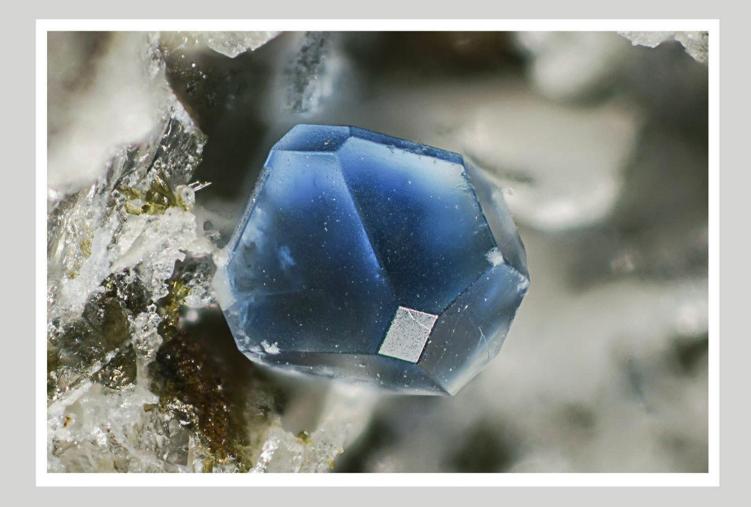


## IL CERCAPIETRE

# RIVISTA ON-LINE DEL GRUPPO MINERALOGICO ROMANO



## GRUPPO MINERALOGICO ROMANO

Associazione culturale senza fini di lucro riconosciuta ai sensi del D.P.R. n.361/2000

www.gminromano.it

RIUNISCE cultori ed appassionati di mineralogia e paleontologia

**PUBBLICA** on-line la Rivista "IL CERCAPIETRE"

**COLLABORA** con il MUST – Museo Universitario di Scienze della Terra

dell'Università Sapienza di Roma e con il Dipartimento di

Scienze dell'Università degli Studi Roma Tre

**PROMUOVE** studi, ricerche, scambi

**ORGANIZZA** conferenze, mostre, attività divulgative e, dal

1979, l'annuale Mostra di Minerali, Fossili e

Conchiglie

**OFFRE** 

**CONSULENZE** per il riconoscimento dei minerali

ASSEGNA il premio annuale "Lapis Latium" a favore di studenti autori di

lavori originali in ambito mineralogico e petrografico della

regione Lazio

## **SEDE**:

c/o MUST – Museo Universitario di Scienze della Terra Dipartimento di Scienze della Terra – "Sapienza" Università di Roma Piazzale A. Moro, 5 – 00185 ROMA - I

Apertura: il sabato non festivo dalle ore 15,30 alle ore 19,00.

Per informazioni:

Tel. 3337964784 - 3338201317 - 3381540941

E-mail: gminromano@tin.it

## IL CERCAPIETRE

Rivista on-line del Gruppo Mineralogico Romano: www.gminromano.it Anno 2018

© - Gli autori degli articoli e delle fotografie sono titolari di tutti i diritti

**Coordinatore:** Roberto Pucci

Collaboratori: Vincenzo Nasti

Roberto Begini Marco Corsaletti Edgardo Signoretti

**Revisori scientifici:** Fabio Bellatreccia

Italo Campostrini

Giancarlo Della Ventura Francesco Demartin Francesco Grossi Michele Lustrino Adriana Maras Annibale Mottana

3

## **SOMMARIO**

40<sup>a</sup> Mostra di minerali, fossili e conchiglie pag. (7 – 8 dicembre 2018)

V. Nasti

I minerali blu della serie sodalite - lazurite del Lazio " 7

G. Della Ventura, I. Di Giorgio, A. Sodo e M. Sbroscia

Depositi e mineralizzazioni a manganese nel Lazio " 22

S. Bernardini

Foto di copertina:

Haüyna, 0,6 mm; Gradoli VT; coll. e foto M. Corsaletti.

## 40a MOSTRA MINERALI FOSSILI CONCHIGLIE 1 - 2 dicembre 2018

Vincenzo Nasti Gruppo Mineralogico Romano

Si è svolta l'1 e 2 dicembre 2018 a Roma, nelle sale del Piano B dell'Ergife Palace Hotel in via Aurelia 619, la 40<sup>a</sup> edizione della Mostra di Minerali Fossili e Conchiglie. Su una superficie espositiva di circa 3000 m<sup>2</sup>, migliaia di appassionati si sono incontrati al tradizionale appuntamento romano per poter condividere le novità del mondo mineralogico, paleontologico e malacologico.

L'evento ha ospitato più di 100 espositori provenienti anche dall'estero e ha registrato un'affluenza di oltre 6000 visitatori.

Nell'ambito della manifestazione è stata organizzata anche la Giornata di Scambio di Micromounts, che, visto il successo riscosso, il GMR ha deciso di riproporre anche nei prossimi anni. Dal 2019, novità assoluta, la partecipazione sarà gratuita.

Il GMR ha avuto il piacere e l'onore di ospitare enti istituzionali quali l'Università degli Studi di Roma Sapienza, l'Università di Roma Tre, l'ISPRA, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale.

Il Gruppo Mineralogico Romano, com'è consuetudine ormai da molti anni, ha organizzato attività didattiche che hanno interessato moltissimi visitatori e le tante Famiglie che hanno scelto di passare qualche ora tra le meraviglie del mondo dei minerali e dei fossili.

Alle conferenze svoltesi in entrambi i giorni della manifestazione hanno assistito anche moltissimi studenti romani.

La serie delle conferenze è iniziata sabato mattina con *La storia della Terra*: dalle origini ai giorni nostri, a cura di Valerio Masella, Dottore in Scienze Geologiche e Socio del GMR; è proseguita nel pomeriggio con *Lo zolfo della Miniera di Perticara (Novafeltria-RN) e la sua genesi*, a cura del prof. Pierpaolo Mattias, Università di Camerino. È ripresa domenica mattina con *La geotermia e le risorse geotermiche in Italia*, a cura di Valerio Masella ed è terminata domenica pomeriggio con *Il vulcano prima del vulcano*, a cura del prof. Michele Lustrino, Diretttore del MUST, Museo Universitario di Scienze della Terra.

Altre attività hanno creato un contorno di altissima qualità didattica e hanno coinvolto centinaia di persone e decine di espositori.

La visione guidata al microscopio di minerali a cura del Gruppo Mineralogico Romano ha lasciato a bocca aperta decine di studenti, giovani, giovanissimi e ... adulti.

La descrizione dell'attività eruttiva del Vulcano Laziale, in tre modelli tridimensionali e replicata più volte nei due giorni, a cura di Valerio Masella, ha consentito la scoperta di tantissime novità sullo stato "silente" del vulcano che guarda Roma. La descrizione del Vulcano Laziale è stata integrata da nuovi pannelli didattici sulla geologia, petrologia e mineralogia vulcanica.

