Tí	0.000	0.000	0.004	0.000	0.008	0.000	0.001	0.000	0.018	0.002
Fe <sup>2+</sup>	0.475	0.896	1.091	1.554	5.674	0.117	0.157	0.045	0.487	1.715
Fe <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.027	0.103	0.000	0.000
Mn	0.000	0.015	0.010	0.019	0.045	0.004	0.013	0.012	0.010	0.045
Mg	9.977	8.874	8.394	8.322	3.523	2.742	2.800	2.875	0.764	0.264
Ca	0.012	0.055	0.023	0.023	0.027	0.002	0.008	0.009	0.007	0.003
Na	0.000	0.027	0.000	0.000	0.037	0.000	0.004	0.002	0.024	0.006
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1,881	0.000
Cr	0.170	0.155	0.100	0.099	0.000	0.000	0.003	0.003	0.000	0.010
Fe/Fe+Mg	0.045	0.092	0.115	0.157	0.617					
C 1912									0.154	

Nei marmi a noduli uvarovitici e/o andraditici (es. SS 5 e SS 8) si osserva una transizione continua tra termini di pennina e clinocloro; il contenuto in ferro totale risulta generalmente piuttosto basso e tende a diminuire con l'aumento del silicio. Il tenore in cromo risulta abbastanza variabile ed aumenta nelle cloriti coesistenti con granato uvarovitico.

Nei marmi a tessitura listata (es. SS 21) le cloriti cadono essenzialmente nel campo del clinocloro.

Nel marmo a noduli « eclogitici » (es. SS 34) la clorite risulta un clinocloro a basso contenuto in silicio all'interno dei noduli e passa gradualmente a pennina nella matrice. Il tenore in ferro totale sembra risultare costante.

Nei livelli di calcescisto a contatto dei marmi (es. SS 42) la clorite risulta invece una ripidolite.



Fig. 12. — Classificazione delle cloriti (HEY, 1954).

#### Serpentino

Durante le fasi 1a, 1b, 2 e contemporaneamente alla deformazione  $d_3$  si osserva lo sviluppo di successive generazioni di serpentino che risulta costantemente antigorite; la determinazione del politipo è stata eseguita mediante diffrattogramma di polveri (WITTAKER e ZUSSMAN, 1956). Le analisi eseguite su indi-



Fig. 13. — Proiezione di analisi di serpentino sui diagrammi MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> e MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. –  $\mathbf{\Psi}$ : antigorite sviluppatasi durante le fasi 1, 2 e 3;  $\Box$ : minerale di serpentino sviluppatosi durante l'ultima fase di serpentinizzazione.

vidui di antigorite appartenenti alle diverse generazioni non mostrano variazioni sistematiche. Alcune analisi più rappresentative sono riportate in tabella 7; la formula chimica è stata calcolata sulla base di 7 ossigeni ed il ferro è stato ripartito stechiometricamente assumendo la somma dei cationi uguale a 5.

In accordo con i dati di WITTAKER e WICKS (1970), le antigoriti presentano

(fig. 13) maggiore contenuto in SiO<sub>2</sub> e minore in MgO rispetto alla composizione ideale: la maggior sostituzione di cationi trivalenti avviene tendenzialmente nei siti ottaedrici piuttosto che in quelli tetraedrici; di questi è l'alluminio piuttosto che Fe<sup>3+</sup> a bilanciare le cariche dei cationi che sostituisce.

In condizioni postcinematiche rispetto alla fase  $d_3$  relitti di forsterite, risparmiati dalle fasi di serpentinizzazione precedenti, possono subire una parziale sostituzione centripeta da parte di un serpentino caratterizzato da colorazione bluastra e da struttura di aggregato molto fine. L'esigua quantità di questo politipo non ha permesso precise determinazioni roentgenografiche. I caratteri chimici risultano significativamente differenti rispetto a quelli delle antigoriti appartenenti alle fasi precedenti.

Infatti esso presenta un tenore relativamente più basso in SiO<sub>2</sub> e MgO rispetto alla composizione teorica del serpentino e contenuto in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensibilmente inferiore a quello dell'antigorite, mentre il ferro totale risulta tendenzialmente più elevato. La sostituzione elevata di silicio nei siti tetraedrici può essere caratteristica della lizardite ed i siti ottaedrici potrebbero essere occupati da ferro piuttosto che da alluminio come sostituenti di magnesio.

