

FRANCA CIMMINO*, BRUNO MESSIGA**, GIOVANNI B. PICCARDO***

LE CARATTERISTICHE PARAGENETICHE DELL'EVENTO EO-ALPINO DI ALTA PRESSIONE NEI DIVERSI SISTEMI (PELITICI, FEMICI, ULTRAFEMICI) DELLE OFIOLITI METAMORFICHE DEL GRUPPO DI VOLTRI (LIGURIA OCCIDENTALE)****

RIASSUNTO. — In questo lavoro vengono presentati e discussi i caratteri composizionali delle diverse paragenesi metamorfiche sviluppate, parallelamente nelle diverse litologie presenti nelle ofioliti metamorfiche del Gruppo di Voltri, durante l'evento eo-Alpino di alta pressione, che caratterizza l'evoluzione tettonico-metamorfica di questa sezione di litosfera oceanica del bacino giurassico ligure-piemontese.

La ricostruzione della comune storia deformativa e metamorfica delle diverse unità litologiche, sulla base delle attuali conoscenze meso- e microstrutturali, ha permesso di identificare le paragenesi coeve nei diversi sistemi:

- pirosseni sodici (cloromelaniti) e/o anfiboli sodici + granati almandinici + rutile, nelle metavulcaniti basaltiche;
- pirosseni sodici (onfaciti-cloromelaniti) + granati almandinici + rutile $\pm$ anfiboli sodici, nelle rocce Fe-gabbriiche e dioritiche;
- pirosseni sodici (onfaciti) + granati almandinici + zoisite, nelle rocce Mg-gabbriiche;
- olivina + antigorite + diopside $\pm$ Ti-clinohumite nelle serpentiniti;
- fengite (Si = 3,6-3,7 atomi per form. unit.) + paragonite + granato e/o epidoto, nei parascisti; ed inoltre:
- pirosseni diopsidici + granati ricchi in Ca + cloriti $\pm$ ossidi, in filoni basaltici e gabbriici che subiscono precoci fasi di rodingitizzazione (impoverimento in Si ed alcali, arricchimento in Ca) durante l'evoluzione oceanica;
- Ti-clinohumite + diopside + antigorite + olivina $\pm$ ossidi, in filoncelli Fe-gabbriici che subiscono cloritizzazione del plagioclasio (impoverimento in Si, Ca, alcali, arricchimento in Mg) durante le fasi oceaniche.

Sulla base dei dati di mineral chemistry e delle attuali conoscenze sui sistemi sperimentali, è riconoscibile come l'evento eo-Alpino di ricristallizzazione metamorfica si esplicò, nelle diverse litologie del Gruppo di Voltri, sotto analoghe condizioni di temperatura, nell'intervallo 430-540° C (e presumibilmente poco inferiori a 500° C, come indicato dalla ripartizione Fe/Mg fra granati e clinopirosseni sodici coesistenti), e pressioni dell'ordine dei 10 kb.

Le relazioni fra associazioni paragenetiche e ambienti chimici e i rapporti chemografici fra le associazioni mineralogiche preesistenti e le paragenesi di alta pressione sono discusse in rappresentativi sistemi semplificati.

ABSTRACT. — Present day knowledges on the various metamorphic assemblages referable, on a textural basis, to the eo-Alpine high-pressure recrystallization on the Voltri Massif metamorphic ophiolites, are presented and discussed.

* Istituto di Mineralogia dell'Università di Genova. ** Istituto di Petrografia dell'Università di Genova. *** Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze. **** Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R. - Gruppo «Alpi» e Gruppo «Ofioliti».

Different lithologies show a large variability in their HP parageneses, depending on their whole rock compositions:

- Na-pyroxenes (chloromelanites) and/or Na-amphiboles + Alm-rich garnets + rutile, in the meta-volcanites;
- Na-pyroxenes (omphacites-chloromelanites) + Alm-rich garnets + rutile $\pm$ Na-amphiboles, in the meta-Fe-gabbroic and dioritic rocks;
- Na-pyroxenes (omphacites) + Alm-rich garnets + zoisite, in the Mg-gabbroic rocks;
- olivine + antigorite + diopside $\pm$ Ti-clinohumite, in the ultramafic rocks, previously partially serpentinized;

and, moreover:

- diopsidic clinopyroxenes + Ca-rich garnets + chlorites $\pm$ Fe-ores, in gabbroic and basaltic dykes which underwent previous rodingitization (Si-alkalies depletion, Ca enrichment) during the oceanic evolution;
- Ti-clinohumite + diopside + antigorite + olivine $\pm$ Fe-ores, in Fe-gabbroic dykelets which suffered plagioclase chloritization (Si-Ca-alkalies depletion, Mg enrichment) during the oceanic stages.

On the basis of mineral chemistry data for the different assemblages, and taking into account present day knowledges for the pertinent experimental systems, it has been recognized that the HP eo-Alpine event developed at temperature conditions slightly lower than 500° C (according to Fe/Mg partitioning between coexisting clinopyroxene-garnet pairs), under pressure conditions of about 10 kb.

The relationships between metamorphic assemblages, bulk rock compositions and preexisting mineral associations are discussed on pertinent simplified systems.

Introduzione

In questo lavoro viene presentato un quadro sintetico e consuntivo delle conoscenze acquisite sui caratteri composizionali delle diverse paragenesi metamorfiche sviluppate, parallelamente, nei diversi sistemi presenti nelle ofioliti metamorfiche del Gruppo di Voltri, durante l'evento eo-Alpino di alta pressione che caratterizza l'evoluzione polifasata tettonico-metamorfica di questa sezione di litosfera oceanica del bacino giurassico ligure-piemontese.

Queste investigazioni sono inquadrare in un programma articolato di ricerche mineralogico-petrografiche e geologico-strutturali, chimiche e geochimiche su roccia totale e di mineral chemistry, sui caratteri primari ed evolutivi metamorfici, ed indagini meso- microstrutturali, con particolare riguardo ai rapporti blastesi-deformazione. Questo programma ha come principali finalità la ricostruzione delle caratteristiche fondamentali dell'ambiente paleogeografico di formazione (assetto stratigrafico-strutturale, caratteristiche petrologiche primarie), la definizione dei parametri termo-barici caratterizzanti i diversi stadi evolutivi progradati e retrogradati delle fasi alpine, la ricostruzione del quadro evolutivo generale e delle caratteristiche dell'ambiente geodinamico di evoluzione (¹).

(¹) I più recenti risultati del nostro lavoro sono stati presentati e discussi durante le riunioni scientifiche e le escursioni sul Gruppo di Voltri del IGCP-Project 39 - VI Ophiolite Field Conference - Italy (20 giugno-5 luglio 1980) e riportate sul relativo Field Excursion Guidebook - GLOM, Firenze, 1980.

Inquadramento geologico-petrografico

Analogamente alle Alpi occidentali, nella Liguria occidentale sono stati da tempo identificati alcuni distinti complessi strutturali, riferibili ai diversi domini paleografici giurassici: il bacino oceanico ligure-piemontese (terreni ofiolitici del Gruppo di Voltri e della Falda di Montenotte) e gli ambienti di margine continentale paleo-Europeo ed Insubrico (o Africano) (vedi le recenti discussioni in: GELATI e PASQUARÉ, 1970; HACCARD et al., 1972; MESSIGA e PICCARDO, 1974; CHIESA et al., 1975; HACCARD e GRANDJACQUET, 1977; VANOSSI, 1978; REUTTER et al., 1978; e la bibliografia in essi riportata).

La falda ofiolitica del Gruppo di Voltri è fondamentalmente costituita da serpentiniti, metabasiti e calcescisti, corrispondenti polimetamorfici rispettivamente, di originarie rocce ultrafemiche, sia tettonitiche che cumulitiche, rocce femiche intrusive ed effusive, sequenze sedimentarie siliceo-calcareo-argillose.

Rimandando alla bibliografia specifica per maggiori dettagli sulle caratteristiche primarie delle diverse litologie (BOCCHIO e MOTTANA, 1974; MOTTANA e BOCCHIO, 1975; MAZZUCOTELLI et al., 1976; PICCARDO, 1977; MESSIGA et al., 1977; CORTESOGNO et al., 1977; PICCARDO et al., 1979, 1980; CIMMINO et al., 1979, 1980; MESSIGA e PICCARDO, 1980 a e b), ricordiamo qui soltanto come il complesso degli studi petrografici, chimici e geochimici ha portato ad una precisa identificazione delle diverse litologie primarie:

- ultramafiti tettonitiche del mantello, a composizione prevalentemente lherzolitica;
- ultramafiti cumulitiche (principalmente duniti e wherliti a plagioclasio);
- rocce gabbriche, a composizione variabile da troctoliti e gabbri olivinici (Mg-gabbri), a gabbri e dioriti ricchi in ossidi di Fe-Ti, apatite e zircone (Fe-gabbroidi);
- vulcaniti basaltiche di tipo tholeiitico ad affinità di fondo oceanico.

Nonostante l'evoluzione deformativa alpina, contatti intrusivi primari possono essere riconosciuti per buona parte dei corpi gabbri, entro le litologie ultrafemiche; rapporti di layering magmatico sono evidenti, in alcuni casi, fra ultramafiti di cumulo e rocce Mg-gabbriche; relazioni stratigrafiche sono spesso ancora chiaramente riconoscibili fra metavulcaniti (più raramente serpentiniti o metagabbri) e metasedimenti, frequentemente segnate da intercalazioni di quarziti e quarzoscisti a minerali manganesiferi (meta-cherts).

La complessa storia metamorfica di queste litologie inizia con fasi metamorfiche precoci di tipo oceanico, caratterizzate dallo sviluppo limitato di associazioni riferibili ad ambienti di gradienti relativamente elevati (ridge-type), seguito da una diffusa parziale riequilibratura sotto condizioni di basso grado (off-ridge-type), con lo sviluppo di fasi idrate (serpentinizzazione, spilitizzazione, rodingitizzazione ecc.).

Queste fasi oceaniche sono state generalmente obliterate dalla successiva evoluzione polifasica alpina, caratterizzata fondamentalmente da un'equilibratura più

o meno completa a condizioni di relativamente elevate pressioni (paragenesi eclogitiche nei sistemi basici), e da una successiva evoluzione di tipo retrogrado, caratterizzata da ricristallizzazioni parziali sotto valori continuamente decrescenti della pressione.

Le relazioni mesostrutturali indicano che le varie litologie del Gruppo di Voltri subiscono una comune storia deformativa. Tre fasi principali di deformazione sono testimoniate dalla sovrapposizione di pieghe: le pieghe più antiche B_1 e B_2 sono in genere isoclinali e producono un layering metamorfico, le pieghe B_3 sono invece caratterizzate da una geometria asimmetrica e più aperte.

La diversa risposta dei litotipi alle deformazioni consente, in alcuni casi, di conservare le evidenze strutturali degli eventi deformativi più antichi.

Sebbene le fasi deformative B_1 e B_2 , le più intense, producano in genere la completa parallelizzazione delle tessiture preesistenti, e la distruzione degli assetti strutturali, a livello microstrutturale sono ancora evidenti, in alcuni casi, assetti più antichi:

- nei calcescisti, le fengiti e le paragoniti, riferibili all'evento eo-Alpino e preesistenti rispetto anche alla fase B_1 , mostrano frequentemente una S interna deformata;
- nelle serpentiniti, l'olivina neoblastica e la Ti-clinohumite crescono, in alcuni casi, porfiroblasticamente su una litologia serpentinitica già deformata e scistosa, conservando anche in questo caso una S interna relitta.

Nelle rocce gabbriche sono invece scarsamente documentate fasi deformative precedenti la paragenesi di alta pressione, che non siano riferibili a fasi oceaniche precoci, di alta temperatura; le paragenesi a clinopirosseno sodico e granato sostituiscono generalmente in modo pseudomorfo le associazioni mineralogiche originarie, conservando frequentemente tessiture e strutture magmatiche.

Come già descritto in precedenti lavori, nei diversi litotipi la fase F_1 si colloca all'interno dello stadio tettonico-metamorfico principale di alta pressione e produce, nella maggior parte dei casi, la ricristallizzazione della stessa paragenesi metamorfica preesistente alla deformazione.

Il secondo evento deformativo F_2 mostra invece, per i diversi sistemi, differenti relazioni con la ricristallizzazione metamorfica, localizzandosi comunque sempre a momenti precoci dell'evoluzione retrograda.