Infine, il Premio Miglior Minerale del Gruppo del "berillo", con esposizione dei campioni in gara e premiazione con targhe e bottiglie di ottimo vino prodotto nelle terre del Vulcano Laziale, ha visto una numerosa partecipazione da parte degli Espositori e dei Soci del GMR. La Commissione di esperti ha assegnato il primo premio al campione di *acquamarina* presentato da Maurizio Casazza, il secondo premio al campione di *eliodoro* presentato da Dario Rolando e il terzo premio al campione di *acquamarina* presentato da Naz Falak. Tutti i campioni premiati provengono dalle regioni ricchissime, dal punto di vista mineralogico, del Pakistan.

Il prossimo appuntamento è per la 41<sup>a</sup> edizione che si svolgerà nei giorni 7 e 8 dicembre 2019.







40ª Mostra di Minerali Fossili e Conchiglie, 8 dicembre 2018, alcuni momenti della manifestazione in una delle due sale.



40ª Mostra di Minerali Fossili e Conchiglie, 8 dicembre 2018, "Mostra Didattica sulla mineralogia laziale", una parte dei poster.



 $40^a$  Mostra di Minerali Fossili e Conchiglie, 8 dicembre 2018, premiazione del Miglior minerale del gruppo del gruppo del "berillo". Foto R. Appiani.



40ª Mostra di Minerali Fossili e Conchiglie, 8 dicembre 2018, una parte dello *staff* organizzativo del GMR. Foto R. Appiani.

## I MINERALI BLU DELLA SERIE SODALITE - LAZURITE DEL LAZIO

Giancarlo Della Ventura $^*$ °, Irene Di Giorgio $^\circ$ , Armida Sodo $^\circ$ e Marco Sbroscia $^\circ$ 

° Dipartimento di Scienze, Università di Roma Tre

\* Associato INFN (Frascati, Roma)

Campioni: Ezio Curti e Roberto Pucci

Foto: Roberto Pucci

Gruppo Mineralogico Romano

## **Introduzione**

Il colore blu è raro in Natura ed ha affascinato l'uomo sin dai tempi più remoti. Nelle antiche civiltà del vicino Oriente e dell'Egitto, il lapislazzuli simboleggiava la forza della vita soprannaturale che è all'origine della potenza degli dei; le inclusioni di pagliuzze di pirite, che invariabilmente la pietra contiene, erano considerate perfette per raffigurare la volta celeste con le sue stelle (Casanova, 2015). La simbologia del blu ha avuto comunque alterne fortune: come ci spiega Michel Pastoureau (2008), il maggior esperto di colori e dei loro significati simbolici, presso gli antichi Greci e Romani il blu aveva una connotazione fortemente negativa, tanto da essere associato alle popolazioni barbare. Esistono diverse sostanze blu in natura, come l'azzurrite (un carbonato idrato di Cu), il turchese (un fosfato di Fe idrato) e l'indaco, un composto organico estratto da una pianta del genere indigofera (Indaco tinctoria, Indaco arrecta), tutte erbacee che crescono spontaneamente nei paesi tropicali o si coltivano in India, estremo oriente e America Meridionale, ed utilizzato dai Maya per produrre il famoso "blu maya". Il materiale blu per eccellenza, usato in gioielleria, come pietra ornamentale e, soprattutto, come pigmento, è comunque il lapislazzuli, una roccia particolarmente dura che si genera per processi di metamorfismo di contatto a partire da un protolite sedimentario calcareo. Cennino Cennini definì l'oltremare, il pigmento estratto dalla roccia, come "un colore nobile, bello, il più perfetto di tutti i colori" nel suo "Libro dell'Arte, o Trattato della Pitturà (inizio sec. XV). In virtù del suo colore blu intenso, questo materiale è stato avidamente ricercato ed utilizzato fin dall'antichità per la fabbricazione di oggetti preziosi (Casanova, 2013, 2015; Parodi, 2015, Mariottini et al., 2017). Il lapislazzuli è costituito da un aggregato di diversi minerali; tra questi la lazurite, un allumosilicato contenente molecole di zolfo (sotto forma di polisolfuri) è quello che conferisce la tipica colorazione blu alla roccia. Da questa è poi possibile ricavare, mediante un complicato metodo di estrazione selettiva delle particelle blu, una polvere che in passato ha acquistato una notevole fama soprattutto nel campo dell'arte come pigmento pittorico, molto richiesto per la sua stabilità ed intensità di colore. I giacimenti di lazurite nel mondo sono estremamente rari; la località storicamente più famosa è l'Afghanistan da cui provengono la quasi totalità delle pietre utilizzate in antichità (vedi Casanova, 2013 e Mariottini et al., 2017); il giacimento di lapislazzuli per eccellenza, attivo da oltre 9000 anni, è quello di Sar-e-Sang (Fig. 1a) situato nella Kokcha Valley, nel remoto Distretto del Badakshan, nel nord dell'Afghanistan.

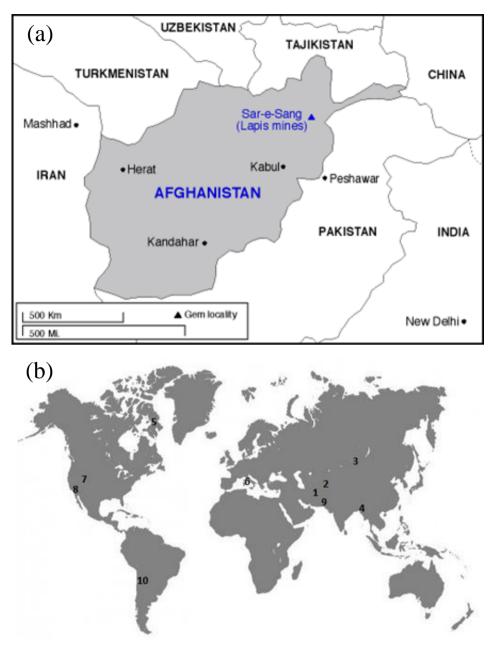


Fig. 1: (a) Il giacimento di Sar-e-Sang, in Badakshan; (b) i Giacimenti di lapislazzuli nel mondo: 1. Badakshan, Afghanistan; 2. Pamir, Tagikistan; 3. Lago Bajkal, Siberia-Russia; 4. Myanmar; 5. Baffin Island, Canada; 6. Lazio, Italia; 7. Wyoming-Colorado-Utah; USA; 8. California, USA; 9. Chagai Hills, Pakistan; 10. Ovalle, Cile

Le miniere di Sar-e-Sang forniscono ancora oggi il materiale migliore e più abbondante rispetto gli altri giacimenti mondiali. Il contesto geologico, in cui si sono formate le miniere è stato studiato da numerosi ricercatori, tra cui Wyart *et al.* (1981). L'estrazione è estremamente difficoltosa perché le miniere sono situate ad altitudini comprese tra i 2700 ed i 5000 metri; ciò comporta che l'attività può essere condotta solo durante i mesi estivi per via delle condizioni climatiche estreme. I depositi, che sono collegati con la capitale Kabul, possono essere raggiunti attraverso piste percorribili inizialmente con veicoli fuoristrada o cavalli, o solo a piedi nei tratti a più alta quota (Parodi, 2015). Quindi, anche se il giro di affari legato all'estrazione dei lapislazzuli rimane molto redditizio, i minatori sono costretti a lavorare, oggi come allora, in condizioni dure e pericolose, e con salari appena sufficienti per sopravvivere. Esistono pochi altri giacimenti nel mondo (Fig. 1b).

