

PRECISAZIONI E ARGOMENTAZIONI SU ALCUNI LITOTIPI E LE LORO ASSOCIAZIONI IPOTETICAMENTE RILEVANTI NELLE ROCCE MAGNESITICHE E SILICEE DELLA ZONA DI MONTERUFOLI (ALTA VAL DI CECINA, TOSCANA)

di Piero Pistoia e Giuliano Ghilli

“Birilli fini... sono dal Castello delle Donne, per andare per la via della Serra, a mano manca, v'è un poggio molto grosso, tiene querce sulla cima, vi sono certe crepacce e certi peli lunghi, v'è di belle piastre e vi sono suso appiccicate ad uso di Diamanti”

Antonio di Gentile Guidi da Volterra (1516)

Presso un “*Uccellar da tordi*” passava un filone di “*Bianchi stietti*” che si prolungava fin oltre il Ritasso “*ne Monti di S. Antonio*” (oggi Poggio Castiglione) Giuseppe Antonio Torricelli da Fiesole (1734)

BREVE RIASSUNTO

Rivisitando le cave del Calcedonio in Monterufoli (Alta Val di Cecina), ci è sembrato di individuare, osservando filoni di minerale, ma specialmente studiando le rocce in discarica, cinque gruppi di litotipi i cui attributi risultano rilevanti ad una classificazione delle rocce di cava. I primi tre sembrano costituire una serie paragenetica e gli altri due rappresenterebbero l'effetto di un attacco siliceo idrotermale secondario sui litotipi precedenti e sulle rocce della copertura. Questa classificazione ci ha permesso di rinvenire nel calcedonio almeno due generazioni diverse e successive: l'una da precipitazione lenta e diretta da soluzioni silicee e l'altra da trasformazione dell'opale, fase metastabile del calcedonio. In questa visione acquistano significati nuovi anche le rocce carbonatiche in particolare magnesite e dolomite. Si tratta di percorsi non definitivi, la cui valenza ipotetica può aprire nuove possibilità di interpretazione nei punti di falsificazione.

Revisiting chalcedony quarries, in Monterufoli (Alta Val di Cecina), it looked like locating, examining mineral sill, particularly studying rocks in dump, five groups of lithotypes whose characteristics turn out to be important for a rock quarry classification. The first three seem forming a paragenetic series and the other two would represent the consequence of a secondary siliceous hydrothermal attack on former lithotypes and on the rocks of cover. That classification allowed us to find in the chalcedony at least two different and subsequent generations: the one from a slow and stright precipitation from siliceous solution and the other from opal transformation, chalcedony metastable phase. From that aspect even the carbonatic rocks, particularly magnesite and dolomite, gain new meaning. It's a question of not definitive ways, whose hypothetical value can open new possibilities of interpretation on the points of falsification.

Bei erneuter Besichtigung der Kalkstein brueche in Monterufoli (hohes Cecinatal), erschien uns, bei der Untersuchung der einzelnen Mineralschichten, aber vorallem bei der Analysierung der Gesteine innerhalb der Muellhalde, fuehnf Gruppen ausmachen zu koennen, deren Eigenschaften ausreichend von Bedeutung sind, um die Felsbrocken des Steimbruchs in einem Schemata einzuordnen. Die ersten Drei scheinen aus einer paragenetischen Serie zu bestehen, waehrenddessen die anderen Beiden das Ergebnis einer sekundaeren hydrothermalen silikatischen Veratzung der schon oben genannten und der Abdeckungsgesteins schichten darstellen. Dieses Schemata fuehrte uns zur Entdeckung zweier verschiedener aufeinanderfolge Generationen in bezug auf das Chazedon: die eine in Form von einer verzoeagerten Ausfaellung; angetrieben durch silikatische Loesungen und die andere durch eine Umformung des Opals, eine halbstabile Phase des Chalzedon. Aus dieser Sicht gesehen gewinnen auch die kalkhaltigen Gesteine im besonderen Magnesite und Dolomite an neuer Bedeutung.

Introduzione - Si collezionano minerali per avere un pezzetto di natura a casa, che permetta di rivivere quotidianamente la sorpresa del suo ritrovamento in geositi estremamente particolari, quasi magici quasi sacri, e che racconti una storia lontana mai banale, come sono le storie del mondo. Si collezionano i minerali non con la mente del ragioniere o dell'architetto, ma con quella del poeta-ricercatore curioso ed attento che vede nell'oggetto una densità semantica e spirituale mai scontata, non numerabile fino in fondo, che suscita meraviglia e curiosità tanto da volerne ricercare una storia (*il minerale come risorsa culturale*). Ne deriva immediatamente, senza entrare nel merito, come questo atteggiamento abbia non solo valenza turistica, cioè si ponga come propulsore di turismo culturale (*Turismo della Pietra*), ma in special modo educativa non trascurabili.

Più di trent'anni fa M. Franzini [1] affermava che le cave e le miniere attive, fonti di minerali da collezione, già allora producevano solo minime quantità di materiali di scarto ed erano per lo più

concentrate in un numero limitatissimo di zone, con l'abbandono da tempo dei piccoli "adunamenti" di minerale (le decine di piccole cave e miniere che costellano i nostri territori), diventati antieconomici. Oggi possiamo affermare praticamente l'assenza in Toscana di attività di miniera. D'altra parte questi minerali e cristalli, opere d'arte naturali, paragonabili alle altre (albe e tramonti, fiori e macchie, cieli e mari in tempesta, le cime lontane dei monti...), per lo più nascoste nelle oscurità della terra e nel buio della Pietra, per essere partecipate devono essere scoperte e portate alla luce. Allora se si volesse potenziare, in Toscana e non solo, il collezionismo di minerali, inteso appunto come propulsore di turismo e comunicazione educativo-culturale, non sarebbe irrilevante riattivare questi piccoli "adunamenti", magari facendo brillare ogni tanto qualche mina che porti allo scoperto materiale fresco, sicuri che il collezionismo disinteressato e la ricerca non saranno mai invasivi ed esaustivi come lo era invece lo sfruttamento industriale, falsa e sconsiderata preoccupazione degli attuali gestori dell'ambiente, spesso sprovvisti (si vedano le esose norme restrittive sulla raccolta in alcune regioni, senza differenziare minerali e cristalli dalla roccia o ganga che li contengono). Ricordiamoci come nel passato, certamente più a misura d'uomo, il territorio toscano offriva abbondanza di materiali per i musei di tutto il mondo!

Noi con questo intervento vogliamo solo tracciare qualche percorso attraverso alcune di queste storie, perché il nostro bel campione, nella vetrina illuminata, sveli alcuni aspetti dei suoi infiniti misteri, ma specialmente aprire possibilità di "guardare" e quindi "vedere" in maniera nuova l'oggetto, ponendo il lettore nella prospettiva di nuove interpretazioni e storie in alternativa a quelle accennate e a quelle già scritte (in zone complesse sono sempre possibili svariati percorsi razionali).

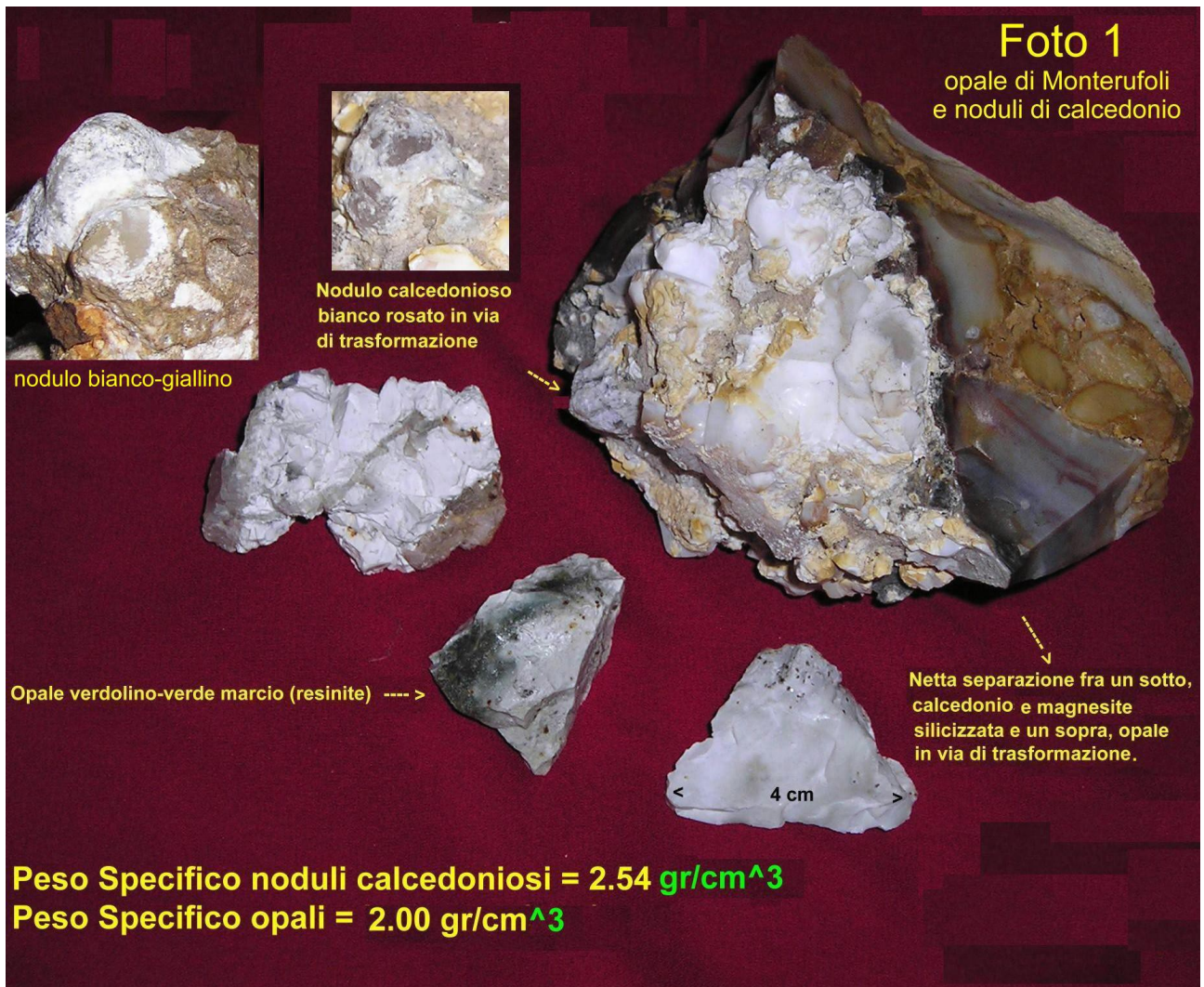
Che cosa sono il calcedonio, la magnesite e l'opale – Accenniamo alle caratteristiche dei minerali statisticamente rilevanti presenti nelle cave in studio. Si tratta essenzialmente di diverse varietà di calcedoni, magnesiti ed altri carbonati di calcio e magnesio e più raramente opali, se trascuriamo la presenza di tracce di solfuri con le loro alterazioni. Per calcedonio si intende un insieme di vari oggetti di silice *pressoché* anidra SiO_2 (quarzo) a struttura *per lo più* microcristallina a carattere ottico nel complesso non attribuibile, a bande alterne ora irregolari e disordinate a quarzo microgranulare, ora a *micro-fibre*, raggate o parallele, visibili al microscopio come cristallini singoli birifrangenti [12] (sistema rombico per gli aggregati fibrosi), fuse intimamente a silice idrata colloidale. L'apporto della silice idrata introduce la dizione 'pressoché anidra' nella nozione di calcedonio e le parti non propriamente cristalline della struttura potrebbero suggerire, anche per il calcedonio, una sua lenta "maturazione" in tempi geologici verso strutture più ordinate, con riflessi possibili anche su aspetti esteriori del minerale, variabili con le sue trasformazioni (aspetto scarsamente investigato), a partire dal limite indicato per la sua fase metastabile (opale, di cui il calcedonio appunto rappresenta la fase più stabile). Il calcedonio si origina in generale per concrezione con spesso superficie stalattitica o mammellonare. Da alcuni autori la sua struttura è detta "criptocristallina" [2], forse per la sua non generalizzata e 'nascosta' birifrangenza. Con proprietà simili al quarzo ha peso specifico leggermente inferiore (vedere tabella) per la presenza di scarse molecole di acqua e per una certa naturale "micro-permeabilità", attribuito ben conosciuto nell'ambito della sua utilizzazione (possibilità di colorazioni artificiali). Se traslucido ha lucentezza per lo più ceroide, a differenza del quarzo cristallino che è di aspetto vetroso, ialino o ametistino e talora fumè o citrino, che, nel caso in studio, in druse o geodi, è sempre privo di prisma o quasi e passa gradualmente alle sue forme microcristalline più o meno "nascoste". Da notare che la dizione "quarzo microcristallino" attribuito spesso a quella di geodi o druse di quarzo a cristalli minutissimi ma sempre risolvibili con lente, è impropria [13]. Se puro ha color bianco-azzurro (il "*tranquillo e simpatico color fior di lino ora volgente al chiaro e ora a un violaceo livido*" di D'Achiardi ("Mineralogia della Toscana", Nistri (Pi), 1872-73, in due volumi, leggibili anche in ristampe recenti nell'Editore Forni), ma per impurità acquista colori svariati, corrispondenti alle diverse varietà: *corniola*, rossastro; *sarda*, bruno; *plasma*, verde scuro e la varietà *crisoprasio* è un calcedonio verde giallino o verde-pomo per presenza di nichel. Per non parlare delle due varietà molto note *agata* (con zone di diversi colori) e *onice* (con zone colorate molto evidenziate o completamente nero), molto rara nelle zone in studio. La varietà calcedonio opaco, invece del