La cristallizzazione di lizardite è in accordo con la graduale diminuzione delle temperature che, sulla base dei dati di Evans et al. (1976), risulterebbero in questa fase non superiori a 300° C.

#### Spinello cromifero

Al nucleo dei granati uvarovitici è presente uno spinello ad elevato tenore in cromo (tabella 4). La formula chimica è stata calcolata in base a 32 ossigeni ed il ferro è stato ripartito assumendo la somma dei cationi uguale a 24.

I granuli, otticamente omogenei anche ai massimi ingrandimenti, si distinguono dalla magnetite, con cui vengono talvolta a contatto, per la colorazione leggermente giallo-verde in luce riflessa.

L'esame in microsonda mostra una sensibile zonatura con diminuzione del Cr dal centro alla periferia; sono state osservate variazioni da valori massimi attorno al 25 % fino a circa 8 % in  $Cr_2O_3$ . Esiste un certo grado di correlazione diretta tra incremento in Cr e contenuto in Mg ed Al.

Il tenore elevato in Cr dello spinello, assieme ai valori molto bassi di Al e Mg, sono in accordo con i dati di Evans e Frost (1974) che indicano una completa miscibilità sulla congiungente cromite-magnetite già a temperature di circa 500° C, mentre per queste temperature risulta molto bassa la solubilità di Al-spinello.

I caratteri petrografici suggeriscono la derivazione dello spinello cromifero e della relativa corona di granato uvarovitico dalla trasformazione di spinelli cromiferi originari di rocce peridotitiche. La riequilibratura metamorfica avrebbe portato ad un allontanamento quasi completo di Al e Mg dallo spinello, solo in parte fissati nel granato uvarovitico, mentre il Cr si sarebbe ripartito tra le due fasi. È interessante osservare come il valore di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decresce in maniera continua dal nucleo di spinello alla periferia della corona di granato e che al contatto tra

spinello e granato il coefficiente di ripartizione del Cr tra le due fasi è molto vicino ad 1.

## Carbonati

Nel marmo e nella roccia oficarbonata si osserva la coesistenza di calcite e dolomite in quantità generalmente subordinata. Nella tabella 8 vengono riportate alcune analisi rappresentative dei due carbonati. La formula chimica è stata calcolata in base a 3 ossigeni; la  $CO_2$  è stata calcolata per differenza a 100.

Sulla base dei dati sperimentali di GRAF e GOLDSMITH (1965) e di GOLDSMITH e NEWTON (1969) sulla miscibilità di MgCO<sub>3</sub> in calcite, RICE (1977) ha calcolato le temperature di equilibrio di calcite coesistente con dolomite mediante la formula:

$$log_{10} X_{MgCO_a}^{Calcite} = -\frac{1690}{T^o K} + 0,795.$$

Tale formula è stata applicata a carbonati coesistenti che, sulla base dei rapporti strutturali e tessiturali, hanno raggiunto le condizioni di equilibratura durante

## TABELLA 8

### Analisi chimiche rappresentative dei carbonati

minerale		(	CALCITE	5	DOLOMITE					
campione	SS 2	SS	34	SS 15	SS 5	S	5 8	SS 34	SS 15	
FeO MnO MgO CaO CO <sub>2</sub>	0.19 0.10 1.09 51.70 46.92	0.34 0.00 0.60 59.42 39.64	0.40 0.09 1.20 58.00 40.31	0.40 0.06 1.31 58.00 40.23	0.08 0.11 1.12 57.13 41.56	1.69 0.17 20.43 29.72 47.99	1.53 0.18 19.88 28.52 49.89	3.10 0.33 21.00 30.48 45.09	3.45 0.43 18.77 29.41 47.94	
Fe Mn Mg Ca C	0.002 0.001 0.026 0.896 1.036	0.005 0.000 0.016 1.103 0.938	0.006 0.002 0.031 1.068 0.946	0.006 0.001 0.034 1.069 0.945	0.001 0.001 0.028 1.040 0.964	0.022 0.002 0.469 0.490 1.008	0.019 0.002 0.449 0.469 1.033	0.041 0.004 0.494 0.516 0.972	0.045 0.006 0.433 0.488 1.014	
ToC	437	379	460	472	448					