Il terzo evento deformativo F_3 è seguito, in sistemi di idonea composizione, dallo sviluppo di tipiche associazioni di Scisti Verdi, caratterizzanti le fasi terminali dell'evoluzione retrograda.

Le paragenesi all'equilibrio dell'evento eo-Alpino (2)

La ricostruzione della comune storia deformativa e metamorfica delle diverse unità litologiche del Gruppo di Voltri, ed in particolare del settore occidentale, sulla base delle attuali conoscenze meso- e microstrutturali, ha permesso di identificare le *paragenesi coeve* nei diversi sistemi interessati.

Le più comuni e caratteristiche associazioni mineralogiche all'equilibrio nei vari sistemi, a riguardo dell'evento eo-Alpino di alta pressione, possono essere così schematizzate:

- pirosseni sodici e/o anfiboli sodici + granati almandinici + rutilo, nelle meta-vulcaniti basaltiche;
- pirosseni sodici (cloromelaniti) + granati almandinici + rutilo $\pm$ anfiboli sodici, nelle rocce Fe-gabbliche e dioritiche;
- pirosseni sodici + granati almandinici + zoisite $\pm$ anfiboli sodici (glaucofanici), nelle rocce Mg-gabbliche;
- olivina + antigorite + diopside $\pm$ Ti-clinohumite, nelle serpentiniti;
- fengite alta in Si (Si = 3,6-3,7 atomi per form. unit.) + paragonite + granati e/o epidoti, nei parascisti.

L'ambiente chimico, oltre a condizionare il tipo di paragenesi nei diversi sistemi, produce sistematiche e significative variazioni nella composizione chimica delle fasi mineralogiche analoghe, sviluppate nei differenti litotipi.

Le rocce femiche

Considerando, in particolare, le composizioni di granati, pirosseni sodici e anfiboli (fig. 1):

- le rocce Fe-gabbliche e dioritiche sono caratterizzate da pirosseni sodici a composizione variabile fra onfaciti ricche in Acmite e cloromelaniti relativamente povere in Acmite (fig. 1a), e da granati con tenori molto elevati in Almandino, bassi in Grossularia e Piropo (fig. 1b);
- le rocce Mg-gabbliche sono caratterizzate da onfaciti relativamente povere in Acmite e da granati almandinici, relativamente arricchiti in Grossularia e Piropo (fig. 1a e 1b).

In particolare per le rocce Mg-gabbliche, i pirosseni sodici mostrano signi-

(2) Simboli dei minerali: *Ab* = albite, *Acm* = acmite, *Alm* = almandino, *An* = anortite, *And* = andradite, *Ant* = antofillite, *Ar* = aragonite, *Arf* = arfvedsonite, *Bar* = barrosite, *Br* = brucite, *Ca-Ti-Tsch* = molecola Ca-Ti-Tschermakitica, *Cc* = calcite, *Cd* = corindone, *Cbl* = clorite, *Cblt* = cloritoide, *Clm* = cloromelanite, *Di* = diopside, *Dia* = diasporo, *Ed* = edenite, *Ep* = epidoto, *Fe-ox* = ossidi di Fe, *Fo* = forsterite, *Gl* = glaucofane, *Gra* = granato, *Gro* = grossularia, *Ilm* = ilmenite, *Jd* = giadeite, *Law* = lawsonite, *Ma* = margarite, *Mag* = magnetite, *Mu* = muscovite, *Na-anf* = anfibolo sodico, *Na-cpx* = pirosseno sodico, *Ol* = olivina, *Onf* = onfacite, *Orn* = orneblenda, *Par* = paragonite, *Parg* = paragasite, *Ph* = fengite, *Pl* = plagioclasio, *Pi* = piropo, *Rich* = richterite, *Serp* = serpentino, *Spes* = spessartina, *Sta* = staurolite, *Tc* = talco, *Ti-clh* = Ti-clinohumite, *Tr* = tremolite, *Tsch* = tschermakite, *Uv* = uvarovite, *Zo* = zoisite.

ficative variazioni composizionali a seconda del sito microstrutturale ove si sviluppano: composizioni relativamente più ricche in Acmite e povere in Giadeite nascono nelle pseudomorfosi sul pirosseno primario, rispetto alle composizioni degli aggregati di pirosseni sodici sviluppati sul plagioclasio primario.

La ripartizione di Fe e Mg fra granati e pirosseni sodici coesistenti nelle diverse litologie mostra coefficienti $K_D(\text{Fe}''/\text{Mg})$ variabili attorno ad un valore medio di circa 30, indicando analoghe condizioni termo-bariche di equilibratura (vedi fig. 1c).

Nelle rocce Fe-gabbriiche e basaltiche gli anfibioli che sostituiscono i pirosseni sodici, in tempi successivi all'equilibratura eclogitica, mostrano composizione glaucofanica; raramente compare, in metabasalti, un anfibiolo arfvedsonitico zonato a composizione variabile, verso la periferia, fino a termini richteritici (incremento in Ca, decremento in Na) (fig. 1d e 1e).

Nei Mg-gabbri, gli anfibioli sodici, presumibilmente sviluppati durante l'evento di alta pressione, mostrano composizioni molto prossime a quella del glaucofane teorico.

Gli anfibioli delle metabasiti sono, inoltre, caratterizzati da una grande variabilità, da termini sodici e termini calcici, in relazione sia al momento della loro comparsa nelle associazioni paragenetiche che alla composizione della roccia ospite. Le composizioni degli anfibioli sodici variano da glaucofaniche ad arfvedsonitiche, quelle degli anfibioli calcici da edenitiche a tschermakitiche (alcuni parametri composizionali di queste fasi sono rapportati in fig. 1d e 1e: l'interpretazione dei dati risente dell'assunzione arbitraria del rapporto $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$).

Sebbene generalmente anfibioli verde-azzurri compaiono, in Fe-gabbri e basalti, nelle paragenesi tardive, in alcuni casi un anfibiolo verde-azzurro appare all'equilibrio, su base microstrutturale, con il granato, in litologie metabasaltiche: in questo

Fig. 1. — Diagrammi rappresentativi delle composizioni di granati e clinopirosseni sodici all'equilibrio nelle metabasiti intrusive del Gruppo di Voltri (dati da: ERNST, 1976; MESSIGA e PICCARDO, 1980; e dati inediti).

1a = diagramma ternario (Giadeite-Acmita-Somma delle altre molecole componenti) per le composizioni dei pirosseni sodici: *linea punteggiata* = meta-Fe-gabbri; *linea continua* = meta-Mg-gabbri; *area tratteggiata* = gabbri intermedi (calcolo delle molecole componenti secondo il metodo di CAWTHORN e COLLERSON, 1974).

1b = diagramma ternario (Almandino-Piropo-Grossularia + Spessartite) per le composizioni dei granati: *linea punteggiata* = meta-Fe-gabbri; *linea continua* = meta-Mg-gabbri.

1c = ripartizione di Fe''/Mg fra granati e pirosseni sodici coesistenti nei metagabbri eclogitici: ● = meta-Fe-gabbri; ▲ = meta-Mg-gabbri (il Fe ferroso è stato stimato secondo il metodo di RYBURN et al., 1975).

1d = anfibioli nelle metabasiti del Gruppo di Voltri: la distribuzione di Ca e Na. *Linea 1* = composizione teorica con il sito A completamente occupato; *linea 2* = composizione teorica con il sito A vacante. 1e = distribuzione di Al^{IV} e Al^{VI} negli anfibioli. La linea con $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}} = 2$ divide i campi delle orneblende metamorfiche di bassa pressione ($\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}} > 2$) e di alta pressione ($\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}} < 2$) (da: FLEET e BARNETT, 1978).

● = anfibioli verde-azzurri in metabasalti; ○ = anfibioli verde-azzurri, all'equilibrio con granato, in metabasalti; ▲ = anfibioli sodici in metabasalti; △ = anfibioli sodici in meta-Mg-gabbri; — = campi composizionali per gli anfibioli sodici (X) e per gli anfibioli verde-azzurri (Y) in meta-Fe-gabbri (dati da: ERNST, 1976).

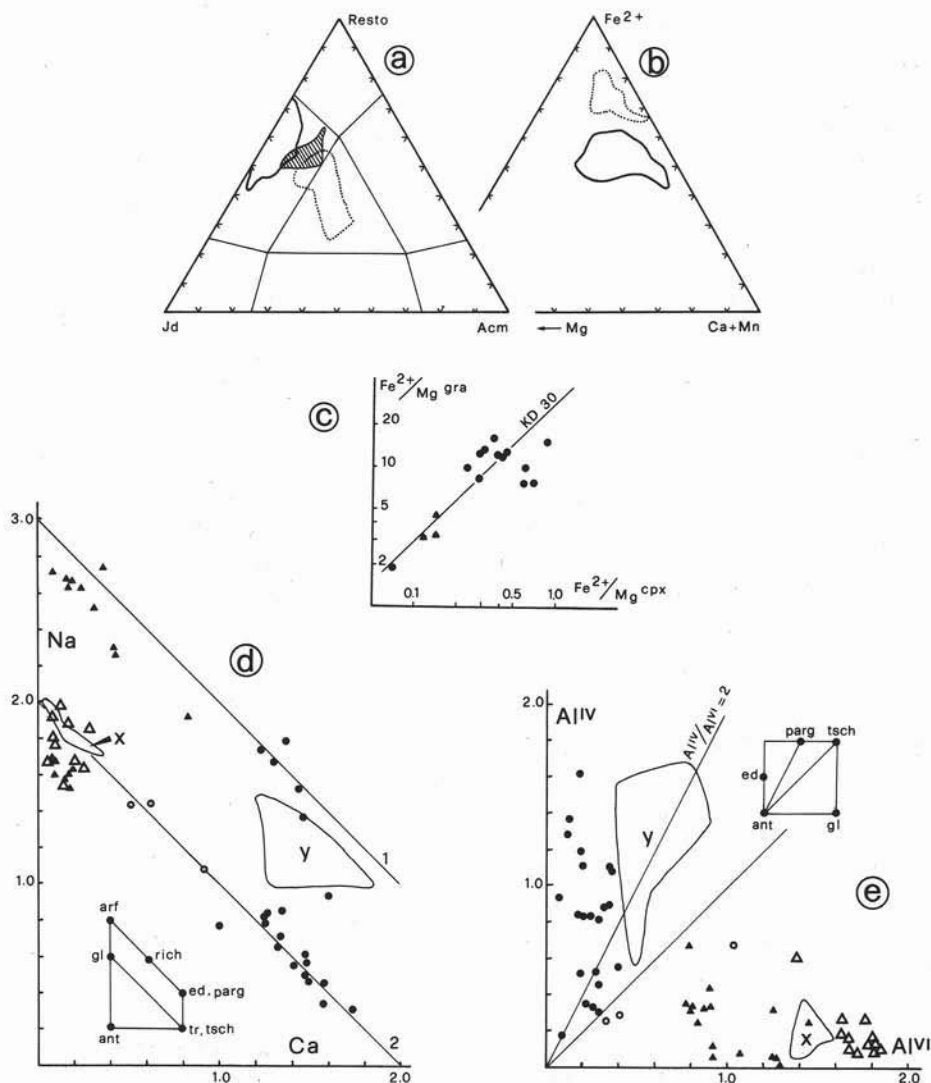
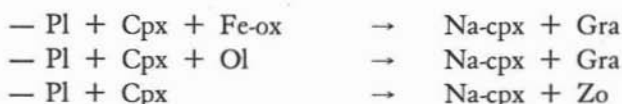


Fig. 1.

caso l'anfibolo mostra elevati contenuti in molecola glaucofanica, accompagnati da basse percentuali in Ca (in fig. 1d e 1e questo anfibolo mostra, di conseguenza, elevati contenuti in Al^{VI}, in accordo con i dati di FLEET e BARNETT, 1978).

Le principali reazioni che governano lo sviluppo delle associazioni di alta pressione nelle rocce basiche sono rappresentabili nel sistema semplificato Ca-Na-(Fe+Mg), considerando, in prima approssimazione, la Si in eccesso e la completa vicariabilità fra Fe^{II} e Mg.

Per sistemi originariamente anidri, ed in condizioni di bassa attività dell'H₂O, le più frequenti reazioni, verificabili a livello microstrutturale, sono:



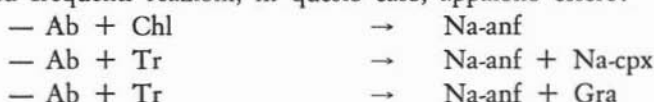
Le relazioni chemografiche fra paragenesi magmatiche preesistenti e paragenesi metamorfiche sono riportate in fig. 2a e 2b, assieme ai punti rappresentativi delle composizioni medie dei Mg-gabbri e dei Fe-gabbri del Gruppo di Voltri.