Il secondo produttore di lapislazzuli è il Cile, con una produzione di qualità inferiore rispetto all'Afghanistan. In Cile è presente un unico giacimento, quello di Flor de los Andes, situato nella regione di Coquimbo a 3600 metri di altitudine e in un luogo desolato, come i complessi afghani. I numerosi siti archeologici lungo tutta la cordigliera delle Ande testimoniano che l'estrazione della roccia anche in Cile avviene da tempi immemori. I giacimenti del Pamir sono invece da considerarsi quasi recenti, dal momento che la loro presenza è stata scoperta grazie ad una spedizione avvenuta nel 1920. I filoni di lazurite, contenuti principalmente in banchi di marmo a dolomite e negli skarn, sono collocati a quasi 5000 m di altitudine. In Siberia sono noti due giacimenti, ampiamente sfruttati nel corso del XIX secolo, situati sulle sponde del fiume Slyudyanka e del torrente Lazurnaya. Negli Stati Uniti vi sono tre complessi minerari, in California, in Colorado e nella contea di Los Angeles, ma solo quest'ultimo produce lapislazzuli di una qualità paragonabile a quelli afghani. Infine sono noti giacimenti anche in Canada, nell'isola di Baffin, e in Myanmar, Birmania. Che il lapis si ritrovi, seppur in piccole quantità e solo come curiosità mineralogica, anche nella regione vulcanica dell'Italia centrale, è un fatto noto solo agli appassionati di geologia e di minerali. In quest'area, frammenti di lapislazzuli si osservano sotto forma di masse blu inglobate nelle piroclastiti dei Colli Albani (Fig. 2) e dei tufi campani, di dimensione anche di svariati centimetri.

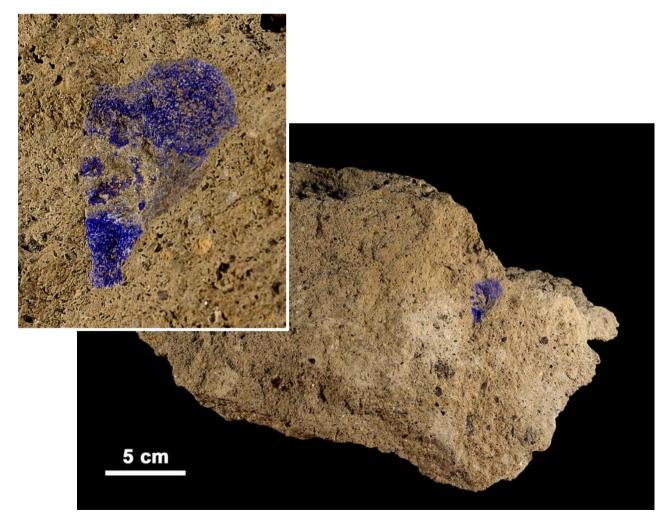


Fig. 2: Campione di piroclastite dei Colli Albani, che ingloba un frammento evidente di lapis, della dimensione di 3 cm. Il campione è stato trovato molto tempo fa nella zona di Marino e donato a G. Della Ventura dal Prof. A. Mottana.

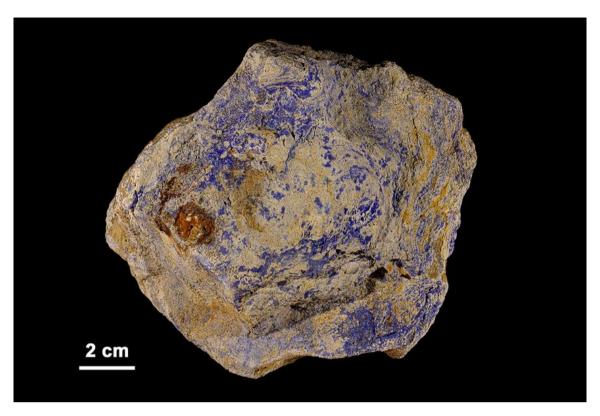


Fig. 3: Blocco di lapis rinvenuto da GDV negli anni '80 in uno scavo per costruzione edile sul bordo della caldera di Sacrofano, nell'area di Monte Cavalluccio.

Un ritrovamento sconosciuto a tutti, effettuato nel 1989 da parte di uno degli autori di questo articolo (GDV), ha prodotto una massa di lapis di eccezionali dimensioni (oltre 10 cm di diametro Fig. 3), nell'area di Monte Cavalluccio (vulcani Sabatini), dove questo materiale non era ancora mai stato scoperto.

A completamento di questa lista italiana, andrebbe citata anche la lava conosciuta come haüynofiro di Melfi, dove si osservano cristalli blu di "haüyna" di notevoli dimensioni (Di Muro *et al.* 2004).

Come già accennato sopra, e come tutti gli appassionati mineralogisti sanno, il lapislazzuli, è una roccia costituita da diversi minerali tra cui i più abbondanti pirosseni, carbonati (calcite e dolomite), feldspati, feldspatoidi e pirite (Pratesi et al. 2015). A tal proposito va detto che a volte si ritrovano spesso frammenti di lapis con morfologie che simulano bei cristalli singoli anche di grosse dimensioni (Fig. 4), ma che, una sezionati, mostrano di essere costituiti dalla solita paragenesi di più fasi.



Fig. 4: Frammento di lapis, su marmo, che simula un cristallo singolo ma che in realtà è costituito da una associazione di diversi minerali a scala molto piccola (Kochka Firgamu, Afghanistan; individuo maggiore 20 mm, coll. GMR).