traslucido, presentandosi in svariati colori e sfumature, era molto apprezzato per opere di mosaico e per altre commesse. Come affermava Targioni Tozzetti, 1769, con le giallastre si realizzavano arabeschi, fogliami, penne..., con quelle bianco-azzurre, rossicce o leggermente colorate, foglie, fiori, frutti, ecc.. Con una certa frequenza i geodi e druse acquistano i colori del substrato variabili anche da punto a punto. Gli altri minerali strettamente associati al calcedonio perché hanno origine comune, sono il carbonato di magnesio, i carbonati doppi di calcio e magnesio dolomite e la verde miemite talora iridescente, quarzo cristallino, opale (silice amorfa), diaspro (varietà *compatta* di quarzo microcristallino) e il carbonato di calcio ricavato per lo più dalla roccia incassante durante la risalita del fluido idrotermale.

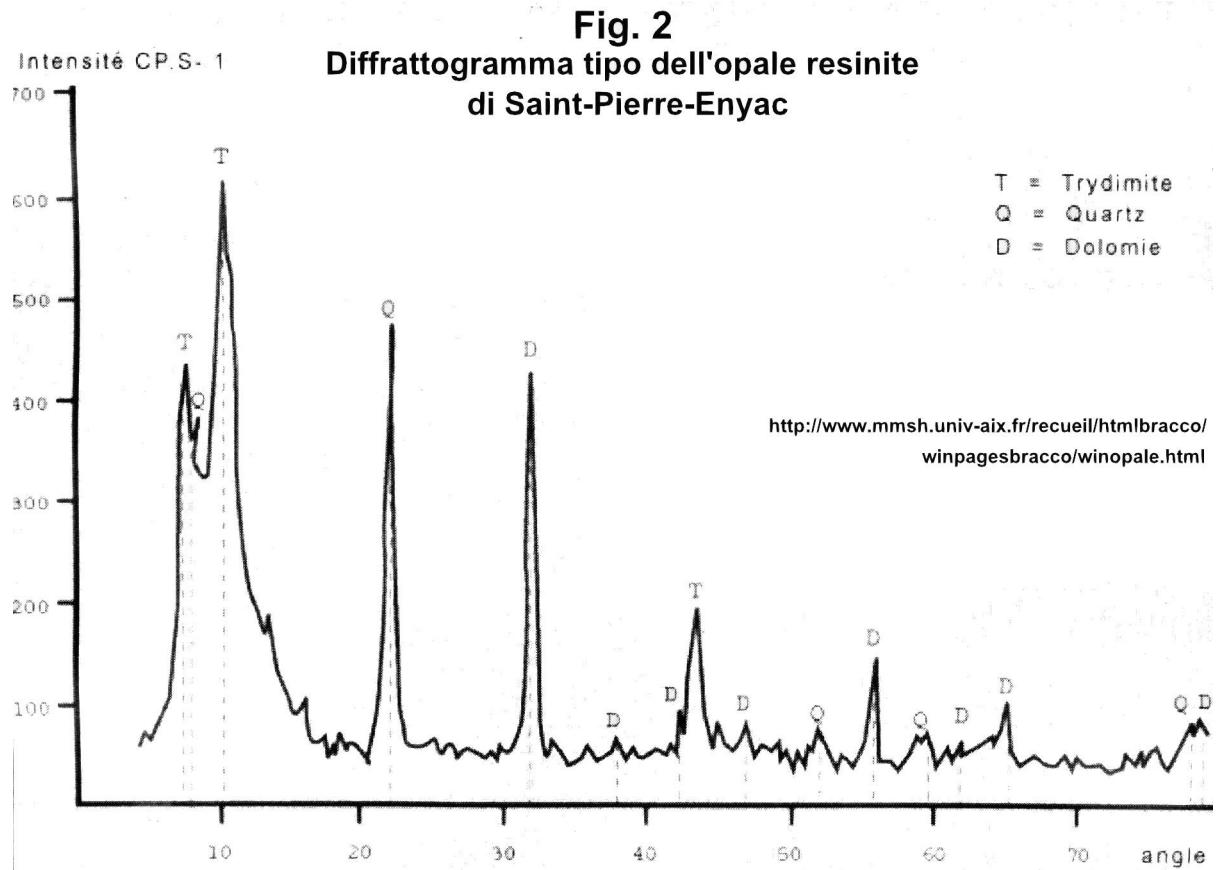
MINERALE	DUREZZA (Scala di Mohs)	PESO SPECIFICO (gr/cm ³)
Magnesite	4.0-4.5	3.0
Dolomite - Miemite	3.5	2.85-2.95
Calcite	3.0	2.71
Quarzo cristallino	7.0	2.65
Quarzo microcrist.	6.5	2.65
Calcedonio	6.5	2.57-2.64
Opale	5.5-6.5	1.90-2.40

Come si vede dalla tabella uno strumento che misuri pesi specifici anche con quattro cifre significative, come una bilancia idrostatica col metodo della tara (lo strumento che abbiamo usato), fornisce sicuramente risultati utili e rilevanti (2^a cifra decimale certa) per discriminare i vari campioni.

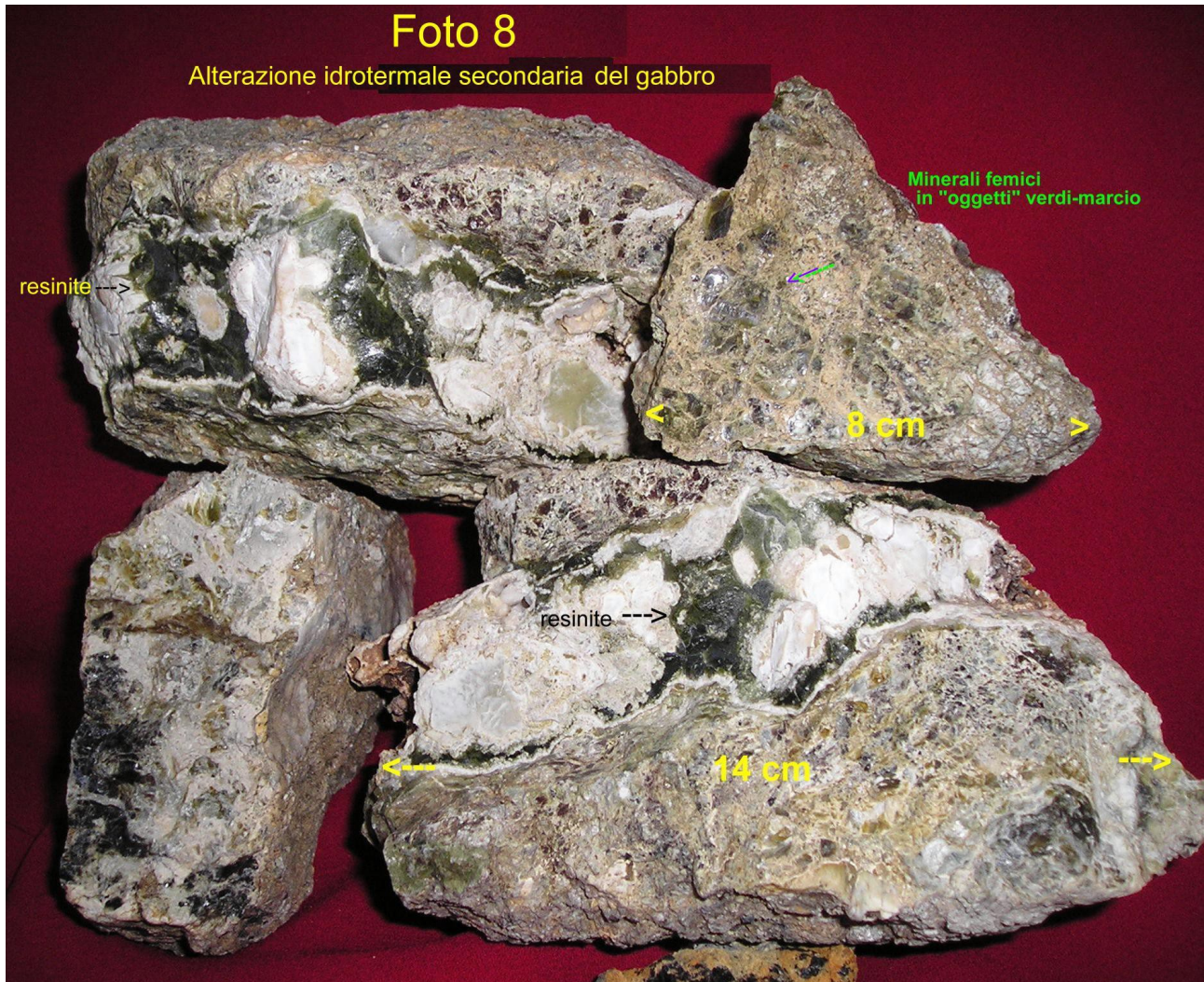
L'opale, una varietà idrata, e quindi leggera, di quarzo amorfo tipicamente colloidale $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con contenuto di acqua dal 3% ($n=0.1$) al 15% ($n=0.6$) [nota 15], rappresenta l'essiccamento più o meno avanzato di un idrogel di silice. Non possiede struttura cristallina, anche se possiede un minimo di ordine reticolare di entità variabile (talora nel diffattogramma ai raggi X dell'opale appaiono le righe molto allargate e poco definite della tridimite, della cristobalite e del quarzo). Molto fragile, se perde acqua rapidamente, può riempirsi di minutissime fratture concoidi (impazzimento). Ha lucentezza vitrea debole, opalescente e spesso lattiginoso; nelle varietà traslucide bianco-azzurrine, è opalescente e iridescente per rifrazione, forse per una fine struttura lamellare o per una microstruttura di sferette di silice interne (*opale nobile*, assente nel nostro ambiente); nella varietà *semiopale* va dal bruno fino al nero, se in ambiente altamente acido. La *fiorite* è biancastro con lucentezza madreperlacea. L'opale opaco, bianco o variamente colorato da impurità, e il semiopale costituiscono l'*opale comune*. L'opale bianco-porcellanaceo, impuro per MgCO_3 , è la varietà più frequente in giacimenti di magnesite (Foto 1).