Nello stesso sistema sono pure rappresentabili le paragenesi di tipo metamorfico, generate per parziale e totale riequilibrio in condizioni di alta attività di H₂O durante le fasi oceaniche e le fasi prograde verso il climax eclogitico, e le associazioni di alta pressione.

Le associazioni metamorfiche pre-eclogitiche più probabili sono rappresentate da:

- anfibi (orneblende e attinolit) + albite + epidoti + Fe-ossidi ± cloriti (± relitti di clinopirosseno primario), nelle rocce Fe-gabbbriche e basaltiche;
- tremolite (± talco) ± clorite + albite + epidoti ± Fe-ossidi (± relitti di clinopirosseno primario), nelle rocce Mg-gabbbriche;
- cloriti + albite ± attinolit, nelle rocce basaltiche spilittiche.

Le più frequenti reazioni, in questo caso, appaiono essere:



sviluppate principalmente nelle pseudomorfosi su olivina o nelle corone attorno ad esse, in rocce Mg-gabbbriche, ed inoltre:

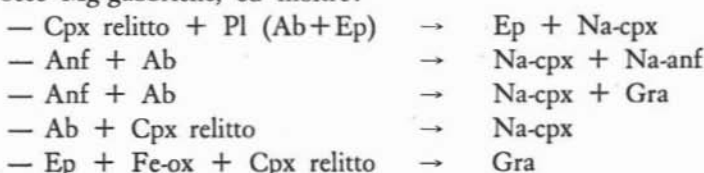


Fig. 2 (a e b). — Rappresentazione nel sistema Na-Ca-(Fe+Mg) dei rapporti fra paragenesi primarie anidre e paragenesi eclogitiche eo-Alpine nelle litologie basiche del Gruppo di Voltri. Per i minerali primari sono state utilizzate composizioni semplificate, desunte dalle attuali conoscenze su analoghe litologie primarie delle ofoliti dell'Appennino settentrionale (cfr. BECCALUVA et al., 1980); per i minerali metamorfici sono state utilizzate composizioni medie o composizioni rappresentative, dedotte dai dati petrografici e di mineral chemistry (vedi Fig. 1).

2a = le rocce Mg-gabbbriche (Pl 1 = An₈₀; Pl 2 = An₈₀), A = composizione media delle rocce Mg-gabbbriche del Gruppo di Voltri (da: MESSIGA e PICCARDO, 1980).

2b = le rocce Fe-gabbbriche e dioritiche (e basaltiche) (Pl 1 = An₈₀; Pl 2 = An₈₀), A = composizione media delle rocce Fe-gabbbriche del Gruppo di Voltri (dati selezionati da: CORTESOGNO et al., 1977).

Fig. 2 (c, d, e, f). — Rappresentazione nel sistema Na-Ca-(Fe+Mg) dei rapporti fra associazioni metamorfiche pre-eclogitiche e paragenesi eo-Alpine e di alta pressione nelle litologie basiche del Gruppo di Voltri.

2c = metabasalti, sistema parzialmente idrato (associazioni a Ab + Ep + Chl + Fe-ox + Cpx relitto). A = composizione media delle rocce metabasaltiche del Gruppo di Voltri (da: MESSIGA et al., 1977).

2d = metabasalti spilittici (associazioni a Ab + Chl + Act).

2e = meta-Mg-gabbri (associazioni a Ab + Tr ± Tc + Chl + Ep ± Fe-ox ± Cpx relitto).

2f = meta-Fe-gabbri (associazioni a Ab + Anf + Ep + Fe-ox ± Cpx relitto).

Linee continue = associazioni mineralogiche pre-eclogitiche; linee tratteggiate = paragenesi di alta pressione.

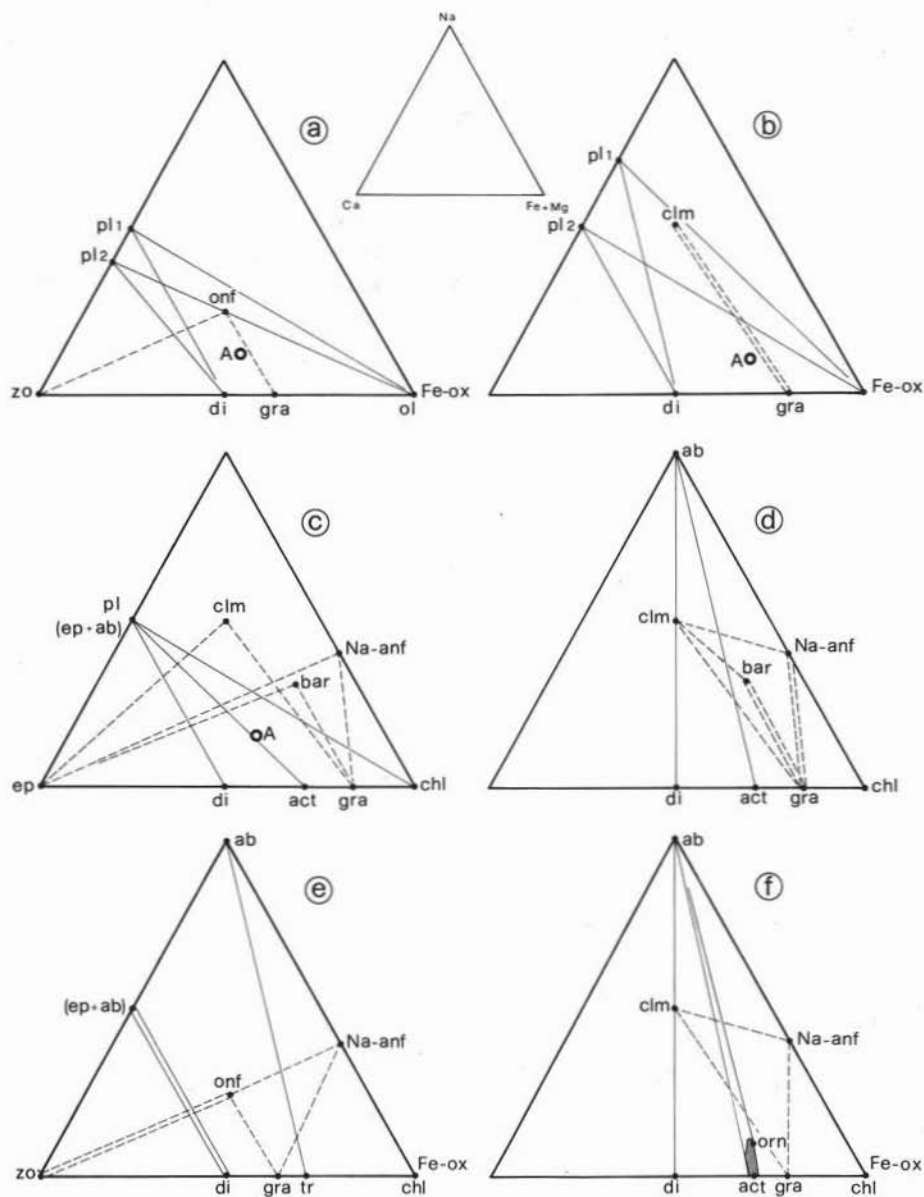


Fig. 2.

— Chl + Ab + Act

→ Bar

— Chl + Act

→ Gra

Le relazioni chemografiche fra paragenesi metamorfiche precoci ($\pm$ relitti magmatici) e paragenesi di alta pressione, per composizioni basaltiche e gabbriche, sono riportate in fig. 2c, 2d, 2e, 2f.

Le meno frequenti cumuliti ultrafemiche (originarie duniti e wherliti a plagioclasio) paiono dominate da associazioni metamorfiche ad antigorite + cloriti + diopside + Fe-ossidi $\pm$ olivina, indicando di aver subito processi di cloritizzazione del plagioclasio (allontanamento di Na, Ca, arricchimento in Mg), e possibilmente serpentinizzazione, in ambiente oceanico. Nostre osservazioni su analoghe litologie (ed in particolare troctoliti femiche a clinopirosseno) presenti nelle ofioliti metamorfiche del Monviso (Alpi Cozie) indicano come, in assenza di precoci processi di alterazione e metasomatismo, in questi sistemi si sviluppano paragenesi di alta pressione caratterizzate dall'associazione di pirosseno sodico e cloritoide, secondo la reazione:



perfettamente compatibile con le composizioni sottosature in Si ed alluminifere di questo sistema.

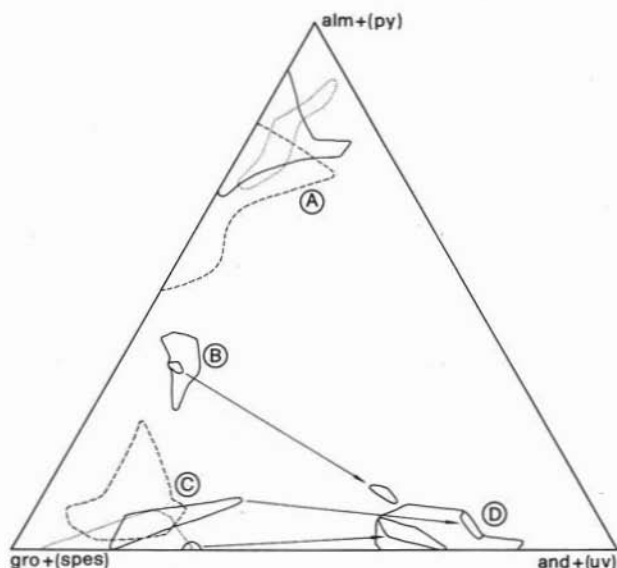


Fig. 3. — Composizione in termini puri Alm(+Pi) - Gro(+Spess) - And(+Uv) dei granati delle rocce basiche (il rapporto $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ è stato calcolato con programma iterativo assumendo Σ cationi = 8 sulla base di 12 ossigeni): — = Fe-gabbri, - - - = Mg-gabbri, = basalts. A = litologie pre-eclogitiche senza fasi metamorfiche idrate; B = litologie pre-eclogitiche parzialmente rodingitizzate in ambiente oceanico; C = litologie pre-eclogitiche rodingitizzate in ambiente oceanico; D = ricristallizzazioni tardive (evoluzione retrograda) (dati da: MESSIGA e PICCARDO, 1980 a).

Associazioni mineralogiche particolari sono presenti in filoni, intrusi nelle rocce ultrafemiche in ambiente oceanico, i quali mostrano, sulla base di relitti strutturali e mineralogici e di significativi parametri chimici (cfr. PICCARDO et al., 1980; MESSIGA e PICCARDO, 1980), originarie composizioni basaltiche, Fe- e Mg-gabbbriche e, molto raramente, plagiogranitiche.

I filoni basici mostrano paragenesi metamorfiche di alta pressione variabili

da tipiche associazioni eclogitiche (clinopirosseno sodico + granato almandinico) ad associazioni « rodingitiche », caratterizzate da pirosseni diopsidici + granati ricchi in Ca (Grossularie con tenori variabili in Almandino e Andradite), anche su litologie primarie del tutto simili. Questa variabilità nelle associazioni paragenetiche attribuibili, su base microstrutturale, allo stesso evento deve essere riferita al grado di metasomatismo (impoverimento in Si, alcali e arricchimento in Ca), cioè di rodingitizzazione, che questi filoni subirono prima dell'evoluzione alpina, presumibilmente quindi in ambiente oceanico.

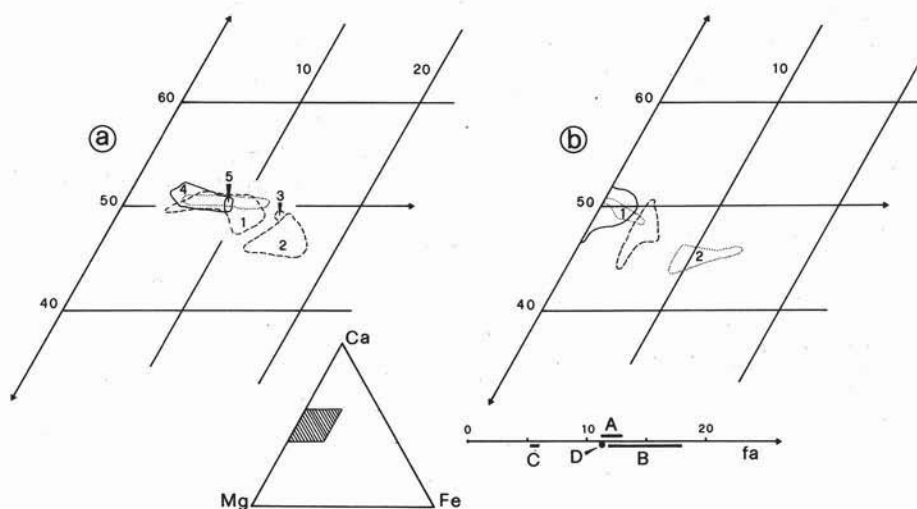


Fig. 4. — Composizioni di olivine e clinopirosseni relitti e neoformati durante l'evento eo-Alpino, in rodingiti e serpentiniti del Gruppo di Voltri.

