

LEONARDO LEONI, PAOLO ORLANDI (*)

IL GRANATO DI M.TE ARSICCIO (ALPI APUANE)

RIASSUNTO. — Vengono riportate le caratteristiche chimiche e mineralogiche del granato rinvenuto nella mineralizzazione di M. Arsiccio (Alpi Apuane). Tale granato è riferibile ad una spessartina quasi pura di formula $(\text{Mn}_{2,52}, \text{Ca}_{0,39}, \text{Fe}_{0,09}) (\text{Al}_{1,74}, \text{Fe}_{0,26}) (\text{SiO}_4)_3$.

La particolare giacitura e paragenesi di questo granato sembrano suggerire che la formazione sia avvenuta durante il metamorfismo che ha caratterizzato la messa in posto del parautoctono della zona di Massa; condizioni chimico-fisiche particolari come la presenza di ossidi di manganese nel sedimento originario ed una fugacità di ossigeno corrispondente all'equilibrio ematite-magnetite ne avrebbero favorito la formazione.

ABSTRACT. — Physical parameters and chemical composition of the garnet occurred in the M. Arsiccio area (Alpi Apuane, Italy) are reported. The examined garnet is substantially a Spessartine whose chemical composition is $(\text{Mn}_{2,52}, \text{Ca}_{0,39}, \text{Fe}_{0,09}) (\text{Al}_{1,74}, \text{Fe}_{0,26}) (\text{SiO}_4)_3$.

The genesis of this garnet is due to the metamorphic grade of the host rocks and to peculiar chemical-physical condition as the presence in the original sediments of manganese oxide and an oxygen fugacity during the metamorphism corresponding to hematite-magnetite equilibrium.

Introduzione

Il Pelloux (1922) segnalò per la prima volta la presenza di un granato nella mineralizzazione a pirite e baritina di M.te Arsiccio (Alpi Apuane). Tale minerale, secondo la descrizione che ne dà questo autore, si rinviene incluso in noduli di calcare rosato, sia al letto che al tetto del giacimento associato ad ossidi di ferro e clorite.

Un esame della situazione geologica del giacimento mette in evidenza che detta mineralizzazione corre parallelamente al contatto tra i calcari cavernosi al tetto e gli scisti metamorfici del trias a letto, quest'ultimi riferibili secondo i più recenti rilevamenti geologici a lembi parautoctoni della zona di Massa (Baldacci e al, 1967). Il granato è presente solo nelle salbande al tetto del giacimento in associazione con magnetite, ematite e clorite. L'intera mineralizzazione interessa un livello calcareo brecciato e metamorfosato di colore rosa, appartenente in origine alla copertura calcarea degli scisti parautoctoni (Carmignani, comunicazione personale), men-

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia, Università di Pisa.

Centro di Minerogenesi, Petrogenesi e Tettogenesi dell'Appennino Settentrionale.

tre nessun accenno di mineralizzazione è presente nei calcari cavernosi sovrastanti. Di questo minerale, che rappresenta l'unico ritrovamento in tutta la zona delle Alpi Apuane vengono riportate le caratteristiche chimiche e mineralogiche e viene fornita un'interpretazione della sua genesi.

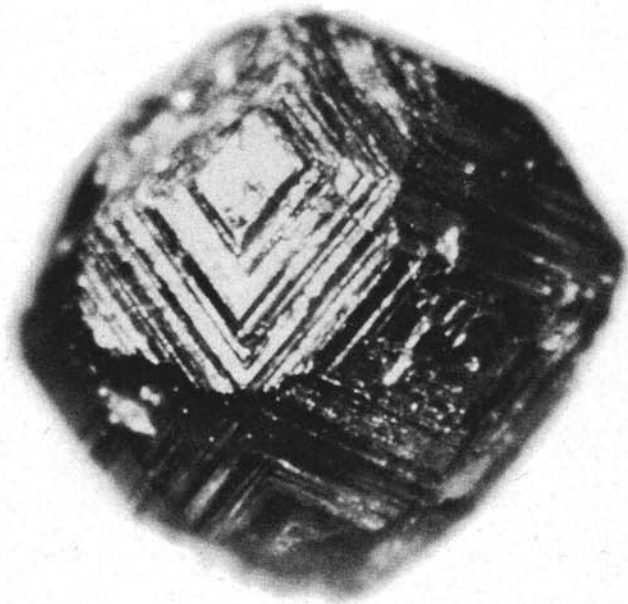


Fig. 1. — Aspetto morfologico del granato di M.te Arsiccio (70x).

