

PIERUCCINI R.: Ricerche geochimiche su minerali di manganese di Murlo (Toscana). - Contributo allo studio degli arricchimenti epigenetici di manganese.

E' ben noto che i minerali utili del manganese sono principalmente quelli di origine sedimentaria e che di regola sono associati a rocce silicee: l'arricchimento fu attribuito ad una deposizione contemporanea con i diaspri (processi singenetici).

In occasione di un precedente studio si è potuto illustrare a grandi tratti il ciclo geochimico del manganese: l'origine degli arricchimenti manganesiferi è conseguenza di fenomeni epigenetici, intervenuti dopo l'emersione della serie sedimentaria.

Il manganese, cristallochimicamente congiunto del ferro e del magnesio, non può dare origine ad accumuli localizzati in rocce ignee, entro le quali tende anzi a disperdersi. Nel corso delle trasformazioni sedimentarie si arricchisce relativamente negli ossidati, durante la deposizione di questi sedimenti, analoghi ai fanghi rossi di mare profondo. Nel caso particolare della serie sedimentaria dell'Appennino, si arricchisce relativamente entro la scaglia rossa eocenica - sedimento ossidato che litologicamente convenni di chiamare *scheggia rossa* - dove presenta una concentrazione media di circa l'1% di MnO : entro questo sedimento si osservano poi, evidentemente in via di dissoluzione, degli straterelli rodocroisitici con spessore di 3-15 cm, contenenti 60-80% di carbonato manganoso.

Dopo l'emersione della serie sedimentaria le acque superficiali iniziano una diffusione gravitativa entro la scheggia ed ossidano il manganese a biossido idrato. Questo forma il colloide negativo che, assumendo ioni calcio, inverte il suo segno: ciò si verifica per l'aumento della concentrazione degli ioni calcio e per un corrispondente abbassamento del valore del pH.

Quando le micelle colloidali positive del manganese debbono attraversare il livello sottostante dei diaspri, costituiti da silice opalina relativamente solubile in acque bicarbonato-calciche, vale a dire un ambiente con alta concentrazione di sol colloidale siliceo negativo, si ha la precipitazione di un gel silico-manganesifero quale conseguenza di una neutralizzazione di colloidi di segno opposto. I processi diagenetici determinano poi un più facile allontanamento dalla silice: si ha una vera e propria sostituzione graduale, simulante un processo singenetico.

I due campioni esaminati sono da riferire a stadi preliminari della sostituzione della silice da parte di manganese: il primo è praticamente un materiale amorfo, mentre con i raggi X, a conferma di quanto farebbero prevedere le analisi chimiche, ci si attenderebbe della rodocroisite (25%) e dell'hausmannite (17%).

Nel secondo esemplare, ove si prevederebbe attorno al 50% di braunite, le indagini con i raggi X permettono di riscontrare solo dell'hausmannite: per i due campioni non si riescono ad apprezzare le diffrazioni del quarzo sebbene chimicamente si determini attorno al 30% di silice.

Due sezioni sottili esaminate, forniscono le prove di processi locali di demineralizzazione, determinata da Fe^{++} giacchè localmente risulta arricchito dell'idrossido ferrico che, è assai chiaro, tende ad allontanarsi attraverso forme colloidali.

La presenza di notevoli quantità di MnO (oltre il 30% in ambedue i campioni) è da attribuire all'azione riducente del ferro ferroso, che in media è contenuto nella *scheggia* in quantità dell'ordine del 2-3%: la scheggia fa parte della paragenesi litologica degli arricchimenti manganesiferi.