Il minerale responsabile del colore blu del lapislazzuli è la lazurite, un feldspatoide della famiglia della sodalite, che comprende numerosi minerali e composti sintetici. Dal punto di vista mineralogico, i principali termini della famiglia sono però quattro: sodalite, haüyna, noseana e lazurite, di formula chimica ideale, rispettivamente:

•	$Na_8 (Si_6Al_6)O_{24}Cl_2$	sodalite
•	$Na_8 (Si_6Al_6)O_{24}SO_4$	noseana
•	$(Ca,Na,K)_8 (Si_6Al_6)O_{24} (SO_4,S)$	haüyna
•	$Na_8 (Si_6Al_6)O_{24} S$	lazurite

Come si può notare, tutte e quattro le specie sono caratterizzate dall'avere la stessa impalcatura tettosilicatica di composizione (Si<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>), e si distinguono tra loro sulla base della diversa composizione dei cationi ed anioni, o gruppi anionici, presenti nelle cavità determinate dall'impalcatura tetraedrica. Nella realtà, la distinzione tra le varie specie è tutt'altro che semplice per la difficoltà di ottenere analisi chimiche accurate e precise dei costituenti extra tetraedrici (extraframework), tra cui molti elementi leggeri come il carbonio ma anche l'idrogeno, ed elementi a valenza e aggregazione molecolare molto variabile, come lo zolfo.

La struttura dei minerali della famiglia della sodalite è stata descritta da numerosi autori, tra cui possiamo citare Barth (1932); Hassan e Grundy (1989, 1991); Hassan *et al.* (1985). Il motivo strutturale è rappresentato dalla messa a comune, nelle tre dimensioni, di tetraedri con Si ed Al, a creare una impalcatura nota come tettosilicatica. Più precisamente sei tetraedri si riuniscono a formare anelli che si ripetono nel piano secondo una sequenza di tipo ABC. Questi fogli si sovrappongono lungo la direzione cubica [111] e sono tenuti assieme da anelli a quattro tetraedri. Questo tipo di impilamento dà luogo a particolari gabbie, dette sodalitiche o gabbie  $\beta$ , all'interno delle quali si trovano i cationi ed anioni che completano la struttura (Fig. 5).

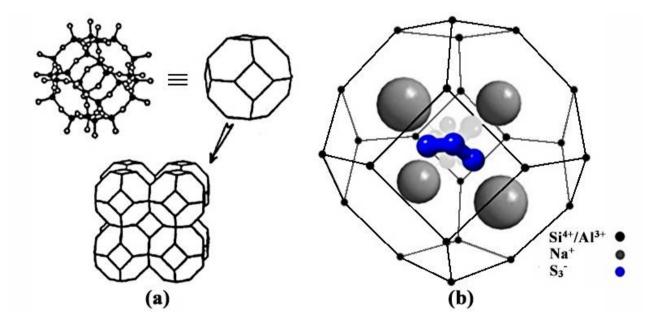


Fig. 5: (a) schema della struttura della sodalite; (b) posizione del gruppo polifosfuro  $S_3^-$  nella gabbia sodalitica della lazurite.

Lo stesso motivo strutturale è tipico dei minerali del gruppo della cancrinite (Della Ventura et al. 2008). Le cavità sono perciò l'elemento caratteristico della struttura, ed i gruppi predominanti al loro interno ne determinano la specie mineralogica. Nella sodalite Na<sub>8</sub>[Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]Cl<sub>2</sub> le cavità sono occupate da ioni cloro che sono coordinati da ioni sodio. Questi ultimi sono inseriti all'interno delle gabbie β per neutralizzare il deficit delle cariche positive, indotto dalla presenza degli atomi di alluminio. La noseana ha composizione ideale Na<sub>8</sub>[Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]SO<sub>4</sub>. Il gruppo solfatico è l'anione dominante, ma può essere parzialmente sostituito dal cloro, così come il sodio dal calcio. L'haüyna ha una formula chimica intermedia tra quella della noseana ed un ipotetico termine più calcico: (Na,Ca)<sub>4-8</sub>[Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>](SO<sub>4</sub>,S)<sub>1-2</sub>. Come gli altri membri è soggetta ad alcune sostituzioni quali il Fe<sup>3+</sup> al posto dell'Al e il K al posto del Na. Infine vi è la lazurite, con composizione simile all'haüyna contenente zolfo, da cui differisce per il suo intenso colore. Le strutture di questo tipo di minerali sono anche assimilabili al grande gruppo delle zeoliti; presentano entrambi un'impalcatura tetraedrica tridimensionale nella quale i tetraedri (Si,Al)O<sub>4</sub> si connettono tra loro tramite tutti i vertici, creando delle cavità di grandezza compresa tra 2.5 e 20 Å. Per quanto riguarda le proprietà ottiche e fisiche, i minerali del gruppo della sodalite sono isotropi o, più raramente, debolmente anisotropi. Tutti inoltre hanno un indice di rifrazione tendenzialmente basso. I pesi specifici invece aumentano dalla sodalite (2,27 - 2,33 gr/cm<sup>3</sup>) all'haüyna (2,44 - 2,50 gr/cm<sup>3</sup>). Anche il colore è estremamente vario: dall'incolore al grigio, giallo, verde, violetto e blu. L'intensità del colore è legata principalmente al contenuto e tipologia di aggregazione molecolare dello zolfo.

## I campioni

I campioni studiati in questo lavoro sono minerali della serie della sodalite -haüyna provenienti dalle diverse zone vulcaniche del Lazio estratti da rocce di tipo diverso e con diverso colore. I cristalli sono stati selezionati con l'idea di studiare la correlazione tra il colore variabile dal trasparente, lattescente. grigio, celestino fino al blu carico e la composizione delle molecole intrappolate nelle cavità strutturali dei cristalli. Le località di campionamento sono mostrate in Figura 6, e riportate in modo dettagliato in Tabella 1; 7 campioni provengono dai Colli Albani, 7 dall'apparato Vulsino e 2 dall'apparato Sabatino.

Una selezione di foto dei cristalli analizzati è mostrata nelle Figg. 7.a ÷ i

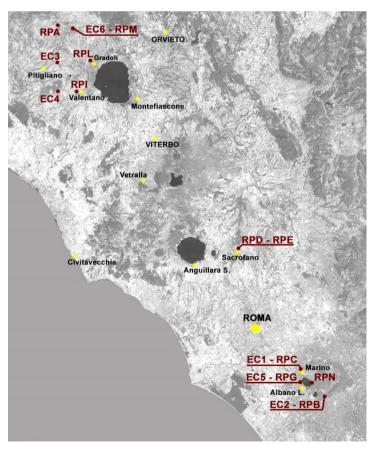


Fig. 6: Distribuzione dei campioni studiati

## Tabella 1

Campione	Luogo di provenienza	Distretto	Roccia	Colore			
		vulcanico		blu intenso	blu chiaro	trasp.	bianco
EC3	Case Collina, Pitigliano	Vulsino	skarn		X		
EC4	Fosso la Nova, Farnese	u u	syenite	X			
RPA	Cas. Montignano, Sorano	u	syenite		Χ		
RPI	M.te Saliette, Valentano	u	syenite	Х			
EC6	Onano	u	skarn	Х			
RPM	Onano	u	syenite			Χ	
RPL	Gradoli	u	syenite		Χ		
RPD	Sacrofano	Sabatino	skarn			Χ	
RPE	Sacrofano	u	skarn			Χ	
EC1	Marino	Colli Albani	skarn	Х			
RPC	Marino	u	skarn				X
EC5	Albano	u	skarn	X			
RPG	Albano	u	skarn	Χ			
RPN	Albano	u	skarn		Х		
EC2	Parco Chigi, Ariccia	u	skarn	Х			
RPB	Parco Chigi, Ariccia	u	skarn	Х			