4a = rodingiti: = metabasalti (cpx neoblastici), ---- = meta-Fe-gabbri (1 = cpx neoblastici; 2 = cpx magmatici relitti; 3 = cpx neoblastici con piccole frazioni di molecole acmitiche e giadeitiche), — = meta-Mg-gabbri (4 = px neoblastici; 5 = cpx neoblastici con piccole frazioni di molecole acmitiche e giadeitiche).

4b = serpentiniti: ---- = cpx relitti della paragenesi del mantello, — = cpx neoblastici, in associazione con olivina. Filoncelli Fe-gabbri = (1 = cpx neoblastici, 2 = cpx relitti).

A = olivina neoblastica in ciuffi fibroso-raggiati; B = olivina neoblastica lungo le maglie dei minerali del serpentino; C = olivina neoblastica, associata a Ti-clinohumite, in vene nelle serpentiniti; D = olivina relitta delle paragenesi del mantello.

Nelle rocce più profondamente rodingitizzate, l'evoluzione alpina a condizioni di alta pressione sviluppò pirosseni diopsidici a spese dei pirosseni primari, mentre granati ricchi in Ca sostituirono le fasi idrate di Ca (idrogrossularia, vesuvianite, prehnite, pumpellyite ecc.) cresciute a spese del plagioclasio durante le fasi metamorfiche oceaniche (cfr. BEZZI e PICCARDO, 1969): le rodingiti oceaniche si trasformarono quindi in « granatiti » (o « metarodingiti », secondo gli Autori alpini) (vedi fig. 3).

La presenza di frazioni acmitiche e giadeitiche in pirosseni diopsidici granulati a spese dei pirosseni primari testimonia, da un lato, una non completa lisciviazione degli alcali dal sistema e, dall'altro, le condizioni di elevate pressioni

che governano questo evento di ricristallizzazione di fasi mineralogiche « rodingitiche » (vedi fig. 4).

Eventi successivi di ricristallizzazione, sia della matrice che lungo fessure e litoclasti, portano allo sviluppo di granati granditici debolmente idrati (cfr. BEZZI et al., 1968), molto ricchi in Andradite e poveri in Almandino, associati a vesuvianite e/o epidoti, cloriti e titanite.

Alcune intercalazioni leucocratiche nelle serpentiniti sono caratterizzate da molto abbondante zoisite, accompagnata da cloriti, carbonati, corindone e granato, quest'ultimo generalmente confinato lungo le zone di contatto con la serpentinite incassante.

La presenza di corindone in queste paragenesi è interpretabile (cfr. MESSIGA e PICCARDO, 1980) come l'effetto della ricristallizzazione di alta pressione su materiali primari di tipo plagiogranitico, precedentemente desilicizzati per metasomatismo (impoverimento in Si, alcali e arricchimento in Ca) (cfr. DEER et al., 1962) ad opera delle ultramafiti circostanti, durante l'evoluzione oceanica.

Le rocce ultrafemiche

Le investigazioni microstrutturali e di mineral chemistry (CIMMINO et al., 1979; MESSIGA e PICCARDO, 1980; PICCARDO et al., 1980) hanno consentito l'identificazione di protoliti lherzolitici per la maggior parte delle rocce serpentinitiche del Gruppo di Voltri e la ricostruzione delle diverse tappe evolutive di queste litologie.

È stato in particolare evidenziato lo sviluppo diffuso dell'associazione ad olivina + antigorite + diopside $\pm$ Ti-clinohumite $\pm$ magnetite $\pm$ cloriti, che si localizza, su base meso- e microstrutturale, fra fasi precoci di parziale idratazione delle originarie paragenesi del mantello (sviluppo di cloriti + lizardite (+ crisotilo) + ossidi $\pm$ brucite dalle fasi primarie ortopirosseno e olivina, successiva trasformazione lizardite (+ crisotilo) in antigorite + brucite), e fasi tardive di nuova serpentinnizzazione (sviluppo di antigorite $\pm$ ossidi da olivina $\pm$ Ti-clinohumite e, successivamente, sviluppo di tremolite dal diopside e blastesi di lizardite + crisotilo).

La blastesi dell'associazione suddetta è stata riferita, di conseguenza (cfr. CIMMINO et al., 1979), tenendo in considerazione le attuali conoscenze sperimentali sul sistema $MgO-SiO_2-H_2O$ ($\pm$ CaO) (vedi: TROMMSDORFF e EVANS, 1974; EVANS et al., 1976; HEMLEY et al., 1977 a e b; OTERDOOM, 1978), alle più elevate condizioni *P-T* raggiunte da queste litologie durante la loro evoluzione geodinamica, e precedentemente alle fasi retrograde.

Dove le serpentiniti mostrano meglio conservata questa paragenesi, è riconoscibile come la blastesi dell'olivina, in aggregati granoblastici a grana minuta, sia preferibilmente confinata, all'interno della struttura a maglie dei minerali del serpentino, lungo il reticolato di vene ove la magnetite pulverulenta fu precedentemente concentrata durante la serpentinnizzazione dell'olivina primaria.

In alcuni casi l'olivina si sviluppa, all'interno della matrice serpentinoso, in aggregati fibroso-raggiati, di dimensioni fino a centimetriche.

Il diopside neoblastico sostituisce parzialmente o completamente i relitti di clinopirosseno primario, mentre la Ti-clinohumite, piuttosto rara nelle rocce massicce, si presenta in granuli all'interno degli aggregati granoblastici di olivina, generalmente presso il contatto con relitti di clinopirosseni ed ossidi primari.

Analoghe associazioni a prevalente Ti-clinohumite + diopside + antigorite + olivina $\pm$ ossidi $\pm$ cloriti caratterizzano noduli e boudins presenti all'interno di buona parte dei serpentinoscisti antigoritici, analogamente alla maggior parte delle masse di serpentinoscisti affioranti lungo l'arco delle Alpi centro-occidentali.

L'abbondanza di clinohumite sensibilmente titanifera in queste litologie non può essere riferita ai contenuti originari in Ti dei protoliti ultrafemici.

Nelle serpentiniti del Gruppo di Voltri, ove sono poco sviluppati gli effetti delle fasi deformative tardive, responsabili dell'attuale marcata scistosità di queste litologie, è chiaramente riconoscibile come queste associazioni si sviluppino su filoncelli di materiale gabbriico, generalmente discordanti rispetto alle tessiture primarie della ultramafite incassante.

L'originaria natura Fe-gabbriica o dioritica di tali intercalazioni filoniane è testimoniata da frequenti relitti strutturali e paragenetici (grossi fenoclasti di pirosseni augitici titaniferi, ossidi di Fe-Ti ed abbondante apatite), preservati dalle successive ricristallizzazioni metamorfiche.

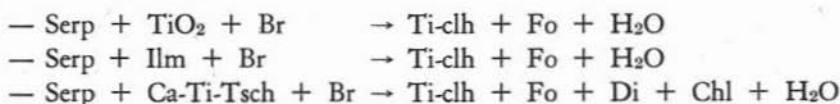
La suddetta paragenesi a Ti-clinohumite si sviluppa a spese dei relitti primari (clinopirosseni ed ossidi) e di cloriti e minerali del serpentino: la Ti-clinohumite, in particolare, cresce preferenzialmente attorno ai grossi fenoclasti di ilmenite (o Ti-magnetite) e di clinopirosseno, e si spinge a sostituire gran parte delle circostanti fasi magnesifere idrate.

Le relazioni strutturali e i dati paragenetici indicano che questi filoncelli subiscono completa cloritizzazione del plagioclasio (forte impoverimento in Ca, Si, alcali e arricchimento in Mg) durante gli stadi evolutivi oceanici o progradati precedenti questo evento di ricristallizzazione.

Nelle serpentiniti circostanti le maggiori masse di rocce Fe-gabbriche, analoghe associazioni a Ti-clinohumite + olivina $\pm$ ossidi di Fe $\pm$ cloriti si sviluppano pure lungo vene.

I rapporti strutturali mostrano come la Ti-clinohumite si formi mediante reazioni di parziale disidratazione che coinvolgono le fasi magnesifere idrate, l'ilmenite (o il Ti presente negli ossidi di Fe) e la molecola Ca-Ti-Tschermak dei clinopirosseni primari delle ultramafiti e dei filoncelli Fe-gabbriici.

La formazione di questa paragenesi, e specialmente della coppia Ti-clinohumite + olivina, può quindi essere descritta dalle seguenti reazioni:



e cioè, in maggior dettaglio:

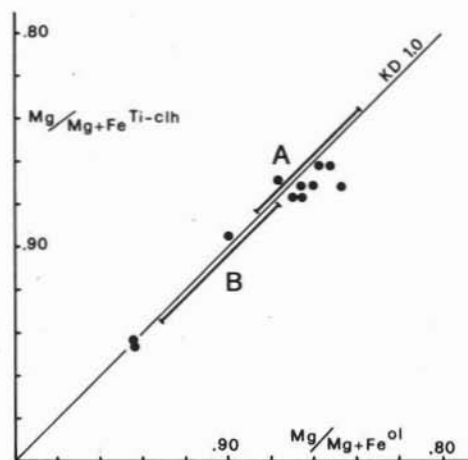
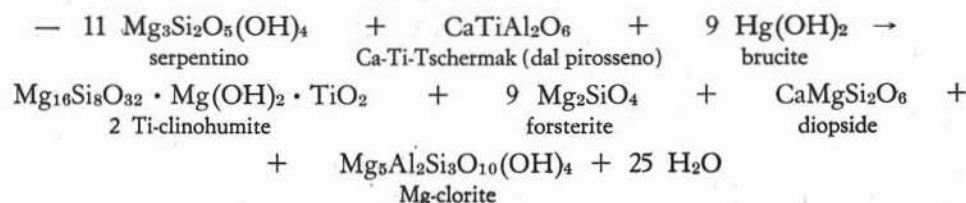
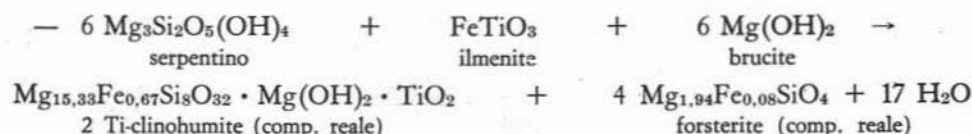
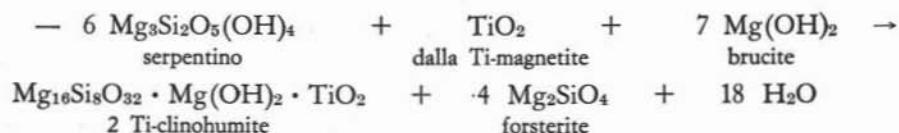


Fig. 5. — Distribuzione di Mg e Fe²⁺ fra olivina e Ti-clinohumite neoblastiche all'equilibrio in ultramafiti e rocce associate (filoncelli Fe-gabbri, vene ecc.) del Gruppo di Voltri (dati da: CIMMINO et al., 1979; PICCARDO et al., 1980; e inediti). Sono anche riportati gli intervalli di variazione dei rapporti Mg/(Mg+Fe), per valori di K_D molto prossimi a 1, di coppie olivina-Ti-clinohumite in: A = serpentiniti antigoritiche della Val Malenco (da: TROMMSDORFF e EVANS, 1980); B = kimberliti (da: McGETCHIN et al., 1970; SMITH, 1977).

In generale il clinopirosseno neoblastico presenta composizione diopsidica, l'olivina mostra contenuto variabile (fra 5 e 16 %) in Faialite e tenori sempre relativamente elevati in MnO (0,26-1,27 % in peso), che la distinguono dall'olivina primaria relitta (Mn $\leq$ 0,22 %) (cfr. VANCE e DUNGAN, 1977), mentre la Ti-clinohumite è caratterizzata da tenori relativamente elevati in Ti, con la sostituzione di circa $\frac{1}{3}$ di TiO_2 alla porzione brucitica della struttura di questo minerale.