La nozione di *resinite* nella letteratura risulta polisemica, anche se rimaniamo nell'ambito di rocce silicee. Si legge di un oggetto siliceo, utilizzato dagli Ominidi, rinvenuto a Saint-Pierre-Eynac nel Massiccio Centrale francese chiamato *Opale résinite* e definito come una roccia silicea verde marcio più o meno chiaro formatasi per attività idrotermale legata ad un vulcanismo trachitico-fonolitico regionale, la cui composizione mineralogica ricavata da un'analisi ai raggi X individua picchi allargati di tridimite dominante, quarzo e dolomite (Fig.2).



Per altri versi resinite ha il senso di un minerale opalino leggero verde marcio più o meno chiaro di aspetto colloidale-resinoso. Nella fattispecie abbiamo individuato (Monterufolino), all'interno del gabbro alterato, alcuni filoncelli di qualche centimetro di spessore con noduli silicei bianco-verdastri in una ganga fluidica collosa-resinosa pure silicea verde marcio più o meno chiaro (Foto 8: forse *resinite*).



Inoltre sempre a Monterufolino, in una roccia silicea complessa, un opale bianco-opaco porcellanaceo, che intrappola zone a palombino, sfuma in un'area traslucida di circa sei cm di spessore, variegata di verde marcio più o meno chiaro di $\rho_s = (2.056 \pm 0.008) \text{ gr/cm}^3$ (*opale verde o resinite?*) fino ad avvolgere grossi noduli di calcedonio bruno (Foto 9).



Infine una roccia con pezzi di magnesite probabilmente con dolomite subordinata di $ps = (2.880 \pm 0.005) \text{ gr/cm}^3$ in ganga calcedoniosa (litotipi del 2° gruppo) porta una sovrastruttura silicea leggermente traslucida dal giallino al verde-mela di $ps = (2.517 \pm 0.007) \text{ gr/cm}^3$ (calcedonio 'incipiente' verde o crisoprasio?) (Foto 6).



Sarebbero rilevanti ulteriori controlli di laboratorio. In generale l'opale rappresenta una fase metastabile del calcedonio, si trasforma cioè lentamente in esso cristallizzando e perdendo acqua con un processo naturale di invecchiamento in tempi geologici relativamente brevi. E' da precisare subito che, nel nostro caso, per la gran massa della silice liberata dall'alterazione della serpentina, l'opale sembrerebbe risultare già trasformato in calcedonio; sarebbe trascorso tempo sufficiente o, cosa più probabile, per un ambiente chimico-fisico di cristallizzazione favorevole alla precipitazione diretta della fase più stabile dell'opale (per es., bassa velocità di nucleazione e di accrescimento). Probabilmente lo scarso opale presente in cava avrebbe origine da una silice con storia diversa, trasportata direttamente dal basso da fluidi idrotermali successivi ricchi in silice. In generale, in condizioni di forti sovrasaturazioni - e bastano piccole variazioni di concentrazione nella soluzione di $[H^+]$ od $[OH^-]$ per ottenerle, avendo spesso queste esponenti molto elevati - i nuclei che si formano con più probabilità corrispondono ad una o più fasi metastabili o ad una miscela di tutte quante e non alla fase più stabile.

Esiste una regola empirica secondo la quale la sostituzione di due ioni avviene facilmente a temperatura ambiente, se la differenza fra i raggi ionici non supera il 15% del maggiore. Più alte temperature possono permettere però maggiori tolleranze. Per le leggi dell'isomorfismo i carbonati di calcio e magnesio non potrebbero, a temperatura ambiente o quasi, formare soluzioni isomorfe solide di formula $(Ca,Mg)CO_3$ ($r_{Ca}=0.99 \text{ \AA}$; $r_{Mg}=0.66 \text{ \AA}$; $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$), ma costituire il minerale a formula fissa $CaMg(CO_3)_2$ (dolomite e miemite). In effetti, a dispetto di tutto, già a temperatura ambiente, la calcite in natura può contenere percentuali notevolissime di $MgCO_3$ (anche fino a 30 moli %). La possibilità di formazione di tali cristalli misti metastabili è legata all'alta velocità di nucleazione e di accrescimento. Così generalmente la dolomite non precipita direttamente (i sedimenti in via di formazione ne sono quasi privi), ma si forma per ricristallizzazione delle calciti magnesiache "non permesse" del tipo: $5(Ca_{0.8}, Mg_{0.2})CO_3 \rightarrow 3CaCO_3 + CaMg(CO_3)_2$. Soluzioni ricche di Mg^{++} , provenienti da rocce magmatiche ad olivina,

possono poi, per più o meno debole metamorfismo o per spostamento di Ca da parte del Mg della soluzione, attaccare il carbonato di calcio, rispettivamente dopo o durante la diagenesi, a formare ancora dolomite. *Sembra plausibile allora che le rocce in studio abbiano scarso contenuto di carbonato di calcio.* Esistono le magnesiti ferrihere che sono invece soluzioni isomorfe “tranquille” di carbonato di magnesio e ferro di formula $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ con colore che tende al bruno, es., *mesitina*, piccoli cristalli lenticolari dal giallognolo al bruno (Foto 6), abbondanti nei luoghi in studio, e le dolomiti ferrihere (Ankerite) e le più rare mangesifere: $\text{Ca}(\text{Mg, Mn})(\text{CO}_3)_2$. Esistono infine *rocce magnesitiche*, che possono contenere varie percentuali di magnesite ed altri composti; per es., essere ricche in silice per diagenesi di fanghi ricchi in magnesite e silice separatamente, ottenendo una roccia magnesitica con silice *diffusa*. Non è fuori luogo far mente locale sulla distinzione fra roccia che ha un minerale prevalente e il minerale stesso (es., la dolomia è una roccia costituita per lo più dal minerale dolomite, ma anche da calcite ecc.). Si può formare anche un fango misto di calcare e silice che diagenizza in calcare con contenuto in silice *diffusa* anche notevole (es., i calcari Palombini frequenti nella zona in studio). Talora soluzioni ricche in silice, in particolari ambienti, possono silicizzare rocce preesistenti; così abbiamo le cosiddette *magnesiti silicizzate* per sostituzione metasomatica della silice molecola per molecola al carbonato, es., calcedonio che sfuma in zona magnesitica (Foto 10), talora lasciando la vecchia struttura (*pseudomorfismo*), come sembra accadere eccezionalmente in alcune geodi con relitti silicizzati di lenti magnesitiche. Sono state rinvenute solo tracce di solfuri di metalli pesanti, per es., rame (*calcopirite*), ferro (*marcasite* e *arsenopirite*), e nickel (*millerite*)... e carbonati di origine secondaria, sempre di metalli pesanti (*azzurrite* e *malachite*...) ed eccezionalmente oro nativo [2] [4]. Stranamente in diverse cave è stato forse rinvenuta la fase di alta temperatura della silice (cristobalite), minerale già raro in generale, poco probabile nelle nostre condizioni. La cristobalite si presenta in millimetrici cilindretti di colore dal bianco sporco ad un marroncino tenue, oppure a forma rotondeggiante. Spesso questi cilindretti presentano una piccola strozzatura sulla superficie laterale (come una lattina di birra strizzata di lato). In tutti i casi queste forme geometriche appaiono vuote internamente (Foto 2). Vedere foto iniziale post.

Calcedonio, magnesite ed opale: dove si trovano e come si presentano mediamente in cava -

Tutte queste mineralizzazioni si collocano all'interno di una enorme plaga di ofioliti (la più grande della Toscana) a forma approssimativa di triangolo isoscele sdraiato su un lato obliquo, col vertice opposto alla base minore presso Poggio Castiglione (gli altri, presso Libbiano a N e Pod. La Corte), esteso per una trentina di chilometri quadrati nella macchia di Monterufoli, nei pressi del Pod. Monterufolino, sul Poggio Castiglione e, sopra Villetta, sul Poggio Gabro, al Pod. Sorbi e Poder Nuovo e lungo il versante destro del torrente Malentrata (vedere Cartina e Fig.1), per nominare i luoghi più importanti.

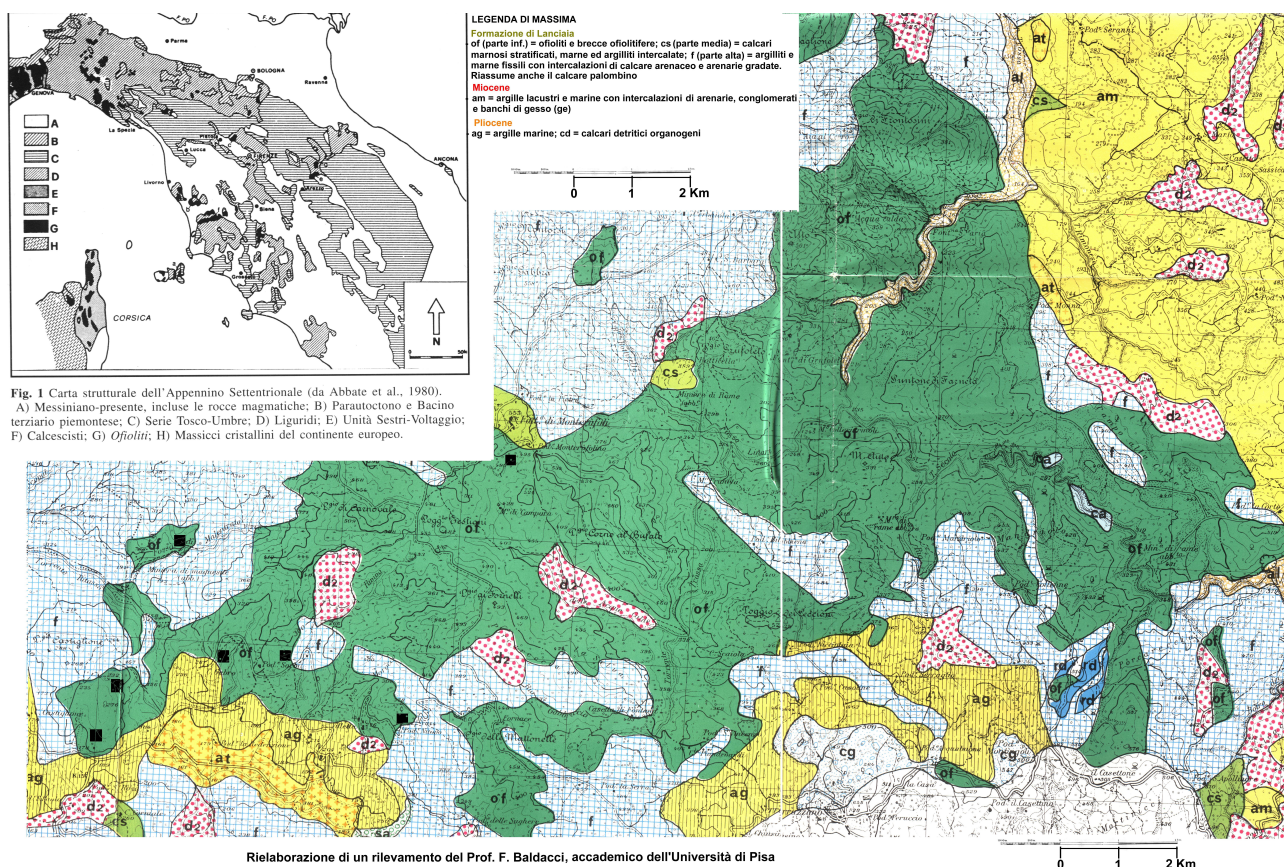


Fig. 1 Carta strutturale dell'Appennino Settentrionale (da Abbate et al., 1980). A) Messiniano-presente, incluse le rocce magmatiche; B) Parautoctono e Bacino terziario piemontese; C) Serie Tosco-Umbre; D) Liguri; E) Unità Sestri-Voltaggio; F) Calcescisti; G) Ofoliti; H) Massici cristallini del continente europeo.