Fig. 7-a: EC3 skarn di Case Collina, Pitigliano; fov 15 mm



Fig. 7-c: RPA, syenite, Casale Montignano, Sorano; cristalli blu 1,3mm  $\,$ 



Fig. 7-b: EC6 - patina su frattura di lava leucititica Onano; fov 15 mm



Fig. 7-d: RPL, syenite, Gradoli: cristallo blu 1mm





Fig. 7-e: RPD, skarn, Sacrofano; il particolare 4 mm



Fig. 7-f: RPM, syenite, Onano; cristalli trasparenti 1 mm



Fig. 7-g: EC1, piroclastite, Marino; frammento 8 mm





Fig. 7-h: RPB marmo, Parco Chigi, Ariccia; il particolare 7 mm



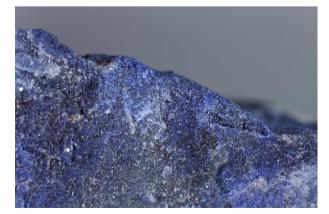


Fig. 7-i: RPG, Peperino, Albano; il particolare 15 mm

## Le analisi Raman e FTIR

Tutti i campioni sono stati sottoposti ad analisi Raman, presso il Dipartimento di Scienze dell'Università di Roma Tre, e microFTIR, presso l'Istituto nazionale di Fisica Nucleare di Frascati (Roma). Queste due tecniche sono infatti in grado di caratterizzare il tipo di molecola all'interno delle gabbie sodalitiche del minerale. In particolare, gli spettri Raman consentono di sapere se lo zolfo sia presente nel minerale come polisolfuro  $(S_x^-)$ , e di che tipo, oppure come gruppo solfatico (SO<sub>4</sub><sup>4</sup>), mentre gli spettri FTIR permettono di sapere se il minerale contiene molecole di acqua ed eventualmente carbonio sotto forma di gruppi carbonato (CO<sub>3</sub><sup>3-</sup>) oppure CO<sub>2</sub> (Della Ventura et al., 2008; Bellatreccia et al., 2009). Come detto sopra, la tipologia di aggregazione molecolare dello zolfo è un elemento necessario per distinguere la specie haŭyna dalla specie lazurite. Pertanto il nostro lavoro, oltre allo studio di alcuni tra i minerali più belli e più tipici della regione vulcanica laziale ha avuto un duplice scopo scientifico: (1) verificare l'esatta nomenclatura dei minerali del gruppo della sodalite presenti in alcune giaciture ben note da tempo alla comunità mineralogica attiva in quest'area, e (2) caratterizzare come la composizione anionica potesse avere un ruolo sul colore finale del cristallo, un punto questo tutt'ora poco studiato. A questo riguardo va detto che il motivo del colore blu della lazurite è stato un argomento di discussione per decenni in ambito mineralogico e rimasto sempre ambiguo, a causa della complessità chimica all'interno delle gabbie sodalitiche dove, come accennato sopra, si osservano tipicamente estese soluzioni solide tra diverse aggregazioni di elementi leggeri, difficilmente analizzabili. Nell'ultimo decennio il problema è stato affrontato da una grande quantità di lavori scientifici effettuati essenzialmente su prodotti sintetici; il motivo di questi sforzi è ovviamente legato all'interesse economico della produzione di pigmenti stabili e con colori ben definiti. In base a questi studi, il colore blu dell'oltremare è stato definitivamente attribuito alla presenza di gruppi polisolfuro S<sub>3</sub>- nelle gabbie strutturali, mentre la presenza del polisolfuro S<sub>2</sub>- sarebbe responsabile di colorazioni sul rosso (Gobeltz *et al.* 1998).

Lo studio della variazione di colore, da trasparente a blu, in minerali della stessa famiglia strutturale, non era comunque mai stato effettuato; momento che la Natura ci offriva una tavolozza intera di tonalità cromatiche. abbiamo quindi di pensato estendere i dati esistenti in letteratura e. verificare, almeno da un punto di vista qualitativo (quello quantitativo necessita di dati più completi di quelli descritti in questo testo) l'effetto della variazione delle molecole *extraframework* nelle gabbie della sodalite sul colore in massa del materiale.

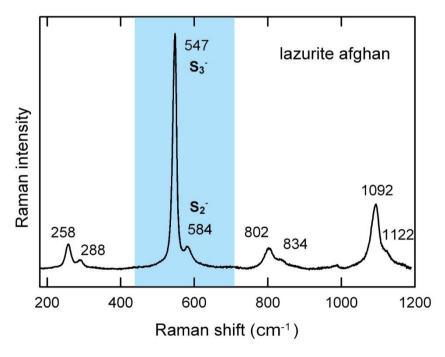


Fig. 8: spettro Raman della lazurite di Sar-e-Sang; il picco caratteristico dovuto alla presenza del polisolfuro  $S_3^-$  è indicato dal riquadro bluastro

Il punto di partenza per l'interpretazione dei nostri dati Raman è lo spettro di una lazurite "certificata", cioè della lazurite di Sar-e-Sang, riportato in Fig. 8. Lo spettro mostra tre coppie di bande a 258-288, 547-584 e 802-834 cm<sup>-1</sup>, di cui la prima è sempre la più intensa, che si ripetono ad intervalli quasi costanti.

Dalla letteratura, queste coppie sono attribuibili ai polisolfuri; in particolare, focalizzandosi sulla coppia più intensa (in celestino nella Figura 8) il picco a 547 cm<sup>-1</sup> è attribuito allo ione  $S_3^-$ , mentre quello molto poco intenso a 584 cm<sup>-1</sup> è attribuito allo ione  $S_2^-$  (Gobeltz *et al.* 1998).