Olivina e Ti-clinohumite mostrano significative variazioni composizionali, in stretta dipendenza del sito microstrutturale ove si sviluppano: in particolare, i più bassi tenori in Faialite, in entrambe le fasi, sono stati riscontrati in alcune vene (Fa = 10 %), ove questi minerali si sviluppano per reazione fra clinopirosseno relitto e minerali magnesiferi idrati.

La ripartizione di Mg e Fe fra Ti-clinohumite ed olivina coesistenti, nelle diverse litologie indica sempre valori molto prossimi a 1,0 (vedi fig. 5), sottolineandone l'associazione all'equilibrio.

Le rocce sedimentarie

I diversi litotipi metasedimentari (quarzoscisti, micascisti, calcescisti) mostrano variabili associazioni mineralogiche riferibili, su base strutturale, all'evento eo-Alpino.

Considerando principalmente le fasi mineralogiche caratterizzanti, le diverse paragenesi possono essere così schematizzate:

- paragonite + fengite + granati manganesiferi + ossidi di Fe + rutilo, nei micascisti;
- paragonite + fengite + granati e/o epidoti manganesiferi + ossidi, nei quarzoscisti;
- fengite + Al-cloriti + zoisite + ossidi $\pm$ paragonite, nei calcescisti.

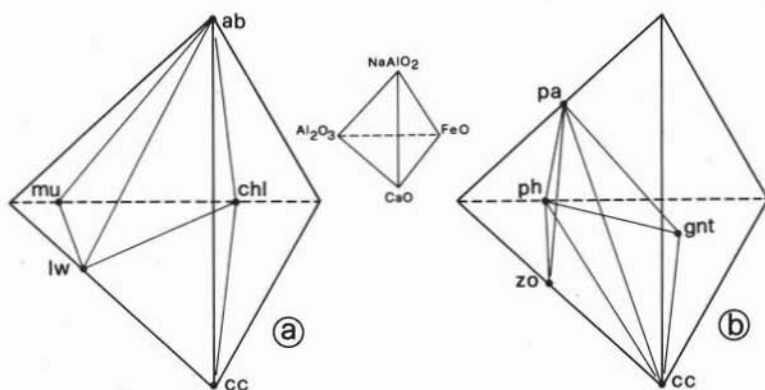


Fig. 6. — Rappresentazione grafica, sul diagramma $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{FeO}$, delle paragenesi nei metasedimenti (calcescisti s.l.) del Gruppo di Voltri. (a) = le probabili paragenesi pre-eclogitiche; (b) = le paragenesi del climax eclogitico.

Le indagini di mineral chemistry su miche bianche sicuramente ascrivibili, su base microstrutturale, ai diversi stadi evolutivi, hanno confermato che miche paragonitiche e fengitiche caratterizzano l'evento metamorfico di più elevate pressioni: le miche fengitiche di questa paragenesi mostrano, infatti, contenuti molto elevati in Si (3,6-3,7 atomi per formula unitaria) ad occupare il sito tetraedrico.

Le suddette paragenesi vengono sostituite da associazioni caratterizzate dalla coesistenza di cloritoidi + fengiti mediamente ricche in Si (3,4-3,5 atomi per formula unit.), conseguenti alla destabilizzazione delle miche bianche preesistenti.

La rappresentazione grafica delle paragenesi metamorfiche di alta pressione è riportata in fig. 6 b, usando come sistema semplificato rappresentativo dei sistemi pelitici il sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{CaO}$; nello stesso sistema è pure stata rappresentata la più probabile paragenesi pre-eclogitica in queste rocce (fig. 6 a).

In fig. 6a, il vertice NaAlO_2 , dove si localizza anche l'albite, rappresenta la composizione di una fase sodica derivante dalla destabilizzazione di minerali argillosi: non esistono infatti evidenze dirette che, a quelle condizioni, l'albite possa essere stata presente nel sistema.

In fig. 6b, il piano paragonite-calcite-fengite separa le due principali associazioni paragenetiche, attribuite al climax eclogitico, riscontrate nei vari litotipi: — paragonite + fengite + calcite + zoisite, che caratterizza i calcescisti; — paragonite + fengite + calcite + granato, che compare più frequentemente in micascisti e quarzoscisti.

Durante lo stadio eclogitico, per le diverse litologie le principali reazioni lineari avvengono, quindi, nei due sub-sistemi $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{FeO}$. Consideriamo, fra tutte le reazioni possibili, soltanto quelle più probabili, sulla base delle relazioni paragenetiche e microstrutturali, cioè:



Nel sistema completo, inoltre, devono essere considerate le seguenti reazioni planari:

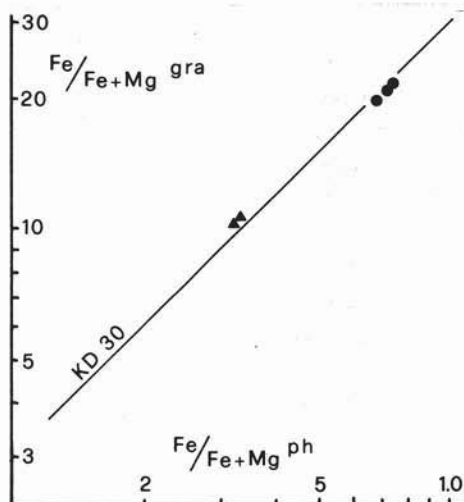


Fig. 7. — Ripartizione di Fe e Mg tra granato e fengiti coesistenti in micascisti (●) e in quarzoscisti (▲); le fengiti utilizzate presentano contenuto in $\text{Si}^{IV} > 3,5$ atomi per formula unitaria (dati da: CIMMINO e MESSIGA, 1979; e inediti).

Queste relazioni chemografiche, e principalmente quelle che coinvolgono la lawsonite, trovano conferma nelle relazioni microstrutturali. Nei calcescisti del Gruppo di Voltri, infatti, questa fase mineralogica riferibile ad associazioni pre-eclogitiche non compare mai come relitto mineralogico: sembrano però interpretabili come pseudomorfosi su porfiroclasti di lawsonite i frequenti aggregati di calcite con corone di miche bianche, prevalentemente paragonitiche.

La lawsonite, comunque, sembra caratterizzare stadi metamorfici precoci nella storia evolutiva dei calcescisti delle Alpi occidentali (cfr. LOMBARDO et al., 1979; e la bibliografia in esso riportata).

Sulla comparsa dei vari minerali nel sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{CaO}$ influiscono anche altri elementi non considerati, che possono stabilizzare fasi specifiche.

Nei quarzoscisti e nei micascisti, una relativamente più elevata attività di Mn, contribuisce a stabilizzare un granato ricco in molecola spessartinica e, particolarmente nei quarzoscisti, un epidoto piemontitico o Mn-pistacitico.

Nei calcescisti, per contro, l'elevata attività di CO_2 può produrre un eccesso di Al nel sistema e quindi tendere a stabilizzare un epidoto di tipo zoisitico, al posto di un granato ricco in Ca.

La ripartizione di Fe e Mg fra granato e fengiti ($K_D\text{Fe/Mg}$ medio = 30, e sempre variabile entro intervalli molto ristretti) testimonia la cristallizzazione all'equilibrio sotto analoghe condizioni P - T per queste fasi mineralogiche nelle diverse litologie (fig. 7).

Discussione petrogenetica

Il confronto fra le caratteristiche paragenetiche dei diversi litotipi consente di identificare i valori più probabili dei parametri termo-barici che governarono questa fase di ricristallizzazione eo-Alpina.

L'associazione di clinopirosseno ricco in Giadeite e granato almandinico povero in Piropo, tipica delle metabasiti delle cinture a Scisti Blu, è generalmente riconosciuta come indicativa di metamorfismo di relativamente alte pressioni e basse o moderate temperature (eclogiti di Tipo C, di COLEMAN): le attuali conoscenze su queste associazioni, e i dati della petrologia sperimentale consentono di dedurre, in prima approssimazione, temperature attorno ai 500°C e pressioni attorno ai 10 Kb (vedi discussioni e bibliografia in: ERNST, 1976; PICCARDO et al., 1979).

Usando i dati composizionali delle coppie granato-clinopirosseno sodico, sicuramente coesistenti nelle diverse litologie femiche, i valori di circa 30 per i $K_D(\text{Fe}''/\text{Mg})$ granato/pirosseno indicano, applicando i più recenti metodi termometrici (RAHEIM e GREEN, 1974; ELLIS e GREEN, 1979), temperature di poco inferiori ai 500°C , per pressioni di 10 kb.

Questi dati sono indirettamente confermati dalla presenza di zoisite (e dall'assenza di lawsonite) nelle litologie Mg-gabbriiche, fatto che indica valori di 400 - 470°C come limiti inferiori delle temperature, nell'intervallo di pressione 8-12 Kb.

Temperature leggermente superiori, per lo stesso intervallo di pressione, sono indicate dalla stabilità del corindone (MATSUSHIMA et al., 1967), in associazione con zoisite nei filoni leucocratici entro le serpentiniti.

In particolare per le litologie metasedimentarie, l'associazione di miche fengitiche ricche in Si (3,6-3,7) e zoisite indica temperature maggiori di 430 - 460°C a pressioni maggiori, rispettivamente, di 8-11 Kb: l'assenza di staurolite limita le temperature al di sotto di 530 - 550°C , in questo intervallo di pressione (VELDE, 1967; NITSCH, 1972; HOSCHEK, 1969).

L'associazione di olivina + antigorite + diopsidi dei sistemi ultrafemici, prossimi al sistema $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($\pm \text{CaO}$) appare limitata, verso le basse temperature, dalla reazione:



e, verso le alte temperature, dalla reazione:



determinate sperimentalmente fino a circa 7 kb (TROMMSDORFF e EVANS, 1974; EVANS et al., 1976; OTERDOOM, 1978); estrapolando a 10 kb i limiti di stabilità di questa associazione, si ottiene un intervallo di oltre 100°, fra circa 490 e 620° C.

Sembra quindi possibile concludere, tenendo conto delle investigazioni strutturali e di mineral chemistry, e delle attuali conoscenze sui sistemi sperimentali più pertinenti ai sistemi naturali considerati, che l'evento eo-Alpino di alta pressione si esplicò comunemente per tutte le litologie ofiolitiche del Gruppo di Voltri, sotto condizioni di temperatura di poco inferiori ai 500° C, a pressioni certamente superiori ad 8 kb, e presumibilmente attorno a 10 kb.

Relazioni fra composizione chimica del sistema e associazione paragenetica

Tenendo conto dei dati acquisiti sulle fasi mineralogiche all'equilibrio nelle diverse paragenesi e sulle loro caratteristiche composizionali, è possibile discutere i rapporti fra la composizione chimica globale della roccia ospite e la composizione paragenetica, ai valori di pressione e temperatura più probabili per l'evento eo-Alpino, per le litologie ofiolitiche più rappresentative.

Le attuali conoscenze sul metamorfismo di alta pressione delle cinture a Scisti Blu indicano come, alle condizioni suddette, tendano a stabilizzarsi ino- e nesosilicati.

Considerando il comportamento di alcuni elementi significativi e la loro ripartizione fra i due tipi strutturali suddetti, i coefficienti di distribuzione ino/neso sono sempre elevati per il Na, bassi per Al e Fe²⁺ e, inoltre, molto bassi per il rapporto Fe²⁺/Mg.

Considerando le due fasi mineralogiche più comuni, clinopirosseno e granato, alle condizioni termo-bariche suddette e per composizioni idonee del sistema, sembrano stabili composizioni molto variabili per i pirosseni, da termini diopsidici a termini egirin-giadeitici, mentre per i granati non sembrano stabili composizioni a contenuti in Piropo relativamente elevati (superiori al 30 %).

Le caratteristiche associazioni bimineraliche clinopirosseno + granato delle paragenesi eclogitiche (in sistemi basici) sono possibili (considerando in prima approssimazione Si in eccesso e Fe³⁺ assente), quando ⁽³⁾:

- il rapporto Na/Al sia inferiore a 1 (valore di tale rapporto nei pirosseni giadeitici);
- il rapporto $\Sigma R^{2+}/(Al-Na) \geq 1,5$ (valore di tale rapporto nei granati Alm-Pi-Gro).