Rielaborazione di un rilevamento del Prof. F. Baldacci, accademico dell'Università di Pisa

Le cave in interesse stanno praticamente tutte nell'area dalla parte del vertice di S-O, da metà altezza in poi. Le magnesiti, diffuse in filoni da pochi centimetri al metro, quando di buona qualità, sono servite nel passato per la produzione di refrattari. Queste contengono fino al 90% di magnesite, anche se presentano come impurezze, Ca, Fe e Si che, nelle rocce del primo livello (vedere dopo), si ritrova in druse di quarzo e noduli di calcedonio, facilmente eliminabili, diventando materiale utile all'estrazione (riducendo le impurezze a qualche punto percentuale). Per svariate ragioni oggi non vengono più sfruttate (scarse dimensioni degli adunamenti, incostanza del contenuto in calcio, calcedonio che aumenta con la profondità dello scavo, importazione di minerale migliore a minor costo...). Franzini [10] propose una riconversione di queste rocce come "marmi" (pietra passibile di pulimento) di pregio, suggerendo nuovi modi di guardare a questa roccia spesso "colorata nelle tonalità chiare di un verde" davvero interessante, ma la sua proposta, accettata in alcuni casi all'inizio (es., nella zona di Gabbro, Li), cadde poi nel nulla.

Per una descrizione più precisa sulla localizzazione, l'aspetto estetico, sui tipi e sulla frequenza delle mineralizzazioni (ma anche sul loro impatto umano e sociale) nelle diverse cave vedere: R. Nannoni [2]; A. Marrucci [3]; G. Brizzi [4]; Marrucci-Nannoni [22]. In particolare per le svariate forme ed abiti cristallini relativi ai diversi minerali vedere D'Achiardi (op. cit.).

Data la generale inaccessibilità delle cave e quindi la difficoltà a reperire direttamente dati sistematici relativi alla distribuzione di filoni e filoncelli dei minerali in studio attraverso le sezioni di cava invase ormai dalla macchia, abbiamo ripiegato spesso sull'osservazione diretta di rocce negli scarichi, classificandole in gruppi secondo le dominanze rilevanti ad ipotesi ed al martello. Postuliamo come idea base che esista un processo generativo per tutte le cave in studio che consiste nell'azione da parte di un fluido idrotermale di bassa temperatura con stesse caratteristiche di composizione e termodinamica-chimica, su la stessa roccia bersaglio (serpentinite e altri componenti delle ofioliti). E' plausibile che in generale lo studio di una delle cave possa, almeno nelle linee essenziali come modello-base, estendersi anche alle altre. Ciò che varierà sarà la prevalenza di un tipo di roccia rispetto all'altro che determinò l'utilizzo differenziato delle cave.

Così sembra di poter riscontrare sul campo almeno cinque stadi di mineralizzazione con i rispettivi litotipi (senza contare quelle a solfuri e carbonati di metalli pesanti poco rilevanti) da collegare e porre se possibile in successione paragenetica, forse alcuni corrispondenti a diverse profondità di cava; la prevalenza dell'uno rispetto all'altro orientava appunto l'uso della cava stessa.

- Un **primo livello** (Foto 3) diffuso specialmente a Malentrata e Castiglione, di grossi massi di magnesite compatta o pisolitica e di carbonati pisolitici - ps di un nodulo = $(2.946 \pm 0.003) \text{ gr/cm}^3$ - i cui noduli sono costituiti da magnesite (giallina) iniziale o miemite (verde) compatte con successive minute cristallizzazioni radiali dolomitiche o miemitiche; oppure “pezzi” di magnesite giallina compatta in ganga meno dura miemitica verde, pure compatta, o dolomitica largamente cristallizzata dove “galleggiano” rosette gialline, talora con estese druse o geodi di dolomite lenticolare o di quarzo cristallino di precipitazione secondaria e più raramente geodi di quarzo per intrappolamento di soluzioni silicee.



- Un **secondo livello** (Foto 4) ricco di silice calcedoniosa nella ganga, costituito da pezzi giallini spesso frastagliati di magnesite compatta di $ps = (2.880 \pm 0.005) \text{ gr/cm}^3$, con scarse ricristallizzazioni al bordo, immersi in una ganga di silice calcedoniosa, nella quale si aprono geodi di quarzo nelle varie forme e colori e talora “galleggiano” piccole rosette di magnesite (Foto 4a). Raramente sul quarzo delle geodi “spumeggia” in piccole sferette di pochi millimetri, la bianca, tenera, leggera e rara sepiolite, un fillosilicato idrato di magnesio di chiara origine secondaria (Foto 4b e Foto11).



- Un **terzo livello** (Foto 5) dove prevale la silice in filoncelli ora di calcedonio compatto, di $ps=(2.60 \pm 0.01) \text{ gr/cm}^3$, venato di azzurro più o meno chiaro che può inglobare geodi di quarzo e/o di calcedonio mammellonare di vari colori, ora di diaspro o calcedonio bruno, di $ps=(2.566 \pm 0.005) \text{ gr/cm}^3$, in strati da qualche centimetro a qualche decimetro di spessore, che ingloba talora cavità polverose e bianchicce (residui dell' attacco idrotermale o di carbonati) e geodi di quarzo nelle varie forme e raramente geodi allungati di opale bianco porcellanaceo bordati da calcedonio azzurrino a guisa di onice (Monterufolino). Il peso specifico relativamente più basso del calcedonio bruno fa pensare alla presenza nel corpo di

piccoli vuoti irregolari millimetrici, talora rivestiti da piccole geodi botroidali, più o meno diffusi, che rendono la superficie rugosa e la massa più leggera. La rara presenza di precipitazioni carbonatiche nei filoncelli di calcedonio fa pensare che a questo stadio della paragenesi i carbonati siano diminuiti nella soluzione.



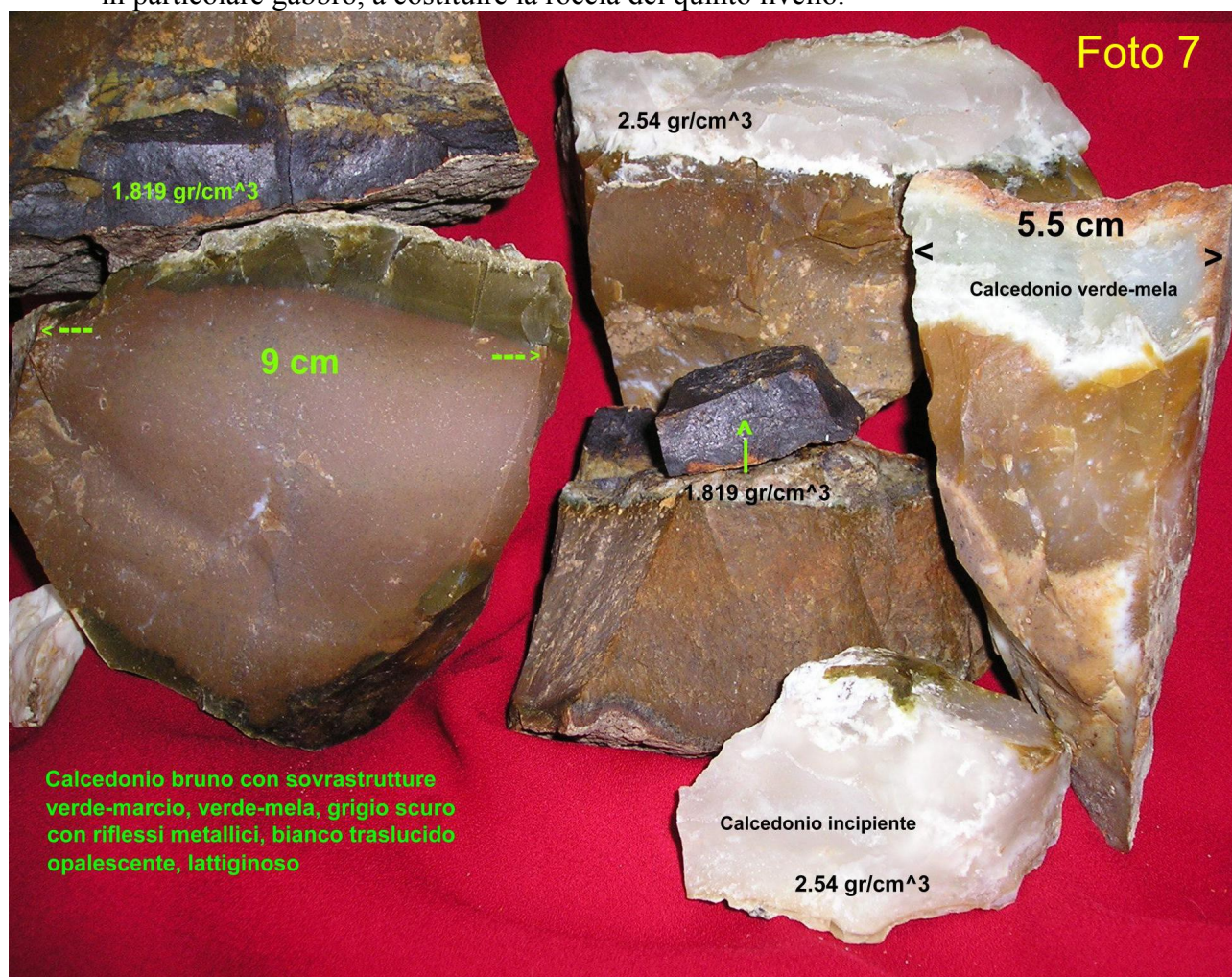
- Un **quarto livello** complesso, che si pensa corrisponda alla superficie dei filoni magnesiaci più o meno silicizzati (2° livello), presenta su essa grumi e formazioni nodulari silicee, più o meno leggere, tormentate, di qualche cm di diametro, ricoperte da una pellicola più o meno spessa e polverosa per lo più bianchiccia, che sembra avvolgere completamente i noduli anche dalla parte della ganga. Questi grumi talora rappresentano fioriture di opale bianco-opaco porcellanaceo, spesso finemente fratturato, con forme spigolose irregolari, associate a noduli con incrostazione bianchiccia, ellissoidali o a ripida cupola, all'interno dei quali appaiono corpi silicei calcedoniosi translucidi (solo in rari casi si tratta di corpi opalini translucidi), bianchi-marroncini ovvero bianchi-lattiginosi più o meno opalescenti (Foto 1 e 6) di peso specifico al bordo della “zona d'ombra” opale-calcedonio verso quest'ultimo, $(2.54 \pm 0.02) \text{ gr/cm}^3$. E' probabile che nella zona d'ombra le strutture ‘transitino’

velocemente. Translucidità e lucentezza opalina danno “... un aspetto di gelatina alle masse più chiare, le quali per trasparenza appaiono anche giallognole o grigio-rose” (D’Achiardi, 1872-73). Tali formazioni si stabiliscono talora sopra una magnesite fortemente silicizzata che spesso sembra passare con continuità verso l’alto a calcedonio opaco di vari colori (Foto 10). Probabilmente esiste una continuità genetica (Foto 1) fra calcedonio ed opale sovrastante: potrebbero esistere così due tipi diversi di calcedonio legati a due processi diversi e successivi nel tempo (calcedonio nella sovrastruttura con opale, calcedonio che sfuma in magnesite, Foto 10, e calcedonio nei litotipi del 2°-3° livello).