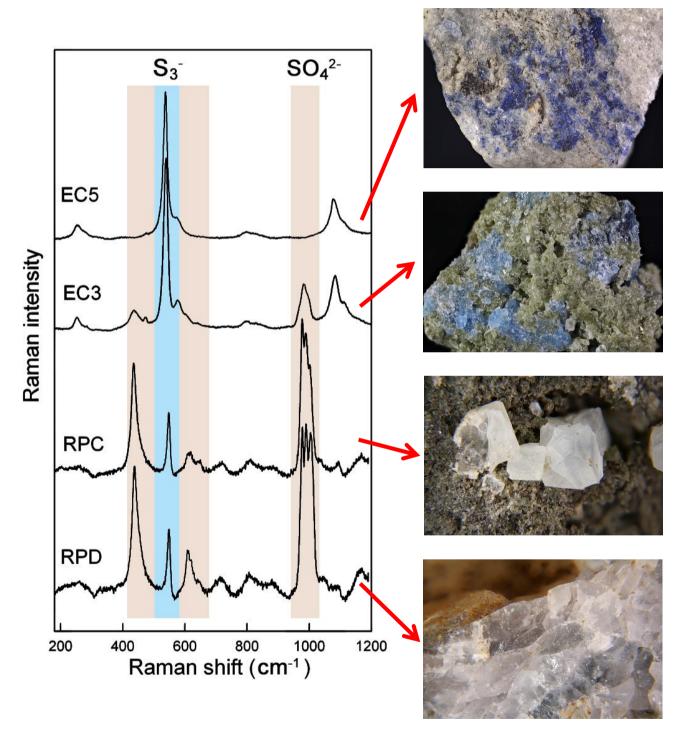


Fig. 9: spettri Raman dei campioni studiati dell'area laziale; ciascuno spettro è associato al campione corrispondente. I picchi caratteristici del polisolfuro  $S_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  sono indicati rispettivamente in blu e nocciola.

Questo tipo di spettro è quindi considerato l'impronta digitale della lazurite, dove la quantità di  $S_3^-$  (picco a 547 cm<sup>-1</sup>) molto più abbondante relativamente allo ione  $S_2^-$  (picco a 584 cm<sup>-1</sup>) ed è responsabile del colore blu.

Nella Fig. 9 viene riportato un riassunto dei dati ottenuti sui campioni del Lazio dove si vede chiaramente come i cristalli di colore blu intenso (es. EC5) abbiano uno spettro identico a quello della lazurite afghana, mentre nei cristalli di haüyna trasparente il picco a 547 cm<sup>-1</sup> è quasi sparito, mentre sono presenti picchi molto intensi intorno a 410, 620 e 990 cm<sup>-1</sup> dovuti ai gruppi solfatici nelle gabbie sodalitiche (campioni RPC e RPD). I cristalli con colorazione più tenue (EC3) mostrano i picchi di entrambe le configurazioni dello zolfo.

Le analisi effettuate tramite lo spettrofotometro FTIR completano i dati sulle molecole contenute nelle gabbie sodalitiche e mostrano (vedi due esempi in Fig. 10, relativi ai campioni RPI ed RPN) che tutti i cristalli studiati contengono molecole di acqua, mentre alcuni, ma non tutti, contengono  $CO_2$ .

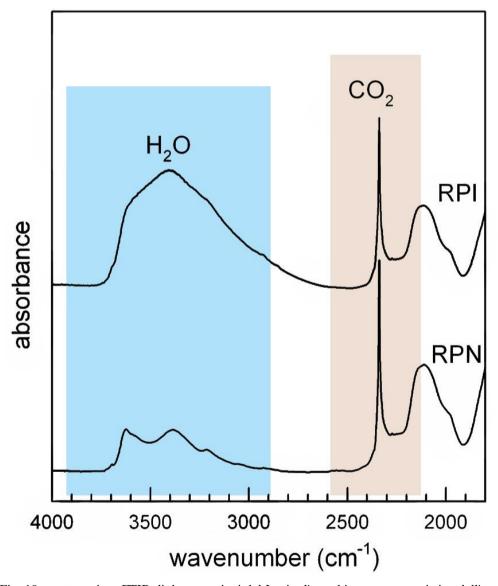


Fig. 10: spettro micro-FTIR di due campioni del Lazio; l'assorbimento caratteristico dell'acqua è indicato in blu, mentre quello della  ${\rm CO_2}$  in nocciola.

## Discussione e conclusioni

I risultati ottenuti da questo studio sono riassunti nella Tabella 2, che mostra una chiara corrispondenza tra la tonalità di colore blu e la composizione in molecole *extraframework* del campione. In particolare i cristalli blu scuro sono ricchi in polisolfuri, quelli trasparenti in gruppi solfato, mentre quelli blu chiaro presentano caratteristiche intermedie. Dal punto di vista sistematico, quindi, i campioni blu scuro possono essere classificati come lazuriti, pertanto oltre ai Colli Albani possiamo ora affermare che la lazurite si ritrova anche in diverse località dell'apparato vulsino (Case Collina, Fosso la Nova e cave di Onano). I cristalli trasparenti o biancastrogrigiastri, tra cui sono famosi, per i collezionisti, quelli trovati nei proietti di skarn dell'area Sabatina (es. Fosso Attici), sono classificabili come haüyne, mentre la classificazione dei campioni blu chiaro, tra cui i bellissimi cristalli negli skarn della zona di Pitigliano (EC3) è ambigua e necessiterebbe di una misura quantitativa del rapporto S<sub>3</sub>-/SO<sub>4</sub> per essere definita con certezza. Un altro punto interessante che emerge da questo studio è il fatto che la CO<sub>2</sub> non è legata al colore, essendo presente sia in cristalli blu che incolori, ma appare invece legata alla tipologia di roccia, in

Tabella 2

Sample	Color	S <sub>3</sub> -		$S_3$		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		$CO_2$	H <sub>2</sub> O	Rock
EC1	Deep blue	X				X	X	Skarn		
EC4	Deep blue	X					X	Syenite		
EC5	Deep blue	X				X	X	Skarn		
EC6	Deep blue	X					XX	Skarn		
RPB	Deep blue	X						Skarn		
RPG	Deep blue	X					XX	Skarn		
RPI	Deep blue	X				X	XX	Syenite		
EC2	Deep blue	X				X	X	Skarn		
EC3	Light blue	X		X		X	XX	Skarn		
RPA	Light blue	X		X		X	XX	Syenite		
RPL	Light blue	X		X			XX	Syenite		
RPN	Light blue	X		X		X	X	Skarn		
RPD	Transparent			X		X	XX	Skarn		
RPE	Transparent			X		X	XX	Skarn		
RPM	Transparent			X			XX	Syenite		
RPC	White			X		X	XX	Skarn		

altre parole appare arricchita nei cristalli provenienti dagli skarn (vedi Tabella 2); a tal proposito possiamo anche sottolineare che la lazurite afghana, anch'essa cresciuta in rocce di provenienza carbonatica, è ricca in CO<sub>2</sub>. Questo fatto non ci sorprende perché un minerale che si forma in ambiente metamorfico (sia esso termico che regionale) a partire da un protolite carbonatico, cresce in un ambiente ricco in CO<sub>2</sub> generata dalla "cottura" naturale di rocce carbonatiche, e pertanto è comprensibile che inglobi il gas nelle gabbie strutturali durante la crescita. Il punto interessante è che questo fatto indica che le lazuriti laziali sono nate per metamorfismo termico di serie carbonatiche ricche in zolfo, anch'esso presente nelle gabbie della struttura, insieme alla CO<sub>2</sub>. Questa osservazione restringe l'area di provenienza dei minerali blu del Lazio alle serie carbonatiche/evaporitiche triassiche presenti in tutto il basamento dell'Italia centrale, al di sotto delle aree vulcaniche peritirreniche.