Considerando, inoltre, la distribuzione preferenziale di Fe²⁺ nel granato e di Mg nel pirosseno (elevata frazione almandinica nel granato e molto bassa frazione

⁽³⁾ Nella seguente discussione gli elementi sono intesi come numeri di atomi equivalenti.

ferrosilitica nel pirosseno), come risulta dagli elevati valori del $K_D(\text{Fe}''/\text{Mg})$ fra granato e pirosseno, la paragenesi bimineralica si sviluppa, alle condizioni *P-T* considerate, quando:

— il Fe mostri valori compresi fra circa $3/4$ e $3/2$ del valore di (Al-Na), corrispondenti a composizioni del granato variabili fra 50 e 100 % in Almandino, per sistemi in cui il rapporto Ca/Mg è prossimo a 1 (cioè, $\text{Gro}/\text{Pi} \approx 1$, oltre al rapporto $\text{Ca}/\text{Mg} = 1$ della frazione diopsidica del clinopirosseno):

— il valore di $[\text{Fe} + (\text{Ca}-\text{Mg})]$ sia prossimo a $3/2$ del valore di (Al-Na) (corrispondente a composizioni del granato $\text{Alm} + \text{Gro} = 100\%$), oppure più basso (corrispondente alla comparsa della molecola Piropo nel granato), in sistemi con rapporto Ca/Mg maggiore di 1.

Nel caso in cui il rapporto Ca/Mg sia sensibilmente inferiore a 1, non pare possibile la stabilizzazione di una paragenesi bimineralica granato + clinopirosseno, in quanto il granato dovrebbe essere troppo ricco in Pi rispetto alle composizioni compatibili con le condizioni termo-bariche considerate.

Per condizioni sensibilmente differenti da quelle sopra schematizzate la paragenesi bimineralica dovrà essere, quindi, accompagnata o sostituita da altre fasi o associazioni di fasi mineralogiche, i cui campi di stabilità sono realistici alle condizioni suddette (fra gli altri, cloritoide, cloriti, zoisite, cianite, corindone, antigorite, talco, olivina) (vedi anche fig. 11).

Consideriamo le composizioni chimiche medie delle rocce metagabbliche e metabasaltiche del Gruppo di Voltri (vedi medie riportate in: MESSIGA e PICCARDO, 1980 a: dati selezionati da: MESSIGA et al., 1977; CORTESOGNO et al., 1977; MESSIGA e PICCARDO, 1980 b).

Le rocce Fe-gabbliche sono caratterizzate dai seguenti valori nei parametri considerati: $\text{Ca}/\text{Mg} \approx 1$ (1,016), $\text{Na}/\text{Al} = 0,58$, $\Sigma R^{2+}/(\text{Al}-\text{Na}) = 2,71$, Fe'' (considerato uguale al Fe tot.) maggiore di $3/2$ (Al-Na).

Le rocce Mg-gabbliche e basaltiche sono caratterizzate da: $\text{Ca}/\text{Mg} \approx 1$ (0,937 e 1.164, rispettivamente), $\text{Na}/\text{Al} < 1$ (0,317 e 0,363), $\Sigma R^{2+}/(\text{Al}-\text{Na})$ maggiore di 1,5, Fe'' (considerato uguale al Fe tot.) sempre inferiore a $3/4$ (Al-Na).

I due sistemi fondamentali appaiono quindi caratterizzati, il primo (composizioni Fe-gabbliche) da eccesso di Fe, e il secondo (composizioni Mg-gabbliche e basaltiche) da eccesso di Al, rispetto alla composizione compatibile con una semplice associazione bimineralica a pirosseno sodico (Di + Jd) e granato (Alm).

Per quantizzare queste osservazioni sono state calcolate paragenesi metamorfiche di tipo normativo, a partire dalle composizioni chimiche medie dei diversi litotipi, utilizzando i principali elementi maggiori (Al, Mg, Ca, Fe, Na, Si, che rappresentano sempre oltre il 90 % dei cationi presenti), ricalcolati preventivamente come numero di atomi equivalenti.

È stata dapprima calcolata una paragenesi normativa (*A*), a minerali normativi composizionalmente semplici, calcolando, nell'ordine, diopside, giadeite, almandino, magnetite, zoisite, cloritoide, clorite, talco, antigorite, forsterite, brucite, cianite, corindone, quarzo (le composizioni ottenute sono riportate in Tabella 1).

La scelta fra le fasi magnesifere (cloritoide, clorite, talco, antigorite, forsterite, brucite), da costruirsi dopo la formazione della zoisite, è stata impostata sulla base del valore dei rapporti Mg/Al e Mg/Si .

Queste paragenesi di tipo normativo sono riportate, inoltre, nel sistema semplificato $Al-Fe-Mg-Ca$ (vedi fig. 8).

A riprova di quanto già discusso, i sistemi Mg -gabbriici e basaltici presentano cianite normativa, accanto a piccole quantità di fasi relativamente molto alluminifere (cloritoide e zoisite).

Sono state, inoltre, calcolate paragenesi normative bimineraliche (pirosseno + granato) (*B*), lasciando variabile la composizione delle fasi (clinopirosseno variabile fra le composizioni estreme $Di-Jd-Acm$, granato variabile fra le composizioni

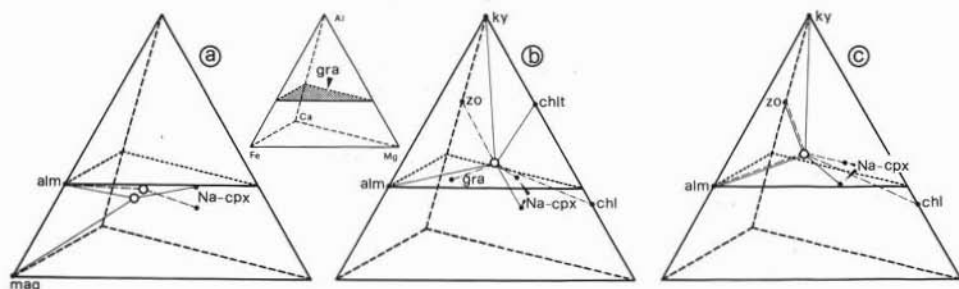


Fig. 8. — Le paragenesi normative (*A*), (*A'*) e (*B*) nel sistema $Al-Fe-Mg-Ca$, per le composizioni medie delle rocce Fe -gabbriiche (8a), Mg -gabbriiche (8b) e basaltiche (8c) del Gruppo di Voltri. O = composizioni medie delle rocce; — = paragenesi (*A*); — · — · — = paragenesi (*A'*); — — — = paragenesi (*B*). È inoltre riportato il piano composizionale dei granati ($Alm-Pi-Gro$).

estreme $Alm-Gro-Pi$), imponendo l'utilizzazione completa delle concentrazioni (numero di atomi equivalenti) degli elementi considerati (eccetto Si) (le composizioni ottenute sono riportate in Tabella 1).

In questo secondo caso, l'eccesso di Fe dei sistemi Fe -gabbriici ha contribuito ad ovviare al deficit di Al , costruendo molecola $Acmitica$ per il pirosseno sodico, mentre l'eccesso di Al dei sistemi Mg -gabbriici e basaltici ha prodotto un aumento percentuale del granato, a spese della frazione diopsidica del pirosseno.

Confrontiamo ora le paragenesi normative (*A*) e (*B*) con i dati petrografici e di mineral chemistry, tenendo presenti alcune considerazioni fondamentali:

- i dati di mineral chemistry disponibili indicano che, molto frequentemente, non si sviluppò equilibratura completa per tutto il sistema, ma significative differenze composizionali per la stessa fase mineralogica esistono per siti microstrutturali differenti (o per momenti diversi di cristallizzazione), nell'ambito dello stesso campione;
- le paragenesi normative calcolate rispecchiano, ovviamente, condizioni di completa equilibratura del sistema;
- le diverse litologie investigate mostrano sempre gradi più o meno spinti di ricristallizzazioni metamorfiche posteriori all'evento eo-Alpino: esse, da un lato,

TABELLA 1
Paragenesi metamorfiche normative di tipo (A)

Minerali normativi		PARAGENESI METAMORFICHE NORMATIVE DI TIPO (A)		
		Fe-gabbri	Mg-gabbri	Basalti
Di	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	37.39%	38.46%	35.48%
Jd	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	27.97%	19.86%	28.40%
Alm	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	10.14%	5.29%	8.68%
Mgt	Fe_3O_4	8.49%	-	-
Zo	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$	-	-	2.19%
Chlt	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$	-	1.38%	-
Chl	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	-	-	-
Tlc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-	-	-
Ant	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	-	-	-
Fo	Mg_2SiO_4	-	-	-
Br	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-	-	-
Ky	Al_2SiO_5	-	13.46%	11.83%
Cor	Al_2O_3	-	-	-
Qz	SiO_2	16.01%	21.55%	12.70%

PARAGENESI NORMATIVE DI TIPO (B).

Fe-Gabbri	Na-cpx ($\text{Di}_{50}\text{Jd}_{30}\text{Ac}_{20}$)	81.20%
	Granato (Alm_{100})	18.80%
Mg-gabbri	Na-cpx ($\text{Di}_{43.8}\text{Jd}_{56.2}$)	38.48%
	Granato ($\text{Alm}_{24.5}\text{Gro}_{35.6}\text{Pi}_{39.9}$)	23.49%
	Quarzo	38.03%
Basalti	Na-cpx ($\text{Di}_{33.5}\text{Jd}_{66.5}$)	45.00%
	Granato ($\text{Alm}_{35}\text{Gro}_{36.5}\text{Pi}_{28.5}$)	26.07%
	Quarzo	28.93%

PARAGENESI NORMATIVE DI TIPO (A').

Mg-gabbri	Onfacite ($\text{Di}_{50}\text{Jd}_{50}$)	42.69%
	Granato ($\text{Alm}_{50}\text{Gro}_{25}\text{Pi}_{25}$)	11.40%
	Zoisite	5.71%
	Clorite	2.96%
	Quarzo	37.23%
Basalti	Onfacite ($\text{Di}_{45}\text{Jd}_{55}$)	56.73%
	Granato (Alm_{100})	9.58%
	Zoisite	10.12%
	Clorite	2.66%
	Quarzo	20.91%

tendono a mascherare le relazioni microstrutturali fra le fasi relitte di alta pressione, e possono aver completamente obliterato l'esistenza di fasi mineralogiche più antiche, dall'altro indicano l'apertura del sistema (circolazione di fluidi) e la possibilità di processi metasomatici che abbiano variato, anche significativamente, la composizione del sistema in tempi successivi alla blastesi dei minerali di alta pressione.

Fe-gabbri

La paragenesi (A) (onfacite + almandino + magnetite + quarzo) sembra in contrasto con le osservazioni petrografiche: le eclogiti meno retrocesse non mostrano generalmente ossidi di Fe stabili, anche se una frazione del Fe può essere presente in solfuri.

La paragenesi (B) [Na-cpx(Di₅₀Jd₃₀Acm₂₀) + Alm] sembra invece perfettamente compatibile con i dati petrografici e composizionali.

Mg-gabbri

Sia la paragenesi (A) (onfacite + almandino + cianite + quarzo) che la paragenesi (B) [Na-cpx(Di₄₄Jd₅₆) + granato(Alm_{24,5}Gro_{35,5}Pi₄₀) + quarzo] non sembrano compatibili con i dati, anche se non possono essere completamente escluse.

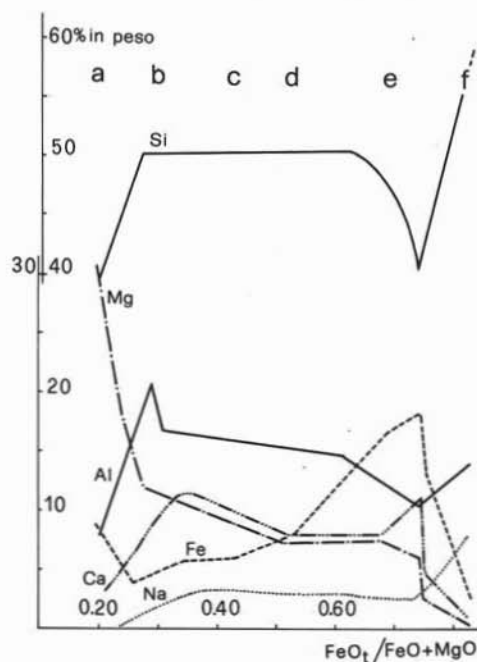


Fig. 9. — Variazione dei principali elementi maggiori (ossidi % in peso), al crescere del rapporto $FeO_{tot.}/FeO_{tot.}+MgO$, nelle più comuni litologie ofiolitiche dell'Appennino settentrionale (dati da: SERRI e SAIITA, 1980; BECCALUVA et al., 1980). (a) = duniti, (b) = troctoliti, (c) = gabbri, (d) = gabbronoriti, (e) = Fe-gabbri e dioriti, (f) = plagiogranati.