Descrizione del minerale

Il granato del M.te Arsiccio si presenta in piccoli cristalli le cui dimensioni massime non raggiungono mai i 3-4 mm; l'abito è caratterizzato dalla presenza delle forme $\{110\}$ e $\{211\}$. Una delle caratteristiche morfologiche più salienti di questo minerale è rappresentata dal fatto che le sue facce anzichè essere costituite da un unico piano di accrescimento, sono formate da numerosi e sottili piani di accrescimento sovrapposti, di dimensioni sempre più piccole mano mano che ci si sposta verso il centro delle facce (fig. 1); si potrebbe descrivere tale caratteristica morfologica come l'inverso di una struttura a tramoggia. Questa caratteristica è riscontrabile in tutti i cristalli esaminati ed è presente sia sulle facce dell'icositetraedro che su quelle del rombododecaedro.

Caratteristiche mineralogiche

Del granato in esame sono state determinate alcune caratteristiche mineralogiche quali lato della cella, indice di rifrazione e peso specifico. Il lato della cella

è stato determinato utilizzando i valori delle distanze reticolari ricavate da uno spettro di polvere a raggi X ottenuti con un diffrattometro ed estrapolando i valori di a_0 a $2\theta = 180^\circ$.

Il valore di a_0 è risultato di $11,643 \text{ \AA} \pm 0,002$.

La determinazione dell'indice di rifrazione è stata eseguita con il metodo della deviazione minima in quanto, nonostante la scabrosità superficiale delle facce, i cristalli sono internamente molto limpidi; le due superfici piane del prisma utili per questa determinazione sono state ottenute artificialmente mediante un'accurata ed opportuna levigatura.

Il valore di tale indice è risultato di 1,809. Il peso specifico determinato con il metodo picnometrico è risultato di $4,17 \pm 0,01$.

Caratteristiche chimiche

L'analisi chimica del minerale è stata effettuata attraverso la fluorescenza a raggi X seguendo il metodo di Franzini e Leoni (1972) modificato da Leoni e Saitta (1973) per analizzare piccole quantità di sostanza. Nell'applicare questo metodo abbiamo dovuto tuttavia calcolare i valori dei coefficienti $K_{i,j}$ (vedi Franzini e Leoni, 1972) del MnO alle lunghezze d'onda di Mg, Al, Si, Ca, Ti, Mn e Fe.

TABELLA 1

*Coefficienti $K_{i, \text{MnO}}$ per le righe analitiche (K_α)
di Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe*

<i>Riga K_α</i>	<i>$K_{i, \text{MnO}}$</i>
Mg	2,8206
Al	0,2566
Si	0,9434
K	0,0349
Ca	0,1105
Ti	0,0113
Mn	0,00148
Fe	0,1378

Sulla base di alcune considerazioni di carattere teorico, tali coefficienti sono stati calcolati utilizzando i valori dei coefficienti sperimentali $K_{i,j}$ relativi al composto Fe_2O_3 e applicando la relazione:

$$\frac{(\mu/\rho)_{i, \text{Fe}_2\text{O}_3}}{(\mu/\rho)_{i, \text{MnO}}} = \frac{K_{i, \text{Fe}_2\text{O}_3}}{K_{i, \text{MnO}}}$$

dove $(\mu/\rho)_{i, \text{Fe}_2\text{O}_3}$ e $(\mu/\rho)_{i, \text{MnO}}$ sono i valori dei coefficienti di assorbimento di massa di questi componenti calcolati dalle tabelle internazionali alla lunghezza d'onda del-

l'elemento i , mentre i valori $K_{i,j}$ sono i coefficienti sperimentali che Franzini e Leoni (1972) usano per la correzione degli effetti di matrice. I valori $(\mu/\rho)_{i, Fe_2O_3}$ e $(\mu/\rho)_{i, MnO}$ sono stati calcolati dalla relazione (Liebafsky et al., 1961):

$$(\mu/\rho)_i = (\mu/\rho)_{i, Fe_2O_3} \vartheta_1 + (\mu/\rho)_{i, MnO} \vartheta_2$$

dove $(\mu/\rho)_1$ e $(\mu/\rho)_2$ sono rispettivamente i coefficienti di assorbimento di massa del fascio incidente ed emergente; nel nostro caso ϑ_1 e ϑ_2 valgono rispettivamente 60° e 30° . In tabella 1 sono riportati i valori dei coefficienti $K_{i, MnO}$ calcolati.