Uno schema geologico semplificato, modificato dallo schema disegnato da M. Parotto per il vecchio, ma tutt'ora mitico libro "I minerali del Lazio" di Stoppani e Curti del 1982, è riportato in Fig. 11. Una discussione sulla genesi dei proietti dell'area laziale, così famosi per la quantità e qualità dei minerali rari che contengono, non è l'argomento di questa breve nota. Ciononostante non possiamo non considerare come i minerali che abbiamo appena descritto si inquadrino perfettamente nel modello descritto dalla Fig. 11 secondo cui i proietti di skarn, in particolare, si originano per metamorfismo termico dovuto al calore messo a disposizione da una camera magmatica impostata nelle serie silicatiche verrucane, al contatto con le serie triassiche carbonatiche al tetto.

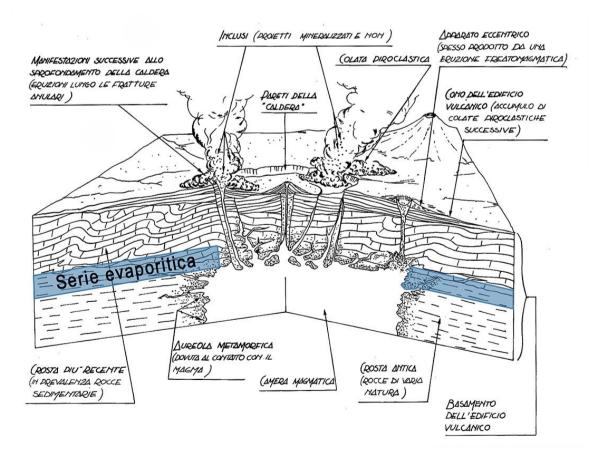


Figura 11 - Sezione schematica di un complesso vulcanico del tipo di quelli laziali (modificata da "bloccodiagramma di M. Parotto" in Stoppani e Curti, 1982)

Secondo questo modello, proposto molto tempo fa in un lavoro giovanile di uno degli autori di questa nota (Di Sabatino e Della Ventura, 1982) i magmi della provincia tosco-laziale, durante la loro migrazione verso l'alto stazionano all'interno delle serie verrucane che, per la loro composizione "granitica" e ricchezza di acqua, costituiscono una facile preda per processi di rifusione a bassa profondità, mentre le serie triassiche evaporitiche ne costituiscono il tetto (Fig. 11). La digestione di questi livelli produce i ben noti proietti di skarn (esempi tipici sono quelli in Figg. 7a, 7e e 7h), il cui contenuto silicatico (pirosseni, feldspati, feldspatoidi, miche, etc.) è dovuto all'interazione con il magma.

La varietà di molecole intrappolate in fasi porose, come le cancriniti e le sodaliti, proviene invece dal coinvolgimento dei sali frammisti ai livelli carbonatici (come indicato schematicamente nella Figura 11). Questo "frullato" di livelli calcareo-salini (trias evaporitico), silico-clastici (verrucano) e magma, in condizioni di temperature relativamente alte (700-800°C), pressioni relativamente basse (3-4 kbar) e abbondanza di acqua (per rifusione di fillosilicati), genera quindi la gran varietà dei minerali che poi si ritrovano in superficie, trasportati dagli eventi vulcanici a carattere esplosivo che caratterizzano la provincia vulcanica laziale. La presenza dei minerali della famiglia della sodalite anche nei proietti sienitici, è meno chiara e andrebbe vista alla luce di un modello genetico definitivo di queste particolari rocce, che ancora manca (vedi Della Ventura *et al.* 1992). Un fatto evidente è che comunque i feldspatoidi blu si ritrovano nelle "sanidiniti" sotto forma di cristalli euedrali ben formati, di preferenza all'interno delle buchette fra i cristalli di feldspato, e quindi appaiono di origine secondaria alla formazione della roccia stessa.

## **Bibliografia**

- BARTH T.F.W. (1932) The structures of the minerals of the sodalite family, *Zeitschrift für Kristallographie*, 83, 405\_414.
- BELLATRECCIA F., DELLA VENTURA G., PICCININI M., CAVALLO A., BRILLI M., (2009)  $H_2O$  and  $CO_2$  in minerals of the haüyne-sodalite group: an FTIR spectroscopic study, *Mineralogical Magazine*, 73, 399-423.
- CASANOVA M., (2013) Le Lapis-lazuli dans l'orient ancien, Edizioni CTHS, Parigi, 281 pp., ISBN 978-2-7355-0766-5
- CASANOVA M., (2015) Il lapislazzuli nell'antico oriente. In: *Lapislazzuli, magia del blu*. Edizione Sillabe, Livorno, 45-69, ISBN 978-88-8347-798-0.
- DELLA VENTURA G., DI LISA A., MARCELLI M., MOTTANA A., PARIS E., (1992) Composition and structural state of alkali feldspars from ejecta in the Roman potassic province, Italy; petrological implications. *European Journal of Mineralogy*, **4**, 411-424.
- DELLA VENTURA G., BELLATRECCIA PICCININI M., (2008) Channel CO<sub>2</sub> in feldspathoids: New data and new perspectives, *Rendiconti Accademia Lincei*, 19, 141-159.
- DI MURO A., BONACCORSI E., PRINCIPE C., (2004) Complex colour and chemical zoning of sodalite-group phases in a haüynophyre lava from Mt. Vulture (Italy), *Mineralogical Magazine*, 84, 591-614.
- DI SABATINO B., DELLA VENTURA G., (1982) Genesi ipoabissale dei fusi legati al vulcanismo alcalino potassico. II: Studio petrografico e petrologico degli inclusi termometamorfici delle vulcaniti cimine ed ipotesi genetiche, *Periodico di Mineralogia*, 51, 311-359.