Basalti

Sia la paragenesi (A) [onfacite (Di_{55,5}Jd_{44,5}) + almandino + cianite + quarzo] che la paragenesi (B) [Na-cpx (Di_{33,5}Jd_{66,5}) + granato (Alm₃₅Gro_{36,5}Pi_{28,5}) + quarzo] potrebbero essere reali, anche se, a riguardo della paragenesi (A), va ricordato come relitti di cianite non sono mai stati osservati nei campioni inve-

Per la paragenesi (B), in particolare, il pirosseno sodico appare troppo ricco in giadeite ed il granato troppo ricco in piropo. Per il pirosseno sodico, composizioni analoghe a quelle calcolate (molto ricche in giadeite) non sono realistiche neppure nel caso di completa equilibratura fra le fasi pseudomorfiche sul plagioclasio (più ricche in Jd) e quelle pseudomorfiche sul pirosseno primario (più ricche in Di); per il granato, le composizioni calcolate sono più ricche in Pi anche rispetto alla composizione dei granati delle corone attorno alle pseudomorfosi sull'olivina primaria, dove il microambiente chimico consente la stabilizzazione del granato più ricco possibile in Pi (circa 30 %), alle condizioni termo-bariche considerate.

In conclusione, anche la paragenesi (E), pur prossima a composizioni possibili, è poco probabile.

stigati. Il confronto risulta comunque difficoltoso dal momento che, a tutt'oggi, non esistono sufficienti conoscenze sulla mineral chemistry delle fasi di alta pressione in queste rocce, sempre molto retrocesse.

Dal confronto risulta come, nell'ipotesi di una equilibratura completa alle condizioni P - T considerate, per le diverse litologie basiche delle ofioliti metamorfiche del Gruppo di Voltri, una paragenesi bimineralica pirosseno sodico + granato sia fortemente probabile soltanto per i sistemi Fe-gabbriici.

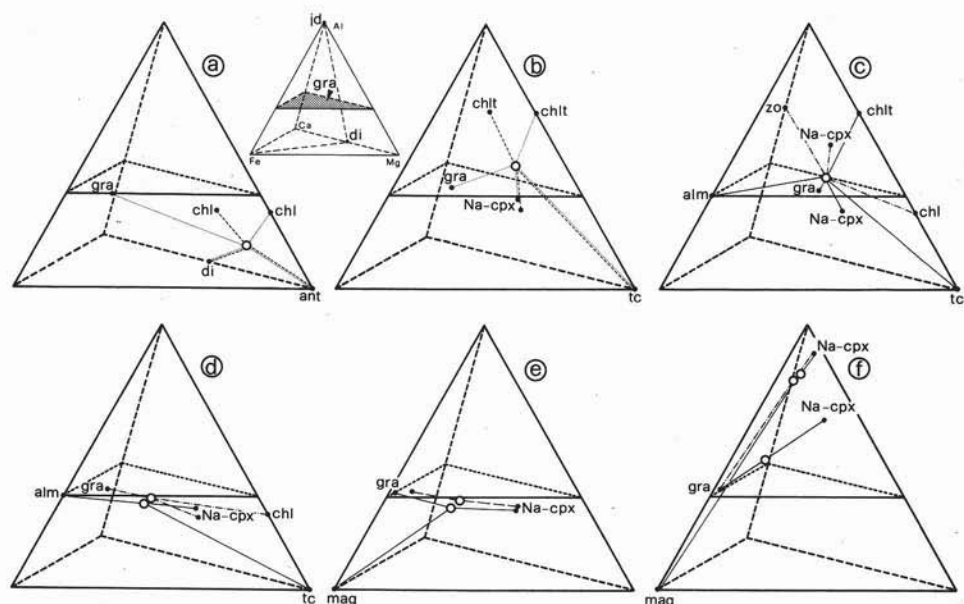


Fig. 10. — Le paragenesi normative calcolate per le composizioni rappresentative di comuni litologie ofiolitiche dell'Appennino settentrionale (da: SERRI e SAIITA, 1980; BECCALUVA et al., 1920) sul sistema rappresentativo semplificato Al-Fe-Mg-Ca.

10a = dunite (BR-2); 10b = troctolite (OL-22); 10c = gabbro (OT-45); 10d = Fe-gabbro (OL-77); 10e = Fe-diorite (OT-70); 10f = diorite (OT-80) (A), e media di plagiograniti (B). O = composizione della roccia totale: — = paragenesi (A); - - - - = paragenesi (A'); — — — = paragenesi (B); = paragenesi (C); - - - - = paragenesi (D).

È inoltre riportato il piano composizionale dei granati (Alm-Pi-Gro).

Il calcolo di una nuova paragenesi di tipo normativo (A'), per le composizioni Mg-gabbriiche e basaltiche, utilizzando composizioni realistiche di pirosseni e granati, indica la presenza di zoisite e clorite in equilibrio con pirosseno e granato (le composizioni ottenute sono riportate in Tabella 1).

Per ottenere maggiori informazioni per i diversi sistemi, sono stati considerati i caratteri composizionali di litologie rappresentative delle associazioni ofiolitiche appenniniche (in particolare, i campioni: BR-2 = dunite, OL-22 = troctolite, OT-45 = gabbro, OL-77 = Fe-gabbro, OT-70 = Fe-diorite, OT-80 = diorite, da

SERRI e SAIITA, 1980; ed inoltre la media di rocce plagiogranitiche, da BECCALUVA et al., 1980; i più significativi parametri composizionali, al variare del rapporto $\text{FeO tot.}/\text{FeO tot.} + \text{MgO}$, per le varie litologie, sono riportati in fig. 9).

Da queste composizioni sono state calcolate, partendo dalla riduzione degli ossidi % in peso a numeri di atomi equivalenti, composizioni normative di tipo (A) e di tipo (A') oppure (B), per tutti i campioni eccetto che per le composizioni dunitica e troctolitica: per queste, infatti, si è preferito calcolare, dapprima, una paragenesi normativa a granati realistici ($\text{Pi max} = 25\%$) (C), e successivamente una più probabile paragenesi normativa (D) a fasi magnesifere debolmente ferri-fere, in accordo con gli elevati rapporti Mg/Fe (queste paragenesi sono state, analogamente, riportate sul sistema semplificato rappresentativo Al-Fe-Mg-Ca , in fig. 10).

Consideriamo in dettaglio i diversi sistemi.

Duniti (e duniti a plagioclasio)

Questi sistemi, che rappresentano le composizioni più sottosature in Si, sono caratterizzati da contenuti molto bassi in Na, bassi in Al e Ca, da bassi a medi in Fe e molto elevati in Mg.

La scarsità di Na consente la formazione di pirosseni molto ricchi in Di e molto poveri in Jd: l'analisi dei parametri considerati indica come gli elevati contenuti in Mg condizionino lo sviluppo di cloritoide, clorite, talco, antigorite ($\pm$ olivina), in dipendenza dell'attività di Al, Si e fluidi.

La paragenesi più probabile sembra essere:

— diopside + clorite + antigorite e/o olivina ($\pm$ granato almandinico).

Troctoliti e gabbri olivinici

Sono sistemi fra i più ricchi in Al e Ca, con contenuti relativamente elevati in Si e Mg, e relativamente bassi in Na e Fe.

I rapporti di concentrazione fra i vari elementi indicano come sia possibile la formazione di un pirosseno sodico di tipo ontacitico, con rapporti Di/Jd maggiori di 1, e, possibilmente, di piccole frazioni di granato almandinico.

Il sistema è comunque caratterizzato da elevate attività di Al e Mg, che condizionano principalmente lo sviluppo di fasi alluminifere-magnesifere, come cloritoide e clorite.

La paragenesi più probabile sembra essere:

— pirosseno sodico + cloritoide + talco $\pm$ granato.

Gabbri a clinopirosseno

In questi sistemi a composizioni intermedie, ma caratterizzati ancora da contenuti relativamente elevati in Al, Si e Ca, intermedi in Mg e relativamente bassi in Fe, i valori dei parametri composizionali, ed in particolare l'alta concentrazione di Al, indicano come l'associazione a pirosseno sodico + granato almandinico possa stabilizzarsi sempre in presenza di fasi alluminifere, magnesifere o calciche, a seconda dei valori del rapporto Ca/Mg e dell'attività dell'Al.

Le paragenesi più probabili sono:

- pirosseno sodico + granato almandinico + cianite $\pm$ quarzo;
- pirosseno sodico + granato almandinico + clorite (o cloritoide) $\pm$ quarzo;
- pirosseno sodico + granato almandinico + zoisite $\pm$ quarzo.

Fe-gabbri e Fe-dioriti

Questi sistemi, caratterizzati da contenuti molto elevati in Fe, intermedi in Mg, Ca e Al, e bassi in Si, rappresentano le composizioni più idonee a produrre paragenesi bimineraliche a pirosseno sodico + granato almandinico.

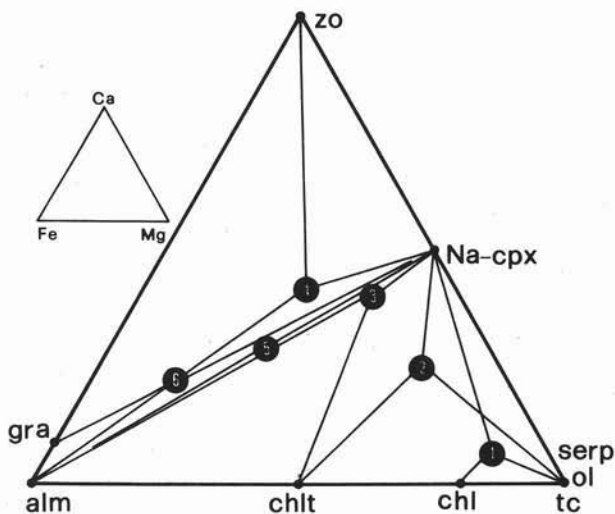


Fig. 11. — Rappresentazione nel sistema semplificato Ca-Fe-Mg delle più probabili paragenesi di alta pressione per i diversi litotipi: 1 = dunite BR-2; 2 = trocilita OL-22; 3 = composizione media dei Mg-gabbri del Gruppo di Voltri; 4 = composizione media dei metabasalti del Gruppo di Voltri; 5 = composizione media dei Fe-gabbri del Gruppo di Voltri; 6 = diorite OT-80 (vedi il testo per i riferimenti bibliografici).

La composizione dei Fe-gabbri cade sulla congiungente Alm-Di (composizioni con rapporto $Mg/Ca = 1$): è quindi stabile, in rocce di questa composizione, una paragenesi bimineralica granato + pirosseno. Le litologie a composizione sensibilmente differente nel rapporto suddetto, ed in particolare con rapporti Mg/Ca maggiori di 1, mostrano la presenza di fasi magnesifere (o magnesio-alluminifere): per composizioni a rapporti Mg/Ca sensibilmente inferiori ad 1, e alte attività di Al, compaiono fasi calcio-alluminifere.

Dioriti

Queste composizioni, caratterizzate da contenuti elevati in Si, Al e Na, e bassi in Ca, Mg e Fe, mostrano rapporti inter-elementari ancora compatibili con lo sviluppo di una paragenesi semplice a:

- pirosseno giadeitico + granato almandinico + quarzo.

Plagiograniti

Queste composizioni estreme, molto povere in Ca, Mg e Fe, relativamente ricche in Al e particolarmente ricche in Na e Si, producono pirosseni sodici

molto ricchi in giadeite, eventualmente accompagnati da piccole frazioni di granato almandinico.

La paragenesi più probabile è rappresentata da:

— pirosseno giadeitico + quarzo $\pm$ granato almandinico.

In conclusione, tenendo conto di quanto sopra discusso e riferendo, in particolare, ai sistemi rappresentativi semplificati, il piano dei granati (Alm-Pi-Gro) e il piano Di-Jd(Ky)-Mag (fig. 10) risultano di particolare importanza per la determinazione della comparsa delle diverse fasi mineralogiche alle condizioni *P-T* considerate: il primo discrimina fra sistemi relativamente ricchi e relativamente poveri in Al, il secondo divide sistemi con rapporto Mg/Ca maggiore e minore di 1.