- Talora appare un opale porcellanaceo (Foto 1 e 6) che sembra passare, plausibilmente a partire dall’esterno se la trasformazione ha luogo dall’interno, verso questi corpi calcedoniosi translucidi. Infatti la trasformazione dell’opale in calcedonio è favorita se il processo è lento, mentre l’opale alla superficie si presenta per lo più “impazzito” per trasformazione veloce. Così questo calcedonio translucido potrebbe, come una prima ipotesi di lavoro – e a questo livello di input la lasciamo - essere il termine di passaggio dall’opale al calcedonio standard di seconda generazione: opale -> calcedonio translucido bianco-marroncino -> calcedonio opaco sui toni del marrone; opale -> calcedonio traslucido bianco o grigiastro lattiginoso -> calcedonio bianco-celeste-azzurro-violetto. Comunque uno studio di sezioni sottili al contatto potrebbe aumentare la verosimiglianza. Il tutto è impastato in una matrice grigiastra pesante, $\rho_s = (2.713 \pm 0.005) \text{ gr/cm}^3$, di apparenza arenacea grossolana con geodi carbonatiche lenticolari (Foto 6). Più rare appaiono piccole plaghe di opale porcellanaceo di svariati colori o traslucido giallino. La presenza di carbonati più o meno cristallini associati ad opale e noduli calcedoniosi a diversi stadi, a guisa di una sovrastruttura delle rocce del secondo livello, fa pensare ad un tipo di soluzione idrotermale diversa e successiva. Qui opale e carbonati precipitarono pressoché insieme: cristalli lenticolari di carbonati si rinvennero ora negli stessi geodi di silice, ora sui calcedoni derivati, ora sullo stesso opale. Si hanno così situazioni (Foto 6 e 10), in cui l’opale bianco porcellanaceo si trova incluso a guisa di sandwich fra strati bruni di piccole lenti di magnesite (mesitina) e blocchi di calcedonio forse di origine secondaria (Poggio Castiglione lato nord). Infine si rinvennero, sempre sui litotipi del 2° livello, a Monterufolino sovrastrutture calcedoniose ($\rho_s = 2.52 \text{ gr/cm}^3$) verde-mela come appare nella Foto 6. Talora la roccia, costituita da masse compatte di quarzo microcristallino (calcedonio o diaspro bruni del terzo livello) (Monterufolino), presenta alla superficie ora un corpo siliceo calcedonioso stratificato, bianco translucido lattiginoso con lucentezza opalina e frattura appannata di ρ_s

= (2.536 ± 0.006) gr/cm³, ora sovrastrutture silicee nere, leggere con riflessi più o meno metallici di ps = (1.81 ± 0.02) gr/cm³, ora di calcedonio verdastro (Foto 7). Come si vedrà, a nostro avviso si tratta in ogni caso di un attacco siliceo secondario che interessò anche la roccia incassante (calcarei palombini, arenarie, diaspri...), diretto anche a blocchi di ofioliti, in particolare gabbro, a costituire la roccia del quinto livello.



- Un **quinto livello** riassume l'attacco siliceo secondario della copertura e ancora delle ofioliti, in particolare del gabbro (Monterufolino). Formazioni di silice colloidale idrata, costituite da venature "collose" verde marcio più o meno scuro o verde giallino (resinite), a guisa di ganga, inglobano noccioli di silice verde-giallino o verde mela e di silice bianchiccia (Foto 8), a costituire straterelli di qualche centimetro, che attraversano residui di roccia gabbbrica originaria. Pezzi di gabbro alterato rinvenuti a Monterufolino presentano i minerali femici ancora color verde marcio, ma la pseudomorfosi non sembra del diallagio. Troviamo inoltre lamine di calcedonio sui palombini, ben visibili a Monterufolino, a Poder Nuovo e Poggio Castiglione od opale bianco-opaco porcellanaceo che si incastra nelle fratture del palombino o che lascia residui di esso, mentre sfuma verso l'interno in un minerale verde traslucido di varie tonalità di ps = $(2.056 \pm .008)$ gr/cm³ fino ad inglobare grossi nuclei di calcedonio bruno (Foto 9).

Calcedonio, opale e magnesite hanno origine singenetica o epigenetica? – In Val di Cecina i giacimenti di calcedonio associati a magnesite e più raramente ad opale si ritrovano sempre all'interno di rocce serpentinosi. In prima istanza possiamo definire le *ofioliti* come un complesso di rocce basiche ed ultrabasiche (povere di silice: basiche, 45-52 % di SiO₂; ultrabasiche fino al 45%), spesso scompaginate, costituite da gabbri e diabasi, ma anche e specialmente da serpentiniti composte da silicati complessi di ferro e magnesio [7], prodotte da leggero metamorfismo di fondo

oceano a partire dalle peridotiti del mantello, nella fattispecie *Lherzoliti* [5] [6] [7], e di questo antico oceano rappresentano oggi gli unici frammenti rimasti (per una storia delle ofioliti nel quadro dell'evoluzione dell'Appennino Centro-settentrionale vedere note [19] e [20]. Nella zona in studio le ofioliti si rinvenivano in brecce o come olistoliti (grossi massi ofiolitiferi con parziale copertura, anche di qualche Km, franati a metà Paleocene da una terra emersa a N-O, la Ruga del Bracco) situati all'interno della Unità Ofiolitica Esterna, costituita dal Flysch Calcareo-Marnoso del Cretaceo inf.-Paleocene inf. e da quello di Lanciaia del Paleocene sup.-Eocene, ambedue formazioni sedimentarie torbidiche [20]. In sintesi nella Formazione di Lanciaia si trovano, a tutti i livelli, arenarie gradate e brecce ofiolitifere (in alto, brecce ofiolitifere con palombini, in mezzo brecce diasprigne-basaltiche e in basso brecce gabbriiche-serpentinose). Nella parte alta si aggiungono argilliti varicolori fissili; nel corpo, marne e calcari marnosi molto estesi nelle colline in studio (*cs* della Cartina); ofioliti anche con copertura statisticamente più in basso.

La genesi di queste mineralizzazioni, come vedremo, è dovuta all'azione idrotermale di bassa temperatura di acque ricche di anidride carbonica sui minerali della serpentinite, in particolare sui silicati di magnesio che si scindono, per spostamento dell'acido più debole, in silice e magnesite [14], azione che invece non sembra in grado di provocare l'acqua meteorica [16] e comunque l'alterazione meteorica superficiale esterna (altrimenti avremmo queste mineralizzazione ovunque si rinvenivano ofioliti).

Due sono le possibilità di spiegare in generale le mineralizzazioni diffuse nelle rocce ofiolitiche. O esse hanno avuto origine al tempo della loro costituzione nel lontano bacino dell'oceano Tetide (*origine singenetica*), ovvero la loro formazione è legata alle azioni di fluidi mineralizzanti che accompagnano i movimenti di distensione tardivi Mio-Pliocenici (*origine epigenetica*).

Quando si costituì 160 MAF la litosfera oceanica del Tetide, la presenza di numerose fratture in prossimità della dorsale medio oceanica rendeva possibile un moto convettivo dell'acqua del mare, che surriscaldata in profondità, reagendo con tutta una serie di silicati con metalli pesanti (Cr, Fe, Cu e Mn) delle rocce attraversate, li trasformava in composti solubili, depositandoli, nella risalita, sul fondo dell'oceano, dando luogo a giacimenti minerari che seguirono la storia complessa delle stesse ofioliti e che in toscana hanno dato luogo a estesi tentativi di sfruttamento a partire dalla metà del secolo scorso (*genesì idrotermale singenetica in ambiente oceanico*).

D'altro canto, nell'area Toscana Marittima in generale si ha un ridotto spessore di crosta continentale (20-22 Km contro i normali 35 Km) dovuto alla risalita del mantello terrestre e delle relative isoterme che ha prodotto a più riprese riscaldamenti e fusioni di pezzi di crosta nella Toscana meridionale. Questo provoca alti gradienti geotermici e alto flusso di calore su scala regionale (più di 250° a circa 1000 m di profondità nella zona di Larderello, contro i 3° ogni 100 m nel caso standard). In qualche modo a questo collegata è la messa in posto durante il Pliocene (5-2.5 MAF) di manifestazioni magmatiche (es., plutone di Campiglia, quello del sottosuolo di Larderello e il vulcanismo di S. Vincenzo-Roccastrada). Queste bombature post-orogenetiche, caratteristiche di tutte le catene, sono corresponsabili, come già accennato, dei sistemi di faglie dirette a direzione appenninica dalle quali sono potute risalire [8] non solo masse magmatiche, ma anche fluidi magmatico-idrotermali mineralizzanti (giacimenti a pirite e zolfo misti nel Massetano) e infine quelli geotermici (soffioni di Larderello). Nel caso dell'Alta Val di Cecina i fluidi mineralizzanti trovarono un serbatoio preferenziale all'interno del Calcere Cavernoso e Anidridi triassici, orizzonte permeabile fra unità pressoché impermeabili (le unità oceaniche alloctone liguri e le filladi paleozoiche). Si rinvenivano così estese silicizzazioni delle dette rocce permeabili e loro impregnazione di minerali metallici (pirite, galena, blenda, calcopirite ed antimonite, con il codazzo di altri minerali di formazione secondaria). Le faglie dirette a decorrenza appenninica, si orizzontalizzarono a diversi livelli di profondità secondo l'età: nel Pliocene, a livello delle filladi e del Trias; nel Miocene sup., a livello più profondo (intorno ai 10 Km) in corrispondenza della superficie di riflessione K, fra zona rigida e zona duttile. Così, attraversando le coltri alloctone, queste faglie potevano incontrare il serbatoio o agganciarsi in profondità direttamente a fluidi magmatici sottostanti derivati da una enorme massa magmatica acida (ricca in silice) in via di raffreddamento (plutone granitico), con risalita di fluidi idrotermali mineralizzanti anche di bassa

temperatura che, arricchiti dai minerali scambiati con le rocce incassanti (essenzialmente calcare), quando raggiungevano le masse ofiolitiche, su esse provocavano reazioni e scambi originando possibili adunamenti diversi (a seconda anche della termalità dei fluidi) di minerali interessanti (*genesì idrotermale epigenetica*).

I calcedoni, opali e magnesiti dell'Alta Val di Cecina, sempre associati alle ofioliti, formano però adunamenti di minerali essenzialmente dislocati lungo le faglie dirette di direzione appenninica. Risulta così molto improbabile che queste mineralizzazioni si siano formate, per quanto fosse possibile (alta pressione di fondo oceano, anidride carbonica da vulcani sottomarini, grande afflusso di silice e ossidi di magnesio dal metamorfismo di fondo oceano delle peridotiti...), nell'antico oceano Tetide, a partire da 160 MAF, in quanto, strappate con le ofioliti e traslate per centinaia di Km, sarebbero state associate in maniera random alle zone ofiolitiche stesse e non concentrate lungo faglie originatesi molto tempo dopo, a partire da 7 MAF a calare! Ciò convince della loro origine epigenetica. Così la rarità di mineralizzazioni analoghe nelle plaghe ofiolitiche avvalorava l'ipotesi epigenetica ed esclude una loro origine meteorica. Se le mineralizzazioni interessassero anche le coperture neoautoctone [21] in qualche modo, l'avvallo sarebbe definitivo (es., ritrovamento di fossili pliocenici silicizzati in zona di cava). Gli autori però non hanno dati certi su queste mineralizzazioni. Non è esclusa invece un'origine singenetica almeno per alcune delle mineralizzazioni a solfuri presenti nella stessa zona. Ma questa è un'altra storia.