In tabella 2 viene riportata l'analisi chimica completa del granato, la sua formula calcolata sulla base di 12 ossigeni e la percentuale dei vari termini puri che costituiscono questo minerale. Questi dati, insieme a quelli relativi alle proprietà

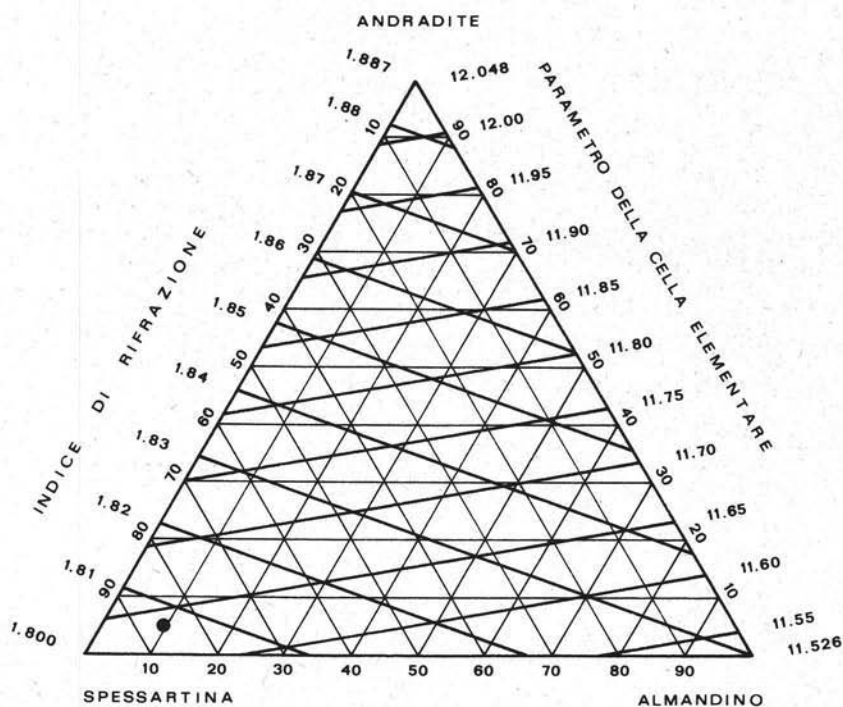


Fig. 2. — Diagramma triangolare Spessartina-Almandino-Andradite (Sriramadas, 1957) che mette in relazione parametro, indice di rifrazione e composizione chimica del granato di M.te Arsiccio.

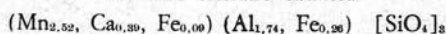
fisiche indicano che il granato in esame è riferibile sostanzialmente ad una spessartina quasi pura. In fig. 2, utilizzando il diagramma triangolare spessartina-almandino-andradite (Sriramadas, 1957), sono stati correlati parametro e indice di rifrazione con la composizione chimica. In linea generale si può osservare dai dati riportati nel diagramma di fig. 2 che esiste una buona correlazione tra composizione chimica, parametro e indice di rifrazione. Anche il valore della den-

sità (4,170 è il valore relativo al granato in esame e 4,190 quello relativo ad una spessartina pura) è in buon accordo con gli altri dati.

TABELLA 2

Composizione chimica del granato di M. Arsiccio

SiO ₂	36,28
Al ₂ O ₃	17,85
Fe ₂ O ₃	4,17
FeO	1,30
CaO	4,39
TiO ₂	0,04
MnO	35,97

Formula cristallo chimica*Percentuale dei vari componenti*

Spessartina	84
Andradite	13
Almandino	3

Considerazioni sulla genesi della Spessartina del M. Arsiccio

Le caratteristiche mineralogiche e chimiche del granato del M. Arsiccio, indicano che esso è riferibile sostanzialmente ad una spessartina quasi pura. Uno degli aspetti più interessanti di questo minerale è tuttavia rappresentato, oltre che dalla sua particolare giacitura, dal fatto che è l'unico ritrovamento in tutta la zona metamorfica delle Alpi Apuane.

Studi di sintesi sulla spessartina (Mattes, 1961) hanno mostrato che il limite di temperatura più basso in cui questo minerale è stabile, sotto 200 Atm. di P(H₂O), è circa 410° C. Michel-Levy (1951) sintetizzò spessartina partendo da una miscela di SiO₂, Al₂O₃ e MnCO₃ in presenza di vapor d'acqua a 500° C. Da un punto di vista geologico il minerale in esame si rinviene, come già accennato in un lembo parautoctono appartenente all'unità di Massa. Il grado metamorfico di tale unità, che al M.te Arsiccio è costituita dagli scisti di base triassici e dal livello calcareo mineralizzato, è leggermente più alto di quello che caratterizza gli scisti di base dell'autoctono Apuano. Mentre infatti quest'ultimo presenta un grado metamorfico corrispondente alla subfacies a quarzo-muscovite-clorite, cioè alla subfacies a minor grado metamorfico della facies a scisti verdi (Barberi e Giglia, 1965), il parautoctono della zona di Massa sembra avere un grado metamorfico più alto e corrispondente alla facies quarzo-albite-epidoto-biotite (Bonatti, 1938; Trevisan, 1965; Giglia, 1965).