Per composizioni del sistema che cadano in un'area ristretta lungo l'intersezione dei due piani (e lungo la linea Alm-Di nel sistema semplificato Ca-Mg-Fe, vedi fig. 11) sono altamente probabili semplici paragenesi bimineraliche a granato + pirosseno sodico ($\pm$ quarzo).

Allo spostarsi delle composizioni del sistema di questa area verso l'interno dei quattro settori, in cui i due piani suddetti suddividono il tetraedro (fig. 10), semplici composizioni «eclogitiche» a clinopirosseno + granato diventano sempre meno probabili, poichè la composizione del sistema condiziona lo sviluppo di fasi magnesifere, o alluminifere, o calciche, o calcio-alluminifere, o magnesio-alluminifere, ad affiancare o a sostituire la più semplice paragenesi bimineralica.

Ringraziamenti. — Si ringrazia il C.N.R., Consiglio Nazionale delle Ricerche - Roma, per l'utilizzazione della microsonda elettronica installata presso l'Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Modena e resa disponibile a tutti i ricercatori afferenti al Comitato 05 del C.N.R.

La stesura del presente lavoro ha beneficiato delle proficue discussioni avute con gli specialisti italiani e stranieri durante le riunioni scientifiche e le escursioni del IGCP - Project 39 - VI Ophiolite Field Conference sulle ofioliti metamorfiche delle Alpi occidentali (20 giugno - 5 luglio 1980): a tutti un caldo ringraziamento.

BIBLIOGRAFIA

- BECCALUVA L., PICCARDO G.B. e SERRI G. (1980) - *Petrology of Northern Apennine ophiolites and comparison with other Tethyan ophiolites*. Preceding - International Ophiolite Symposium, Cyprus, 1979, 314-331.
- BEZZI A. e PICCARDO G.B. (1969) - *Studi petrografici sulle formazioni ofiolitiche dell'Appennino ligure. Nota XII: le rodingiti di Carro (La Spezia)*. Boll. Soc. Geol. It., 88, 645-687.
- BEZZI A., DELLA GIUSTA A. e PICCARDO G.B. (1968) - *Sui granati idrati di alcune località del Gruppo di Voltri*. Per. Min., 37, 517-533.
- BOCCHIO R. e MOTTANA A. (1974) - *Le eclogiti anfiboliche in serpentina di Vara*. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 30, 855-891.
- CAWTHORN R.G. e COLLERSON K.D. (1974) - *The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analyses*. Am. Min., 59, 1203-1208.

- CHATTERJEE N.D. (1976) - *Margarite stability and compatibility relations in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ as a pressure-temperature indicator*. Am. Min., 61, 699-709.
- CHIESA S., CORTESOGNO L., FORCELLA F., GALLI M., MESSIGA B., PASQUARÉ G., PEDEMONTE G.M., PICCARDO G.B. e ROSSI P.M. (1975) - *Assetto strutturale ed interpretazione geodinamica del Gruppo di Voltri*. Boll. Soc. Geol. It., 94, 555-581.
- CIMMINO F. e MESSIGA B. (1979) - *I calcescisti del Gruppo di Voltri (Liguria occidentale): le variazioni composizionali delle miche bianche in rapporto all'evoluzione tettonico-metamorfica alpina*. Ofoliti, 4, 269-294.
- CIMMINO F., MESSIGA B., PICCARDO G.B. e ZEDA O. (1979) - *Titanian clinohumite - bearing assemblages within antigoritic serpentinites of the Voltri Massif (Western Liguria): inferences on the geodynamic evolution of piemontese ultramafic sections*. Ofoliti, 4, 97-120.
- CORTESOGNO L., ERNST W.G., GALLI M., MESSIGA B., PEDEMONTE G.M. e PICCARDO G.B. (1977) - *Chemical petrology of eclogitic lenses in serpentinite, Gruppo di Voltri, Ligurian Alps*. Jour. Geol., 85, 255-277.
- DEER A.W., HOWIE R.A. e ZUSSMAN J. (1962) - *Rock forming minerals*. Longmans, London.
- ELLIS D.J. e GREEN D.H. (1979) - *An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria*. Contrib. Mineral. Petrol., 71, 13-22.
- ERNST W.G. (1976) - *Mineral chemistry of eclogites and related rocks from the Voltri Group, Western Liguria, Italy*. S.M.P.M., 56, 293-343.
- ERNST W.G. (1979) - *Coexisting sodic and calcic amphiboles from high pressure metamorphic belts and the stability of barroisitic amphiboles*. Min. Mag., 43, 269-278.
- EVANS B.W., JOHANNES W., OTERDOOM H. e TROMMSDORFF V. (1976) - *Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem*. S.M.P.M., 56, 79-93.
- FLEET M.F. e BARNETT R.I. (1978) - *$\text{Al}^{IV}/\text{Al}^{VI}$ partitioning in calciferous amphiboles from the Frood Mine, Sudbury, Ontario*. Canad. Min., 16, 527-532.
- FRANZ G. e ALTHAUS E. (1977) - *The stability relations of the paragenesis paragonite-zoisite-quartz*. N. Jb. Miner., Abh., 130, 159-167.
- GELATI R. e PASQUARÉ G. (1970) - *Interpretazione geologica del limite Alpi-Appennini in Liguria*. Riv. Ital. Paleont., 76, 1-65.
- HACCARD D. e GRANDJACQUET C. (1977) - *Position structurale e role paléogéographique de l'Unité du Bracco an sein du contexte ophiolitique liguro-piémontais (Apennin - Italie)*. Bull. Soc. Geol. France, 19, 901-908.
- HACCARD D., LORENZ C. e GRANDJACQUET C. (1972) - *Essai sur l'évolution tectogénétique de la liaison Alpes-Appennins (de la Ligurie à la Calabrie)*. Mem. Soc. Geol. It., 11, 309-341.
- HEMLEY J.J., MONTROYA J.W., CHRIST C.L. e HOSTETLER P.B. (1977) - *Mineral equilibria in the $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system: I. Talc-chrysotile-forsterite-brucite stability relations*. Am. J. Sci., 277, 322-351.
- HEMLEY J.J., MONTROYA J.W., SHAW D.R. e LUCE R.W. (1977) - *Mineral equilibria in the $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system: II. Talc-antigorite-forsterite-antophyllite-enstatite stability relations and some geological implications in the system*. Am. J. Sci., 277, 353-383.
- HOSCHEK G. (1969) - *The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks*. Contrib. Mineral. Petrol., 22, 208-232.
- JOHANNES W. e PUHAN D. (1971) - *The calcite-aragonite transition, reinvestigated*. Contrib. Mineral. Petrol., 31, 28-38.
- LOMBARDO B., NERVO R., COMPAGNONI R., MESSIGA B., KIENAST J.R., MEVEL C., FIORA L., PICCARDO G.B. e LANZA R. (1979) - *Osservazioni preliminari sulle ofioliti metamorfiche del Monviso (Alpi occidentali)*. Rend. Soc. It. Mineral. Petrol., 34, 253-305.
- MARESC W.V. (1977) - *Experimental studies on glaucophane: an analysis of present knowledge*. Tectonophysics, 43, 109-125.
- MATSUSHIMA S., KENNEDY G.C., AKELLA J. e HAYGARTH J. (1967) - *A study of equilibrium relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$* . Am. J. Sci., 265, 28-44.
- MAZZUCOTELLI A., MESSIGA B. e PICCARDO G.B. (1976) - *Caratteristiche petrografiche e geochimiche delle prasinita dell'Unità Voltri-Rossiglione (Gruppo di Voltri)*. Ofoliti, 1, 255-278.
- McGETCHIN T.R., SILVER L.T. e CHODOS A.A. (1970) - *Titanoclinohumite: a possible mineralogical site for water in the upper mantle*. J. Geophys. Res., 75, 244-259.

- MESSIGA B. e PICCARDO G.B. (1974) - Rilevamento geo-petrografico e strutturale del Gruppo di Voltri. Il settore nord-orientale: la zona tra M. Tacco e M. Orditano. Mem. Soc. Geol. It., 13, 301-315.
- MESSIGA B. e PICCARDO G.B. (1980 a) - Metamorphic ophiolites of the Voltri Massif and the Montenotte Nappe, Western Liguria. VI Ophiolite Field Conference - Italy, Field Excursion Guidebook, 123-153.
- MESSIGA B. e PICCARDO G.B. (1980 b) - Eclogitic assemblages in Mg-gabbroic protoliths of the Voltri Massif. Ofioliti, 5, 107-110.
- MESSIGA B., PICCARDO G.B. e MAZZUCOTELLI A. (1977) - Le prasiniti del Gruppo di Voltri: le caratteristiche petrografiche e chimiche. Rend. Soc. It. Mineral. Petrol., 33, 549-581.
- MOTTANA A. e BOCCHIO R. (1975) - Superferric eclogites of the Voltri Group (Penninic Belt, Apennines). Contrib. Mineral. Petrol., 49, 201-210.
- NITSCH K.H. (1971) - Stabilität sbezeibugen von prehnit- und pumpellyit- haltigen paragenesen. Contrib. Mineral. Petrol., 30, 240-260.
- NITSCH K.H. (1972) - Das P-T-X_{CO₂} stabilitätsfeld von Lawsonit. Contrib. Mineral. Petrol., 34, 116-134.
- OTERDOOM V.H. (1978) - Tremolite- and diopside-bearing serpentinite assemblages in the CaO-MgO-SiO₂-H₂O multisystem. S.M.P.M., 58, 127-138.
- PICCARDO G.B., MESSIGA B. e CIMMINO F. (1980) - Antigoritic serpentinites and rodingites of the Voltri Massif: some petrological evidences for their evolutive history. Ofioliti, 5, 111-114.
- PICCARDO G.B., MESSIGA B. e MAZZUCOTELLI A. (1979) - Chemical petrology and geodynamic evolution of the ophiolitic metavolcanites (prasinites) from the Voltri Massif piemontese ophiolite nappe (Western Liguria, Italy). Ofioliti, 4, 373-402.
- POPP R.K. e GILBERT M.C. (1972) - Stability of acmite-giadeite pyroxenes at low pressure. Am. Min., 57, 1210-1231.
- RAHEIM A. e GREEN D.H. (1974) - Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficient for coexisting garnet and clinopyroxene. Contrib. Mineral. Petrol., 48, 179-203.
- RAHEIM A. e GREEN D.H. (1975) - P, T paths of natural eclogites during metamorphism. A record of subduction. Lithos, 8, 317-328.
- RYBURN R.J., RAHEIM A. e GREEN D.H. (1976) - Determination of the P, T paths of natural eclogites during metamorphism - record of subduction. Lithos, 9, 161-164.
- REUTTER K., GUNTHER K. e CROSCURTH J. (1978) - An approach to the geodynamic of the Corsica - Northern Apennines double orogen. Alps, Apennine, Hellenides. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 299-311.
- SERRI G. e SAIITA M. (1980) - Fractionation trends of the gabbroic complexes from high-Ti and low-Ti ophiolites and the crust of major oceanic basins: a comparison. Ofioliti, 5, 241-264.
- SMITH D. (1979) - Hydrous minerals and carbonates in peridotite inclusions from the Green Knobs and Buell Park Kimberlitic diametres on the Colorado Plateau. In: The Matle samples: inclusions in the kimberlites and other volcanics. Proc. Sec. Internat. Kimb. Conference, 2, 345-356.
- TROMMSDORFF V. e EVANS B.W. (1974) - Alpine metamorphism of peridotitic rocks. S.M.P.M., 54, 333-352.
- TROMMSDORFF V. e EVANS B.W. (1974) - Titanianhydroxyl-clinohumite: formation and breakdown in antigorite rocks (Malenco, Italy). Contrib. Mineral. Petrol., 72, 229-242.
- VANCE A. e DUNCAN M.A. (1977) - Formation of peridotites by deserpentinization in the Darrington and Sultan areas, Cascade Mountains, Washington. Geol. Soc. Am. Bull., 88, 1497-1508.
- VANOSI M. (1978) - Aperçu schématique des unités paleogeographiques des Alpes Maritimes entre l'Ellero et la Mer Ligure. Mem. Ist. Geol. Univ. Padova, 34, 101-142.
- VELDE B. (1967) - Si⁴⁺ content of natural phengite. Contrib. Mineral. Petrol., 14, 250-258.