Un possibile racconto ipotetico a partire dalle curve di solubilità dei minerali in gioco –

Accertata la notevole abbondanza di silice nelle aree in studio (calcedonio, quarzo e talora opale) e di vari carbonati di magnesio e calcio ad essa associati (il carbonato di magnesio: magnesite, e i carbonati doppi di calcio e magnesio: dolomite e miemite), accertata la genesi epigenetica e l'associazione costante con le ofioliti delle nostre rocce in studio, la loro genesi mineralogica in tutti i casi (per tutte le cave) è senz'altro collegata agli estesi fenomeni di alterazione che hanno subito le ofioliti in zona, provocati certamente dalla risalita di fluidi idrotermali lungo faglie dirette tardive. Tali fluidi ricchi in CO_2 , arricchiti di bicarbonato di calcio lungo la risalita, in quanto il calcio non poteva derivare tutto dalle serpentine in cui è poco presente, (vedere tabella nota [7]), rallentati dalla quasi impermeabilità delle rocce di copertura attraversate, diffondendosi nella fitta rete di fratturazioni e fessurazioni caratteristiche delle rocce ofiolitiche in specie della zona (olistoliti), avrebbero attaccato i silicati di magnesio delle serpentine con liberazione del carbonato di Mg e di silice colloidale che, sotto condizioni favorevoli, cristallizzava in varie forme non cristalline, cristalline, microcristalline o criptocristalline (opale, quarzo, diaspro e vari tipi di calcedonio), in vari aspetti e in vari rapporti con i detti carbonati [14]. Forse non è escluso che fluidi successivi, come già accennato, trasportassero anche silice libera (Lotti), silicizzando la copertura alloctona (per es., le arenarie e calcari della copertura) ed eventualmente (ancora Lotti) attaccando e trasformando il plagioclasio basico (labradorite) e il diallagio delle ofioliti rispettivamente in opale e smeraldite, un *amfibolo* (inosilicato a doppia catena) quest'ultimo di calcio, magnesio e ferro, verde smeraldo talora pseudomorfo del pirosseno diallagio (inosilicato a singola catena), che si dovrebbe ritrovare, sempre secondo Lotti, a guisa di noduli in una pasta bianchiccia. In questo contesto si produrrebbe anche *resinite* e *crisoprasio*. In effetti gli autori hanno riconosciuto una associazione leggermente diversa (litotipi del quarto livello, Foto 8).

Il comportamento in soluzione dei carbonati di calcio e magnesio, in presenza dei propri soluti, minerali che giocano un ruolo non trascurabile in queste mineralizzazioni, è stranamente molto diverso. In particolare il CaCO_3 è, a temperatura standard, quasi per niente solubile in acqua pura a differenza del MgCO_3 che ha solubilità maggiore. Ambedue, sempre a parità di temperatura, aumentano la solubilità con la pressione di CO_2 anche se in modo diverso (Fig. 3).

Le curve della figura tracciate in maniera qualitativa, anche se in accordo con i dati a disposizione, rappresentano, a temperatura costante, l'andamento della solubilità (in presenza dei propri soluti) con la concentrazione in soluzione di CO_2 . È plausibile per dolomite e miemite una curva intermedia. Rileviamo quanto segue in sede teorico-simulata, argomentando sui grafici delle figure 3 e 4.

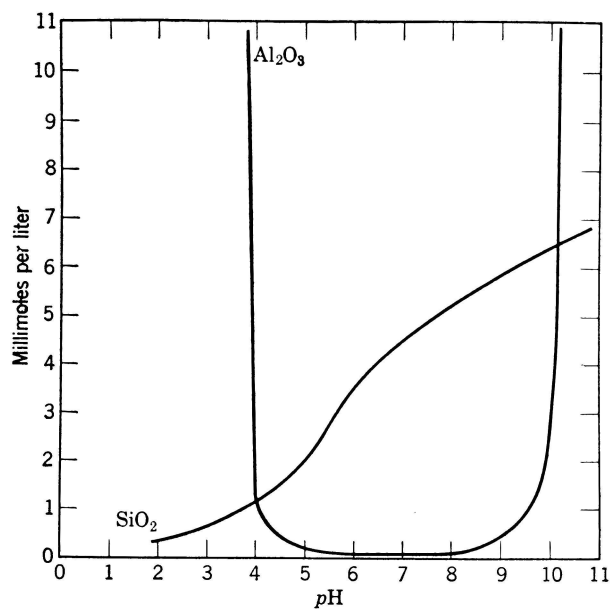
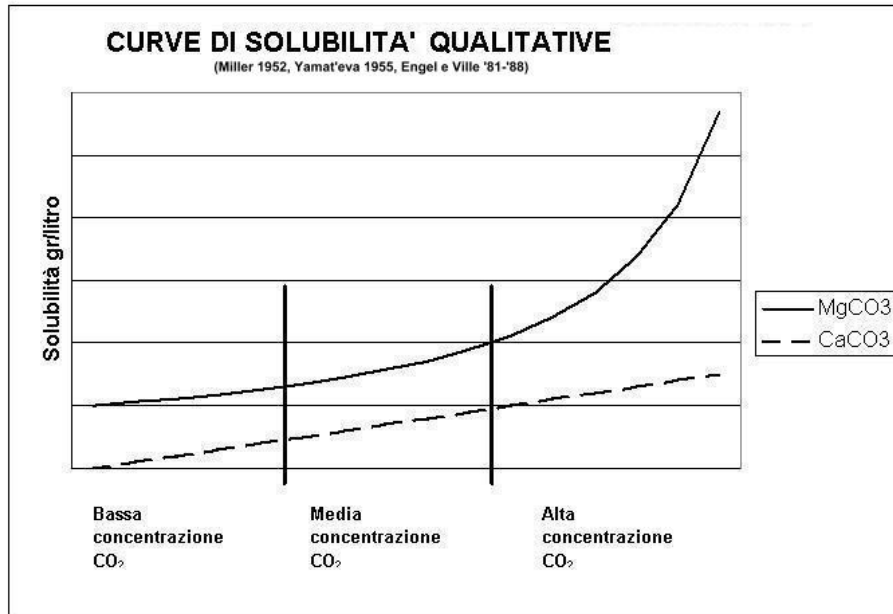
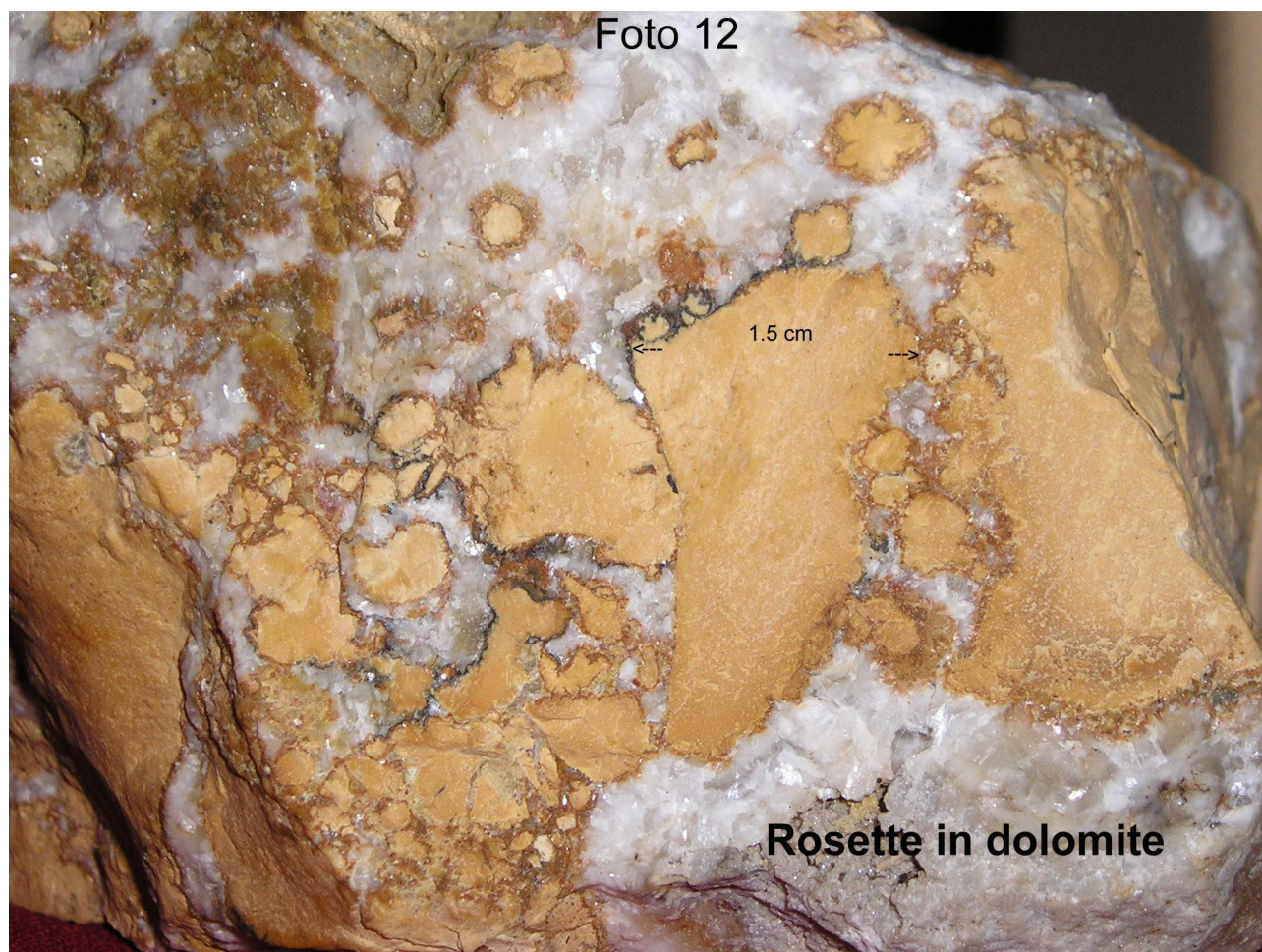


FIGURE 4. The solubility of silica and alumina as a function of pH .
(Da B. Mason "Principles of Geochemistry", 1960, pag.160)

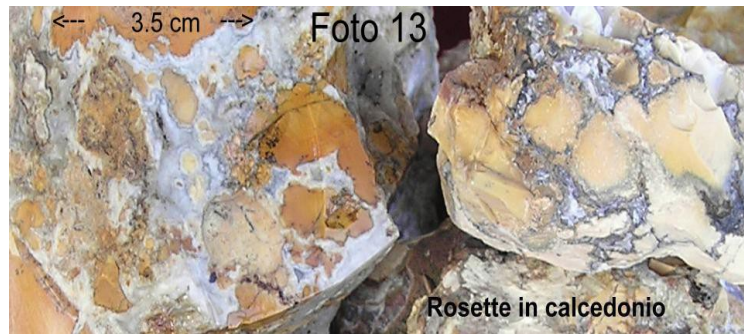
A bassa concentrazione di CO_2 l' MgCO_3 praticamente non cambia la solubilità variando la CO_2 (pendenza quasi zero); cambia di più per il CaCO_3 . Se però il contenuto di CO_2 in soluzione diventa assai elevato, MgCO_3 acquista una solubilità fortissima (più di 30 gr/litro) e una variazione

di CO_2 pur piccola porta un rilevante cambiamento della solubilità del carbonato di magnesio (pendenza alta) e del carbonato doppio di Ca e Mg, anche se in minor grado.