le fasi 1 a e 1 b. Le temperature corrispondenti oscillano tra  $430^{\circ}$  e  $470^{\circ}$  C circa con una massima concentrazione attorno a  $470^{\circ}$  C; i valori attorno a  $430^{\circ}$  C sono presumibilmente da attribuire a parziale riequilibratura con essoluzione retrograda di dolomite in calcite. Nel caso di carbonati con strutture postcinematiche rispetto a  $d_2$  sono stati ottenuti valori oscillanti tra  $350^{\circ}$  e  $400^{\circ}$  C con una massima frequenza attorno a  $380^{\circ}$  C; tale valore è in buon accordo con le temperature corrispondenti alla fase a Scisti Verdi.

502

### Discussione e considerazioni conclusive

### A) Origine e significato

Le seguenti osservazioni sembrano confermare che la roccia di partenza, da cui sarebbero derivate la roccia oficarbonata ed il marmo, vada ricercata in brecce serpentinitiche e poligeniche a cemento carbonatico, equivalenti, dal punto di vista litologico e stratigrafico, delle brecce ofiolitiche giurassiche dell'Appennino Settentrionale:

- Benchè gli affioramenti abbiano sempre estensione molto ridotta e discontinua, rocce oficarbonate sono relativamente diffuse nel Massiccio di Voltri al contatto tra calcescisti e serpentinoscisti. I caratteri petrografici e meso-microstrutturali indicano che questi rapporti di interposizione sono precedenti alle fasi metamorfiche eoalpine.
- II) Il chimismo del marmo e della roccia oficarbonata permettono di escluderne la derivazione da paleobrecce di natura tettonica tra calcescisto e roccia ultrafemica. Un processo di diffusione di carbonato di calcio in fratture nella roccia serpentinitica potrebbe forse spiegare la composizione della roccia oficarbonata ma non le caratteristiche chimiche del marmo. L'ipotesi di un contatto di tipo rodingitico tra serpentinoscisti e calcescisti non sembra trovare alcun possibile riscontro nei caratteri petrografici e chimici.
- III) La roccia oficarbonata ed i diversi tipi litologici del marmo trovano una completa corrispondenza composizionale con alcuni termini presenti tra le brecce ofiolitiche dell'Appennino; in particolare i livelli di marmo a granato andraditico ed uvarovitico mostrano notevoli analogie composizionali e tessiturali con marmi ad ematite ed andradite e contenenti relitti di pirosseno e di spinello cromifero che sono originati da azioni idrotermali in ambiente oceanico su brecce serpentinitiche (CORTESOGNO et al., 1979).
- IV) Tessiture e microstrutture di brecce ad elementi doleritici conservate in metabasiti associate ai calcescisti avvalorano l'ipotesi della presenza di brecce ofiolitiche nel Massiccio di Voltri.

Questa interpretazione genetica risulta di notevole significato geologico: infatti essa fornisce un ulteriore elemento di analogia tra le ofioliti delle falde Liguridi e quelle del Massiccio di Voltri; ne deriva inoltre la possibilità di collegare strutturalmente unità serpentinoscistose ed unità calcescistose.

B) Caratteri paragenetici e condizioni termodinamiche dell'evento metamorfico principale

La variabilità delle associazioni paragenetiche osservate nella roccia oficarbonata va considerata principalmente in termini di variazione di  $X_{CO_2}$  a P e T costanti. A condizioni di  $X_{CO_2}$  in aumento corrisponde una variazione continua delle paragenesi che può essere espressa da una successione del tipo:

A + Di + Fo + Cc, A + Di + Cc + Do, A + Di + Tr + Cc + Do, A + Tr + Cc + Do,Tr + Tc + Cc + Do.

Le variazioni paragenetiche osservate nel marmo assumono analogo significato.

Specie in campioni a tessitura finemente listata si possono osservare bande a differente composizione paragenetica che si succedono anche nell'ambito di pochi centimetri; ne deriva che la composizione dei fluidi durante questa fase di ricristallizzazione doveva variare sensibilmente su domini molto piccoli. Un controllo della composizione dei fluidi da parte del solido alla scala del centimetro in rocce oficarbonate è già stata messa in evidenza da TROMMSDORFF ed EVANS (1977).