Sebbene il ritrovamento di granati manganiferi in zona a basso grado metamorfico (facies degli scisti verdi) sia abbastanza comune, il fatto che tale granato

sia stato ritrovato, per il momento in tutta l'unità parautoctona di Massa, solamente nella zona del M. Arsiccio, fa supporre che le cause della sua formazione non possono essere ricondotte unicamente al grado metamorfico che caratterizza tale unità.

È noto che il contenuto di MnO nei granati presenti in rocce metamorfiche dipende oltre che dalla disponibilità di MnO, dal grado di metamorfismo raggiunto (nel senso che aumentando il grado metamorfico il contenuto in MnO diminuisce).

Muller e Schneider (1971) hanno tuttavia messo in evidenza che tale contenuto non dipende solamente dai fattori sopra detti ma anche dalla fugacità di ossigeno al momento della loro formazione.

Tali Autori trovano infatti che il granato di manganese è particolarmente stabile ad una fugacità di ossigeno corrispondente all'equilibrio magnetite-ematite.

L'associazione del granato di M. Arsiccio con ematite e magnetite e la presenza nei campioni studiati di calcari molto rosati suggeriscono quindi che la genesi del granato sia da mettere in relazione, oltre che alle temperature raggiunte durante il metamorfismo (con ogni probabilità non sufficienti) a condizioni chimico-fisiche particolari come la presenza nel sedimento originario di minerali di manganese ed il realizzarsi al momento della sua formazione di una fugacità di ossigeno opportuna.

BIBLIOGRAFIA

- BALDACCIO F., ELTER P., GIANNINI E., GIGLIA G., LAZZAROTTO A., NARDI R., TONGIORGI M. (1967), *Nuove osservazioni sul problema della Falda Toscana e sulla interpretazione dei Flysch arenacei tipo « Macigno » dell'Appennino Settentrionale*, Mem. Soc. Geol. Ital., VI, 213-244.
- BARBERI F., GIGLIA G. (1965), *La serie scistosa basale dell'Autoctono delle Alpi Apuane*, Boll. Geol. Ital., LXXXIV, 42-92.
- BONATTI S. (1938), *Studio petrografico delle Alpi Apuane*, Mem. Descr. Carta Geologica d'Italia, XXVI, Roma.
- FRANZINI M., LEONI L. (1972), *A full matrix correction in X-ray fluorescence analysis*, Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Serie A, LXXIX, 7-22.
- GIGLIA G. (1966), *Geologia dell'alta Versilia settentrionale* (tav. M. Altissimo), Mem. Soc. Geol. Ital., VI, 1-56.
- LEONI L., SAITTA M. (1973), *A simple method to evaluate the matrix effects in X-ray fluorescence analysis*, X-ray Spectrometry, 1, 151-154.
- LIEBHAFSKY H.A., PFEIFFER H.G., WISLOW E.H. and ZEMANY P.D. (1960), *X-ray absorption and emission in analytical chemistry*, John Wiley sons, New York.
- MATTES S. (1961), *Ergebnisse zur Granatsynthese und ihre Beziehungen zur natürlichen Granatbildung innerhalb der Pyralpit-Gruppe*, Geoch. Cosmoch. Acta, 23, 233-294.
- MICHEL-LEVY (M.ME MIREILLE CHRISTOPHE) (1951), *Reproduction artificielle de grenates ferromanganesifères série Almandine-Spessartine*, Comp. Rend. Acad. Sc., Paris, 232, 1953-54.
- MULLER G. and SCHNEIDER A. (1971), *Chemistry and genesis of garnets in metamorphic rocks*, Contr. Mineral. and Petrol., 31, 178-200.
- PELLOUX (1922), *La zona metallifera del Bottino e della valle di Castello. I suoi minerali e le sue miniere*, Mem. Ac. Lunig., 3, 37-87.
- SRIRAMADAS A. (1957), *Diagrams for the correlation of unit cell edges and refractive indices with the chemical composition of Garnets*, Amer. Min., 42, 294-298.
- TREVISAN L. ed altri (1965), *Symposium sul Verrucano*, Guida alle escursioni in Toscana, Ist. Geol. Paleont. Univ. Pisa.