- Così se, in ambiente ricchissimo di anidride carbonica, una soluzione di MgCO_3 ad alta concentrazione e di carbonato di calcio (a concentrazione in soluzione molto più bassa) subisce perdita di CO_2 , si ha una notevole precipitazione rapida nel tempo, di MgCO_3 e proporzionalmente scarsa precipitazione di CaCO_3 (magnesite compatta e pisolitica). La silice colloidale resta in soluzione nelle zone nelle quali il carbonato di Mg precipita in abbondanza, in quanto necessita di un periodo più lungo per precipitare nonostante l'ambiente acido e la temperatura non troppo elevata, mantenendosi in situazione soprassatura; la sua precipitazione avverrà *più lentamente* a livelli più profondi del giacimento [10] *direttamente sotto forma di calcedonio*. Questo ritardo della precipitazione è ben conosciuta dai tecnici dell'ENEL di Larderello ed utilizzato per impedire che la silice ostruisca i tubi. La successiva diminuzione di CO_2 sposta il pH delle soluzioni verso valori più basici favorendo ulteriormente il permanere in soluzione della silice colloidale. Si prevedono così ulteriori stadi di cristallizzazione corrispondenti alla diminuzione di pressione della CO_2 e della velocità di cristallizzazione; in successione: magnesite-miemite pisolitica (roccia verde), magnesite in ganga miemitica microcristallina (roccia compatta verde attorno a plaghe gialline), fino alla magnesite in ganga bianca dolomitica largamente cristallina nella quale possono apparire rosette di magnesite immerse nella cristallizzazione spesso radiale dolomitica diffusa (Foto 3 e 12). *Da notare che la roccia pisolitica per sua natura precipita rapidamente in ambienti instabili e movimentati.*
- La precipitazione di MgCO_3 per una stessa variazione di pressione di CO_2 cambia se tale variazione avviene partendo da una più bassa concentrazione di CO_2 . I comportamenti di MgCO_3 e di CaCO_3 diventano simili per cui perdita ulteriore di CO_2 provoca precipitazione

di MgCO_3 e CaCO_3 (o dolomite o miemite) lentamente insieme con un maggiore inquinamento di calcio ed anche di silice che precipita lentamente con loro (Foto 4). Un fluido ricco di silice e carbonati a bassa pressione di CO_2 , alimenta centri di precipitazione per la magnesite che agglomerano gocce dai dintorni; dopo un certo tempo inizia la flocculazione della silice ‘congelando’ rosette di magnesite nel loro percorso di accrescimento (Foto 13).



Sulla minerogenesi di calcedoni, opali e magnesiti: alcune ipotesi di lavoro - In concreto, la termodinamica di queste precipitazioni, complessa e a molte possibilità, è di non facile comprensione. Comunque doveva trattarsi di un ambiente liquido con temperatura al di sotto di 100° (come vedremo) la cui termodinamica-chimica doveva permettere la costruzione delle rocce diffuse in cava. Come ipotesi di lavoro insieme ad altre possibili proponiamo una storia semplice che descriva, secondo le linee accennate sopra, alcuni ambienti geochimici di formazione. Il prevalere dell'uno o dell'altro determina il cambiamento nell'utilizzazione della cava (estrazione di magnesite oppure calcedonio...) e le rocce prevalenti che si rinvenivano. In generale la soluzione idrotermale, che arrivò dal basso, si modificò reagendo a contatto con le serpentine, e rallentò per la scarsa permeabilità degli strati superiori. Partendo da pressione alta di CO_2 , quando iniziò a calare, si formò rapidamente una grande quantità di magnesite compatta (Foto 3a) e pisolitica piuttosto pura. Col procedere della diminuzione della pressione di CO_2 e della velocità di precipitazione (vedere curve di solubilità) si ebbero in successione: una roccia pisolitica su nuclei magnesitici-miemitici con minute cristallizzazioni centrifughe dolomitiche-miemitiche (roccia essenzialmente verde), magnesite compatta in ganga dolomitica o miemitica pure compatta, praticamente prive di silice a prescindere da silicizzazioni successive (Foto 3b e 3c). Al diminuire ulteriormente della pressione di CO_2 la precipitazione rallentò e la dolomite cristallizzò più vistosamente intorno ai “pezzi” magnesitici più o meno frastagliati e apparvero rosette di magnesite nella ganga dolomitica cristallina bianca (Foto 3d e 12). Al bordo si ebbero anche le prime avvisaglie di silice precipitata, dominante nel livello successivo. L'idrogel di silice, proveniente per lo più dall'alterazione del serpentino (crisotilo [14]), con il resto della soluzione a pressione di CO_2 minore, che trasportava ancora carbonati o carbonati doppi di calcio e magnesio residui nella loro versione solubile, continuò a procedere attraverso fratture. L'aumento del pH stabilizzò ancora la silice in soluzione diminuendo lo stato di sovrassaturazione (Fig. 3). Da ora in poi si trattò certamente di una precipitazione molto lenta per tutti i componenti (pressione di anidride carbonica piuttosto bassa, ambiente più basico che tendevano a stabilizzare la silice in soluzione), e pressoché contemporanea (almeno in parte), per cui certamente una parte dei carbonati precipitava insieme alla silice. Si ebbe così una lenta deposizione di silice, magnesite e carbonato di calcio pressoché insieme, dando un composto magnesitico ricco appunto di silice (anche se plausibilmente essa tendeva a migrare nella ganga) e calcio ($\rho_s = 2.880 \text{ gr/cm}^3$), in una ganga di silice calcedoniosa. La presenza talora di

piccole rosette di magnesite immerse nella ganga calcedoniosa nelle vicinanze del corpo magnesitico maggiore (Foto 4a e 13) sosterebbe l'ipotesi infatti di una lenta cristallizzazione pressoché contemporanea che vede piccole gocce di magnesite galleggianti in un fluido siliceo colloidale denso in procinto di cristallizzare, mentre tendono lentamente ad aggregarsi (analoga interpretazione è riservata per le rosette di magnesite in dolomite cristallina (Foto 3d). Il mondo reale è frattale (corpi generano “semi” di sé nel cosmo, ovvero “semi” si agglomerano in corpi) e sembra non funzionare secondo le semplici leggi della fisica, ma secondo programmi simili al Mathematica di Stephen Wolfram [22]. *Le superfici frastagliate degli oggetti riassumono il modo in cui si accrescono.* Una sezione sottile al bordo ‘accidentato’, studiata al microscopio polarizzatore, potrebbe mettere alla prova l'ipotesi. La soluzione restante essenzialmente ricca in silice in ambiente molto più basico, avrebbe continuato a percorrere le fratture cristallizzando infine in piccoli filoni di calcedonio di diversi colori dal bianco ‘stietto’, all’azzurro, al violetto, al bruno (Monterufolino), (Foto 5). La ragione per cui riteniamo che l’opale non si sia originato in sede di mineralizzazione primaria è che in questo caso “l’opale risulterebbe trasformato in calcedonio, come è avvenuto per la gran massa della silice liberata dall’alterazione della serpentina” [9], perché la silice liberata dalle serpentiniti precipitò a partire da concentrazioni di CO₂ basse e quindi lentamente. In generale possiamo affermare che nella paragenesi ipotizzata il carbonato precipitò prima o contemporaneamente alla silice, raramente dopo: la rara presenza di geodi di magnesite all’interno di corpi silicei potrebbe escludere un intrappolamento di fluidi ricchi in carbonato (per es. non ancora precipitati) all’interno di una massa di silice già precipitata. Mentre una successiva silicizzazione, da un successivo flusso idrotermale ricco in silice questa volta trasportata direttamente dal basso, dopo la paragenesi descritta, in un nuovo ambiente chimico fisico favorevole ad una precipitazione diretta e senza ritardi, potrebbe avere interessato la copertura e tutti i detti livelli di rocce e con tutte le possibilità di precipitazione (la silice ha comportamenti sfuggevoli), privilegiando gli interstrati per una certa profondità, creando larghe druse sopra i filoni di magnesite compatta (Malentrata), aprendosi la strada fra i noduli della magnesite pisolitica, silicizzando la stessa magnesite, costruendo formazioni tormentate sopra gli strati (Foto 1 e 6), dove presero forma grumi di opale spesso “avviluppati” ad “ovoidi” calcedoniosi per lo più bianco traslucidi lattiginosi, o direttamente straterelli dello stesso tipo (fino a 4-5 cm) sopra le rocce del terzo livello (Foto 7), e infine cristallizzando quarzo al posto delle “lenticchie” di magnesite nei relativi geodi, riassorbendo in parte i cristalli lenticolari di magnesite o, eccezionalmente, mantenendo, per pseudomorfismo, la forma precedente almeno in alcuni punti del geode. Questo nuovo flusso era in grado di provocare anche precipitazioni magnesitiche, per cui la MgCO₃ o la dolomite cristallizzarono sopra la stessa silice od opale (Foto 6) già precipitati. Lasciamo al lettore curioso e critico l’opportunità di approfondire ed ampliare (al limite correggere e modificare) i nostri racconti, in particolare la breve storia proposta per le rocce del 4° e 5° livello.

Il possibile ritrovamento, anche se raro, di tracce di solfuri fa pensare alla presenza nei fluidi anche di H₂S con particolari conseguenze nella zona di ossidazione, come la produzione di acido solforico che apre nuove possibilità di mineralizzazione secondaria: attacco dei carbonati con forte liberazione di CO₂, del ferro e del cromo contenuti nel pirosseno e dello scarso ossido di alluminio delle serpentine (inglobabile per es., nell’opale o in nuovi silicati). La scarsa presenza di solfuri fa pensare che i fluidi fossero privi fin dall’inizio delle loro versioni chimiche trasportabili, data la loro bassa termalità, e che le tracce siano dovute a reazioni secondarie fra H₂S sui minerali pesanti dei pirosseni. La presenza dei pochi carbonati dei metalli pesanti è facilmente spiegabile dall’attacco di soluzioni ricche di CO₂ sui corrispondenti solfuri. Il forte aumento del pH dovuto alla solfatizzazione dei carbonati basici può portare all’idrolisi di questi sali e alla circolazione di idrosol di Fe, Al, Mn e Cr, che apre nuove storie. E’ interessante notare infine come la composizione di questi fluidi, sia simile ai fluidi attuali nella zona di Larderello, se si fa eccezione per il boro e per la loro temperatura inferiore. Per la valutazione della temperatura di questi fluidi, seguiremo l’argomentazione di Marinelli [9], a cui gli autori di questo lavoro fanno spesso riferimento in questo paragrafo. La rapida deposizione deve indicare una vicinanza con la superficie del suolo della zona in via di mineralizzazione dove possono verificarsi veloci cambiamenti dell’ambiente

chimico-fisico con conseguenti depositi da soluzioni prima in equilibrio. Tale vicinanza escluderebbe forti pressioni dei gas nelle soluzioni, per cui, se si vuol mantenere alta la concentrazione di CO₂, la temperatura doveva essere piuttosto bassa, certamente inferiore a 100°. L'abbattimento poi vicino alla superficie di tale pressione con reazione endotermica, poteva favorire ulteriormente la diminuzione della temperatura dei fluidi mineralizzanti. D'altro canto la presenza di *cristobalite*, un altro modo anche se raro di presentarsi in natura del quarzo (fase che si forma a temperatura molto elevata fra 1470° ed il punto di fusione della silice), diffusa come abbiamo accennato, in molte cave di calcedonio a Monterufoli, potrebbe far pensare ad un ambiente di mineralizzazione diverso da quello descritto. In effetti, quando la cristallizzazione ha luogo velocemente (per es., in presenza di gas mineralizzatori), la cristobalite può cristallizzare a temperature molto più basse come quelle alle quali è il quarzo la fase stabile. In questa ottica è da ricordare anche la presenza di tracce di cristobalite all'interno dell'opale, fase metastabile del quarzo. Così la cristobalite non è un *orologio geologico* e la sua presenza non dice nulla sulla temperatura di cristallizzazione [11], per cui quella proposta rimane plausibile.

Conclusioni - Si è trattato solo di un racconto ipotetico che vuole individuare un nuovo modo di “guardare” agli oggetti in studio, con nessuna presunzione di verità, che però ha una sua logica; ma, ciò che più conta, per la sua scientificità alla Popper, è che potenzialmente possa essere falsificato e certamente lo è. “*L'unico pensiero che vive è quello che si mantiene alla temperatura della propria distruzione*”, afferma Edgar Morin. L'eventuale falsificazione aprirà infatti possibilità di aggiustare il tiro e nuove direttrici di comprensione. Si riaprirà così a ventaglio una successione di problemi in un processo ancora aperto, nonostante studi lunghi e ripetuti anche recentissimi, ma spesso ridondanti, durati secoli. Porsi punti interrogativi guardando da direzioni poco esperite spesso è più importante delle risposte, dal punto di vista epistemologico di ricerca. In definitiva il porsi problemi, la fantasia insieme alla sorella maggiore, l'immaginazione, che sono più importanti dello stesso sapere (come ebbe ad affermare A. Einstein) e la falsificazione che apre al nuovo, sono i tre aspetti che controllano nuovi modi di vedere il mondo.