Le variazioni di composizione nei pirosseni sodici e nei granati dei noduli « eclogitici » nel marmo dimostrano che questi noduli costituiscono, rispetto alla roccia incassante, sistemi soltanto parzialmente riequilibrati. La graduale riequilibratura chimica che si osserva tra noduli e matrice porta ad una progressiva convergenza tra noduli e bande a silicati.

Le condizioni termodinamiche vigenti durante la fase metamorfica eoalpina (fasi 1 a e 1 b) possono essere valutate sulla base dei dati paragenetici e geotermobarometrici:

- Nei calcescisti a contatto col marmo il contenuto in Si<sup>4+</sup> delle miche fengitiche (tabella 7), sulla base dei dati di VELDE (1967) indica condizioni bariche almeno superiori ad 8 Kbs.
- II) In base alla solubilità di MgCO<sub>3</sub> nella calcite in equilibrio con dolomite è possibile una valutazione della T relativamente precisa e poco influenzata dalla pressione (Goldsmith e Newton, 1969) che per la fase 1 fornisce valori attorno a 470° C circa.
- III) L'associazione antigorite + olivina + diopside, riscontrata nei serpentinoscisti e nei livelli serpentinoscistosi della roccia oficarbonata, risulta stabile, a pressioni elevate, per temperature comprese tra circa 450° e 550° C (Evans e TROMMSDORFF, 1970; OTERDOOM, 1978). Anche le associazioni paragenetiche osservate nella roccia oficarbonata e nel marmo risultano stabili per valori delle temperature di questo ordine (METZ e TROMMSDORFF, 1968; TROMMSDORFF e Evans, 1977; RICE, 1977).

In particolare la coesistenza di A + Di + Tr + Cc + Do corrisponde ad un equilibrio monovariante che può essere espresso dalla reazione: A + Di + Do  $\Rightarrow$  A + Tr + Cc; ponendo la pressione a 10 Kbs ed estrapolando sulla base dei valori calcolati per 500, 2000, 3000 bars da TROMMSDORFF ed EVANS (1977 a e b), il relativo punto isobaro invariante verrebbe localizzato approssimativamente a  $T \ge 450^{\circ}$  C e X<sub>CO2</sub>  $\ge$  0,01. Pur considerando le riserve espresse dai suddetti autori sul grado di precisione con cui possono essere calcolati i valori corrispondenti a tale equilibrio, essi risultano in buon accordo con tutti i dati considerati.

- IV) Sulla base dei dati di TROMMSDORFF ed EVANS (opere citate) il valore di  $X_{CO_3}$  dovrebbe oscillare, per i vari punti della roccia oficarbonata, attorno a 0,01 con massimi attorno a 0,03.
- V) Il coefficiente di distribuzione  $K_{\rm D} = \frac{({\rm Fe}^{2+}/{\rm Mg}) {\rm gr}}{({\rm Fe}^{2+}/{\rm Mg}) {\rm cpx}}$  per le diverse coppie

di granati e clinopirosseni coesistenti presenta, sia nel caso di pirosseni sodici che diopsidici, una dispersione dei valori piuttosto ampia (tra 40 e 200) con valore medio attorno a 50, leggermente superiore al  $K_D = 30$  calcolato per le rocce eclogitiche del Massiccio di Voltri (ERNST, 1976).

L'applicazione del  $K_D$  come geotermometro suggerita da RAHEIM e GREEN (1975) porterebbe per pressioni di circa 10 Kbs a temperature inferiori a 400 °C; la stessa variabilità del tenore in Fe<sup>2+</sup> di pirosseni e granati, che sembra andar oltre la pur importante possibilità di errore del calcolo, può tuttavia suggerire che almeno in questi sistemi naturali il metodo non consenta una notevole precisione.

Di un certo interesse risulta, nelle diverse associazioni paragenetiche, il comportamento del cromo: nel marmo il cromo dell'originario spinello si distribuisce tra lo spinello neoformato e la relativa corona di granato. La marcata zonatura dello spinello cromifero e del granato indica una scarsa diffusione all'interno stesso di questi minerali; solo una piccola percentuale di cromo si distribuisce in cloriti coesistenti.

Negli scisti serpentinitici la magnetite pseudomorfica su spinello presenta contenuti in cromo relativamente bassi e tale elemento risulta molto disperso con concentrazioni apprezzabili soltanto nella pennina.

Nei noduli « eclogitici » il cromo mantiene nel pirosseno sodico valori analoghi a quelli osservabili in pirosseni primari di rocce gabbriche, contrastando in maniera evidente col basso tenore in cromo presente nei pirosseni neoformati dalla matrice.

Ringraziamenti. — Gli autori ringraziano M. GALLI (Genova) per la lettura critica del manoscritto. Il contributo finanziario del C.N.R. ha permesso l'uso delle apparecchiature del Laboratorio di Analisi in Microsonda che è stato istituito presso l'Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Modena affinchè vi possano accedere ricercatori di discipline afferenti al Comitato 05.

#### BIBLIOGRAFIA

BENCE A. E., ALBEE A. L. (1968) - Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. J. Geol., 76, 382-403.

CAWTHORN R.G., COLLERSON K.D. (1974) - The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from electon microprobe analyses. Am. Min., 59, 1203-1208.

- CHIESA S., CORTESOGNO L., FORCELLA F., GALLI M., MESSIGA B., PASQUARÉ G., PEDEMONTE G.M., PICCARDO G. B., ROSSI P. M. (1975) - Assetto strutturale ed interpretazione geodinamica del Gruppo di Voltri. Boll. Soc. Geol. It., 94, 555-581.
- CHIESA S., CORTESOGNO L., FORCELLA F. (1977) Caratteri e distribuzione del metamorfismo alpino nel Gruppo di Voltri e zone limitrofe della Liguria occidentale con particolare riferimento al metamorfismo di alta pressione. Rend. S.I.M.P., 33, 15-33.
- CIMMINO F., MESSIGA B., PICCARDO G.B., ZEDA O. (1979) Titanian clinohumite-bearing assemblages within antigoritic serpentinites of the Voltri Massif (Western Liguria): inferences on the geodinamic evolution of Piemontese ultramafic section. Ofioliti, 4, II, 97-120.
- CORTESOGNO L. (1980) Segnalazione preliminare di oficarbonatiti a metamorfismo alpino polifasico al contatto tra serpentinoscisti e calcescisti nel Massiccio di Voltri. Ofioliti, 5, I, 19-26.
- CORTESOGNO L., GALLI M., MESSIGA B., PEDEMONTE G. M., PICCARDO G. B. (1975) Nota preliminare alla petrografia delle rocce eclogitiche del Gruppo di Voltri (Liguria occidentale). Ann. Mus. Civ. St. Nat., Genova, 80, 325-343.
- CORTESOGNO' L., ERNST W. G., GALLI M., MESSIGA B., PEDEMONTE G. M., PICCARDO G. B. (1977) Chemical petrology of eclogitic lenses in serpentinite, Gruppo di Voltri, Ligurian Alps. J. Geol., 85, 255-277.
- CORTESOGNO L., GALBIATI B., PRINCIPI G., VENTURELLI G. (1978) Le brecce ofiolitiche della Liguria orientale: nuovi dati e discussione sui modelli paleogeografici. Ofioliti, 3, II-III, 99-160.
- CORTESOGNO L., GALBIATI B., PRINCIPI G. (1979) Le brecce serpentinitiche giurassiche della Liguria orientale. Symposium on tectonic inclusions and associated rocks in serpentinites, Geneve, Svizzera.
- CORTESOGNO L., GRANDJACQUET C., HACCARD D. (1979) Contribution à l'étude de la liason Alpes-Apennins; évolution tectono-métamorphique des principaux ensembles ophiolitiques de Ligurie (Apennin du nord). Ofioliti, 4, II, 157-172.
- ERNST W.G. (1976) Mineral chemistry of eclogites and related rocks from the Voltri Group, Western Liguria, Italy. Schweiz. Min. Petr. Mitt., 56, 293-343.
- ESSENE E. J., FYFE W.S. (1967) Omphacite in California metamorphic rocks. Contr. Min. Petrol., 15, 1-23.
- EVANS B. W., TROMMSDORFF V. (1970) Regional metamorphism of ultramafic rocks in the Central Alps: Parageneses in the system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Schweiz. Min. Petr. Mitt., 50, 481-492.
- EVANS B. W., FROST B. R. (1974) Chrome-spinel in progressive metamorphism- a preliminary analysis. Geochim. Cosmochim. Acta, 89, 959-972.
- EVANS B. W., JOHANNES W., OTERDOOM H., TROMMSDORFF V. (1976) Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem. Schweiz. Min. Petr. Mitt., 56, 79-93.
- GOLDSMITH J. R., NEWTON R. C. (1969) P-T-X relations in the system CaCO<sub>F</sub>MgCO<sub>5</sub> at high temperatures and pressures. Am. J. Sci., 267, ser. A, 160-190.
- GRAF D.L., GOLDSMITH J.R. (1965) Dolomite-magnesian calcite relations at elevated temperatures and CO<sub>2</sub> pressures. Geochim. Cosmochim. Acta, 7, 109-128.
- HEY M.H. (1954) A new review of the chlorites. Min. Mag., 30, 277-292.
- LEAKE B.E. (1978) Nomenclature of amphiboles. Can. Min., 16, 501-520.
- MESSIGA B., PICCARDO G. B., MAZZUCOTELLI A. (1977) Le prasiniti del Gruppo di Voltri: le caratteristiche petrografiche e chimiche. Rend. S.I.M.P., 33, 549-581.
- METZ P., TROMMSDORFF V. (1968) On phase equilibria in metamorphosed siliceous dolomites. Contr. Min. Petrol., 18, 305-309.
- MOTTANA A., BOCCHIO R. (1975) Superferric eclogites of the Voltri Group (Pennidic belt, Apennines). Contr. Min. Petrol., 49, 201-210.
- OKAY A. I. (1978) Sodic pyroxenes from metabasites in the Eastern Mediterranean. Contr. Min. Petrol., 68, 7-11.
- OTERDOOM W.H. (1978) Tremolite- and Diopside-bearing Serpentine Assemblages in the CaO-MgO-SiOr-H+O Multisystem. Schweiz. Min. Petr. Mitt., 58, 127-138.