Ringraziamenti - Gli autori ringraziano i signori Annette Hartmann e Robert Traupe di lingua tedesca per essersi cimentati nella traduzione del Riassunto e il dott. Ivo Brunetti per averlo tradotto in inglese. Un ringraziamento va al chimico Paolo Mazzinghi per aver fornito le tabelle di solubilità dei minerali, ai tecnici Mauro Franchi ed Enzo Benucci per alcuni controlli di peso specifico condotti con un picnometro, al prof. Bartalesi Lenzi Lido, Dirigente delle Scuole Tecniche Superiori dell'Alta Val di Cecina, per il permesso di accedere alla strumentazione del Laboratorio dell'ITIS di Pomarance, e al tecnico Marusco Boldrini per l'assistenza durante le prove sperimentali. Un ringraziamento anche al tecnico Rolando Cappellini per aver fornito entusiasmo, carte e pubblicazioni. Particolare riconoscenza è dovuta all'accademico dott. Prof. Paolo Orlandi, docente di Mineralogia e Gemmologia a Pisa e appartenente al Comitato di *Referees della “Rivista Mineralogica Italiana”*, per aver letto l'articolo, comunicando un giudizio *complessivamente positivo* per una pubblicazione sulla rivista sopra nominata.

P. PISTOIA e G. GHILLI
Del Gruppo Mineralogico “A U S E R” Cecina (Li)

BIBLIOGRAFIA E NOTE

- 1 – Franzini M. (1971) “I minerali da collezione” Rend. S. I. M. P., 27 (fasc. sp), 514-519.
- 2 – Nannoni R. & Capperi M. (1990) “Miniere e minerali dell'Alta Val di Cecina” AUSER, Cecina.
- 3 – Marrucci A. (1992) “I calcedoni di Monterufoli”, da La Comunità di Pomarance, N.1;
Marrucci A. (2000) “Geositi nel Volterrano”, in Rassegna Volterrana, a. LXXVII, 65-152;
Marrucci A. (1991) “Foreste di Berignone-Tatti e Monterufoli. Geologia, mineralogia e aspetti minerari”, a cura della Comunità Montana Val di Cecina, 33-46.
- 4 – Brizzi G. & Meli R. (1988) “Le pietre silicee della Fattoria di Monterufoli”, Rivista

Mineralogica Italiana 9, 101-110.

5 – Padoa E. (Superv. Bortolotti V.) (1997) “Le ofioliti dell’Appennino Settentrionale”, Il Sillabario N. 4.

6 – De Siena C. (1993) “Ofioliti dell’area di Lanciaia-Montecastelli Pisano (Alta Val di Cecina)”, Firenze, Dip. Sci. della Terra.

7 – Le Lherzoliti sono peridotiti dove oltre ad olivina sono presenti ortopirosseni e clinopirosseni. I pirosseni sono inosilicati con anione Z_2O_6 di formula generale $(W)_{1-p}(X,Y)_{1+p}Z_2O_6$, dove $W=Ca,Na$; $X=Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$; $Y=Al, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{3+}$ e $Z=Si, Al$. Il *diallagio*, clinopirosseno caratteristico delle nostre ofioliti, è un’augite, $(Ca, Na)_{1-x}(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Ti)_{1+x}(Si, Al)_2O_6$, dove x è compreso fra 0.1 e 0.5, che oltre a possedere sfaldatura (110) dei pirosseni, ha anche la sfaldatura (100) dovuta alla presenza di sottilissime lamelle di mescolamento o dovuta ad una geminazione plurima.

CHIMISMO DELLE LHERZOLITI La roccia “madre”

CHIMISMO DELLE SERPENTINITI Appennino settentrionale

SiO ₂	40	± 2	38.4	± 4
TiO ₂	0.2	± 0.2	0.1	± 0.1
Al ₂ O ₃	4	± 1	4	± 2
Fe ₂ O ₃	4	± 2	5	± 2
FeO	5	± 1	3	± 1
MgO	32	± 3	34	± 2
CaO	4	± 1	2	± 1
Na ₂ O + K ₂ O	1.4	± 0.8	0.6	± 0.2
H ₂ O	9	± 2	12	± 4

Le peridotiti si trasformano in serpentiniti, nel loro percorso di risalita verso il fondo oceanico del Tetide, per flusso plastico in una condizione largamente cristallina, quando si manifestano possibilità di idratazione e la temperatura diviene inferiore a 500 °C. Uno degli aspetti problematici (un altro è il reperimento di ingente acqua per le reazioni) è l’aumento di volume di questa trasformazione (densità peridotiti >3, delle serpentiniti compresa fra 2.5 e 2.7), mentre sembra accertato che la serpentinitizzazione avvenga senza aumento di volume. Alcuni prospettano che durante questo processo si possa avere una perdita metasomatica di materiali che possa bilanciare il detto aumento di volume (es., perdita di CaO al bordo ecc.). La questione ci risulta ancora aperta. Le serpentiniti massive sono generalmente verdi-neri molto scure per magnetite o verdi più chiare talora variegata (ranocchiaia). Oltre a serpentino (crisotilo) e magnetite, come minerali aggiuntivi troviamo i fillosilicati clorite e talco, carbonati, brucite, gli anfibioli tremolite e actinolite ecc.. Il serpentino, per lo più crisotilo uno strano fillosilicato avvolto, si può formare, per es., per attacco dell’olivina da parte di acqua e ossigeno in zona di debole metamorfismo: $6(Mg_{1.5}, Fe_{0.5})SiO_4 + O + 6H_2O \rightarrow 3Mg_3(OH)_4Si_2O_5 + Fe_3O_4$. Il talco e la sua alterazione, steatite, hanno formula $Mg_3(OH)_4Si_4O_{10}$; le cloriti hanno formula identica al serpentino con sostituzione isomorfa di Mg con Al e Fe bivalente e di parte degli atomi Si con Al. Nei minerali magnesiaci tremolite e actinolite, la catena doppia degli anfibioli dà luogo all’anione Z_4O_{11} e la formula generale è $W_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}(OH, O, F)_2$. Nella tremolite $W=0$; $X=Ca$; $Y=Mg$; $Z=Si$ e infine $(OH)_2$; nella actinolite al posto del magnesio c’è il ferro bivalente. Per ulteriori approfondimenti vedere [12]

“In generale i minerali aggiuntivi nelle rocce serpentinosi rappresentano trasformazioni endometasomatiche legate alla serpentinitizzazione o più spesso successive a questa. Abbastanza spesso si giunge a masserelle, lenti, chiazze, vene di brucite (idrato di magnesio), carbonati, talco, asbesto con strutture complicate e pittoresche” (C. D’Amico “Le rocce metamorfiche” Patron, 1980, pag.203), oggetto di interesse anche per i collezionisti. Per una ulteriore discussione vedere: Turner F. & Verhoogen J. (1960) “Igrous and Metamorphic Petrology”, McGRAW-HILL, cap. 11.

8 - Pandeli E. & Padoa E. (1998) “Le rocce brecciate triassiche nelle colline metallifere: calcare cavernoso e anidriti di Burano”, Il Sillabario, N. 4.

9 – Marinelli G. (1955) “I Giacimenti di “marcasite” e magnesite nelle serpentine di Macchia Escafrullina (Rosignano M.)”, Atti Soc. Tosc. Nat., Memorie serie A, Vo 79, Pisa.

10 – Franzini M. (1971) “La magnesite”, Rend. SIMP, fasc. sp., 509.511.

11 – Mason B. (1960) “Principles of geochemistry”, J. Wiley & Sons, p. 100.

12 – Artini E. (1981) “I minerali”, Hoepli; Gottardi G. (1978) “I minerali”, Boringhieri, 1978; Moorhouse W. W. (1960) “The study of rocks”, Harper & Brothers; Mottana A. et alii (1995) “Minerali e rocce”, Orsa Maggiore; Gallitelli P. (1970) “Elementi di mineralogia”, Nistri-Lischi; Meresch W. et alii (1990) “Rocce”, Rizzoli. ”.

13 – Quando usiamo il prefisso micro- facciamo riferimento ad una lunghezza dell'ordine di 10^{-6} m, cioè a partire da 1/1000 di cm o 1/100 di mm. Così diciamo che il diaspro è una roccia microcristallina compatta di SiO_2 , per indicare che i singoli cristallini che costituiscono la massa non sono visibili neppure con una lente e la roccia appare omogenea. Non possiamo dire invece di una cristallizzazione di quarzo risolvibile con lente o microscopio stereoscopico (per es., alcuni cristallini al mm), che sia microcristallina, ma a cristalli minutissimi. Al contrario invece è giusto dire che il calcedonio è nel complesso microcristallino (fibre microscopiche anisotrope a simmetria rombica), anche se non sono date le sue caratteristiche ottiche globali perchè ha parti non birifrangenti, tanto da far introdurre da alcuni la dizione “struttura criptocristallina” come a dire “nascosta” all'interno.

14 – Per riassumere l'azione del nostro fluido idrotermale sulle rocce incassanti calcaree e sulle ofioliti e lo strano comportamento della dolomite possiamo pensare ad una espressione complessiva, spesso sbagliata in diverse pubblicazioni, del tipo:

Crisotilo

composto proibito

opale-calcedonio

Se vogliamo al posto delle cinque moli di ‘composto proibito’ possiamo sostituire direttamente $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, riducendo ad 1 il coefficiente del CaCO_3 al primo membro. Alcune molecole di acqua, durante la flocculazione della silice, possono rimanere intrappolate nella silice amorfa o criptocristallina a formare opale o calcedonio. Così, per es., $2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2(\text{SiO}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$, formano due molecole di opale al 13% di acqua [15] ed una di acqua libera. Da notare la necessità delle parentesi!

15 – E' facile calcolare il valore di n nella formula dell'opale, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, conoscendo la % in peso di acqua in esso contenuta (dal 3 al 15%): $0.03 = n \cdot \text{H}_2\text{O} / (\text{SiO}_2 + n \cdot \text{H}_2\text{O})$ e $n=0.1$; al posto di 0.03 possiamo mettere 0.15 ottenendo $n=0.6$; oppure conoscendo n , ricavare la percentuale di acqua.

16 – Braga R. (2001) “Le interazioni idrotermali delle ofioliti toscane”, *Notiziario di Mineralogia e Paleontologia*, n.22

17 – Marrucci A.-Nannoni R. (2003) “Tesori sepolti”, *Comunità Montana dell'Alta Val di Cecina*.

18 – Ghilli G. (1998) “Calcedoni a Monterufoli”, Editrice privata.

19 - Elter P. (1985) “Introduzione allo studio dell'Appennino Sett. nel quadro del sistema alpino”, *Suppl. n. 1 ai quaderni Mus. Stor. Nat., Livorno*, 6:1-21; Plesi G. (1998) “L'Appennino Sett., processi e tempi di formazione di una catena montuosa”, *Il Sillabario*, N.1; Pistoia P. (1999) “Una storia piccola dell'Appennino Sett. (225-100 MAF)”, *Il Sillabario*, N. 4; Pistoia P. (1998) “Cenni alle prime fasi evolutive dell'Appennino Sett. (300-20 MAF)”, *Il Sillabario*, N. 1; Per una chiara e qualificata sintesi sulla geologia dell'Appennino Sett.: Lazzarotto A. (1993) “Elementi di Geologia”, *Silvana Editoriale*, 19-87.

20 – Pistoia P. (2003) “La misteriosa storia delle ofioliti in Alta Val di Cecina ed altrove”, in corso di pubblicazione.

21 – Pistoia P. (2003) “Il Neautoctono a Pomarance e dintorni. Brevi storie sulle rocce dell'ultimo mare”, in corso di pubblicazione.

22 – Wolfram S. (2002) “A new kind of Science”, Wolfram inc.