RAHEIM A., GREEN D. H. (1974) - Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficient for coexisting garnet and clinopyroxene. Contr. Min. Petrol., 48, 179-203.

RAHEIM A., GREEN D.H. (1975) - P, T paths of natural eclogites during metamorphism. A record of subduction. Lithos, 8, 317-328.

RICE J. M. (1977) - Contact metamorphism of impure dolomitic limestone in the Boulder aureole, Montana. Contr. Min. Petrol., 59, 237-259.

RYBURN R. J., RAHEIM A., GREEN D. H. (1976) - Determination of the P, T paths of natural eclogites during metamorphism, a record of subduction - A correction. Lithos, 9, 161-164.

SKIPPEN G. B. (1974) - An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble. Am. J. Sci., 274, 487-509.

SKIPPEN G., TROMMSDORFF V. (1975) - Invariant phase relations among minerals on T-X<sub>11044</sub> sections. Am. J. Sci., 275, 561-572.

TROMMSDORFF V., EVANS B. W. (1974) - Alpine metamorphism of peridotitic rocks. Schweiz. Min. Petr. Mitt., 54, 333-354.

TROMMSDORFF V., EVANS B. W. (1977) - Antigorite-ophicarbonates: phase relations in a portion of the system CaO-MgO-SiO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>4</sub>. Contr. Min. Petrol., 60, 39-56.

TROMMSDORFF V., EVANS B. W. (1977) - Antigorite-ophicarbonates: contact metamorphism in Val Malenco, Italy. Contr. Min. Petrol., 62, 301-312.

VELDE B. (1967) - Si<sup>++</sup> content of natural phengites. Contr. Min. Petrol., 14, 250-258. WINCHELL H. (1958) - The composition and physical properties of garnets. Am. Min., 43, 595.

WITTAKER E.J.W., ZUSSMAN J. (1956) - The characterization of serpentine minerals by X-ray diffractions. Min. Mag., 31, 107-126.

WITTAKER E.J.W., WICKS F.J. (1970) - Chemical differences among the serpentine « polymorphs » - a discussion. Am. Min., 55, 1025-1047.