- GOBELTZ N., DEMORTIER A., LELIEUR J.P., DUHAYON C., (1998) Encapsulation of the chromophores into the sodalite structure during the synthesis of the ultramarine pigments, *Journal of Chemical Society, Faraday Trans.*, 94, 2257-2260.
- HASSAN I., GRUNDY H.D., (1989) The structure of nosean, ideally  $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]SO_4.H_2O$ . Canadian Mineralogist, 27, 165-172.
- HASSAN I., GRUNDY H.D., (1991) The crystal structure of haüyne at 293 and 153 K, *Canadian Mineralogist*, 29, 123-130.
- HASSAN I., PETERSON R.C., GRUNDY H.D., (1985) The structure of lazurite, ideally  $Na_6Ca_2(Al_6Si_6O_{24})S_2$ , a member of the sodalite group, *Acta Crystallographica*, C41, 827-832.
- MARIOTTINI M, DELLA VENTURA G., SODO A., VIDALE M., (2017) The Lapis Lazuli industry. In: Lapis Lazuli bead making at Shahr-i Sokhta. Edizioni Antilia, 159-199. ISBN 978-88-97336-56-3.
- PARODI G.C., (2015) Lapislazzuli. Cos'è, dove si forma e dove si rinviene. In: *Lapislazzuli, magia del blu*. Edizione Sillabe, Livorno, 21-31, ISBN 978-88-8347-798-0.
- PASTOUREAU M., (2008) *Blu. Storia di un colore*, Edizioni Adriano Salani, Milano, 237 pp. ISBN 978-88-7928-755-9.
- PRATESI G., LO GIUDICE A., RE A., ANGELICI D., (2015) Da dove provengono i lapislazzuli? Tecniche analitiche strumentali e indagini scientifiche per svelare i segreti del magico blu. In: *Lapislazzuli, magia del blu*. Edizione Sillabe, Livorno, 33-43, ISBN 978-88-8347-798-0.
- STOPPANI F.S., CURTI E., (1982) I Minerali del Lazio, Ed. Olimpia, pp. 291.
- WYART J., BARIAND P., FILIPPI J., (1981) Lapis-lazuli from Sar-e-Sang, Badakshan, Afghanistan, *Gems and Gemmology*, 184-190.

## DEPOSITI E MINERALIZZAZIONI A MANGANESE DEL LAZIO

Simone Bernardini

## **INTRODUZIONE**

In numerose località del Lazio vi è stato, a cavallo delle due grandi guerre, un intenso sviluppo di attività minerarie connesse con lo sfruttamento delle mineralizzazioni a manganese.

Tale attività, legata principalmente alla crescente domanda dell'industria bellica, portò a forti investimenti nella ricerca e nello sfruttamento dei giacimenti di manganese laziali, basti pensare che a metà anni '50 si avevano, nel Lazio, circa 200 operai occupati nel settore (Sabella, 1954).

L'esistenza nel Lazio, di depositi di manganese potenzialmente coltivabili era nota già dai primi dell'ottocento (Brocchi, 1817; Sestini, 1874; Ceselli, 1877; Clerici, 1900; Tuccimei, 1906; De Angelis d'Ossat, 1907) ma a seguito di questo rinnovato interesse ci fu, negli anni successivi, un prolificare di studi e pubblicazioni (Serono, 1923; Scaini, 1943; De Angelis d'Ossat, 1945; D'Agostino, 1948; Fornaseri, 1950; Sabella, 1954; Burckhardt & Falini, 1956) che hanno prodotto descrizioni dettagliate di questi giacimenti e tentato una prima caratterizzazione dei minerali rinvenuti.

Già dal primo dopoguerra vi è stato un lento declino nell'industria estrattiva del manganese laziale, legato sia alla fine del ventennio autarchico sia alle limitate estensioni e volumetrie dei giacimenti.

Un punto importante è che questi ossidi hanno un interesse per la loro capacità di adsorbire notevoli quantità di elementi potenzialmente tossici quali arsenico e metalli pesanti (De Angelis d'Ossat, 1945; Bernardini *et al.*, 2018a) e per questo motivo potrebbero avere un ruolo non trascurabile nella mobilità dell'arsenico nei suoli e nelle acque del Lazio.

Da un punto di vista generale, le mineralizzazioni a manganese del Lazio possono essere connesse a processi sedimentari, a fenomeni di weathering, oppure alla circolazione idrotermale associata ai diversi centri vulcanici.

Per questo motivo sono spesso associate ai depositi di travertino, dove i fluidi idrotermali lisciviando le formazioni carbonatiche, o i depositi vulcanici, si arricchiscono in manganese per poi depositarlo in superficie.

L'elevata mobilità geochimica del manganese, strettamente collegata al variare delle condizioni ambientali di pH ed Eh delle acque, è quindi alla base della formazione ed alterazione delle mineralizzazioni.

## CARATTERIZZAZIONE DEI MINERALI DI MANGANESE

La caratterizzazione di questi minerali è tutt'altro che facile vista la bassa cristallinità tipica di molti dei minerali di manganese, principalmente ossidi ed idrossidi, e a causa del fatto che spesso questi si presentano in miscele complesse di diverse fasi costituenti aggregati finissimi e

disordinati, frequentemente associati a silicati, carbonati ed ossidi ed idrossidi di ferro. Al fine di arrivare ad una corretta caratterizzazione di mineralizzazioni a manganese è obbligatorio un approccio multi-metodologico, che incroci risultati di diffrazione a tecniche, quali spettroscopia infrarossa e Raman, particolarmente adatte allo studio di materiali disordinati o poco cristallini.

Dal punto di vista giaciturale, questi minerali costituiscono spesso masse a grana fine, spalmature superficiali o rivestimenti botroidali dalla caratteristica colorazione marrone - nera.

A causa di queste difficoltà i minerali di manganese dell'area laziale completamente caratterizzati sono pochi (vedi Barrese *et al.*, 1986; Gorga e Mottana, 1995; Bernardini *et al.*, 2018a, 2018b).

In letteratura sono quindi disponibili solo pochi dati analitici e i minerali vengono spesso descritti con termini generici come "wad" o "psilomelano" che indicano solo miscele di ossidi di manganese senza specificare le fasi mineralogiche realmente presenti.

Tale difficoltà nella caratterizzazione ha creato poi una certa confusione nella letteratura scientifica.

## **GIACIMENTOLOGIA**

Nel Lazio si possono distinguere tre zone principali interessate da manifestazioni a manganese (figura1):

- La prima nell'area sud-est del lago di Bolsena che comprende i territori di Montefiascone, Viterbo, Vitorchiano, Celleno, Castel Cellesi, Bomarzo, Graffignano, Civitella d'Agliano, Bagnoregio e Castiglione in Teverina.

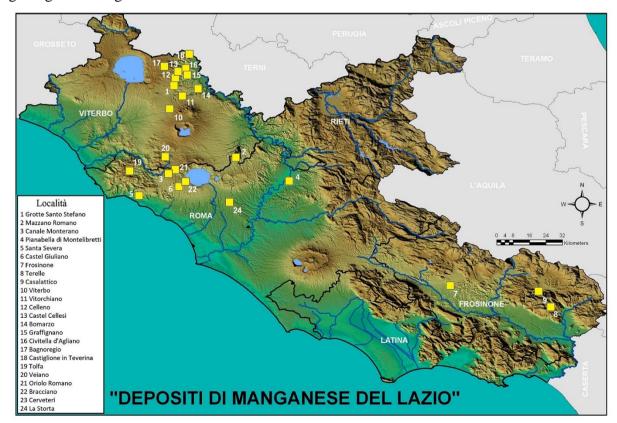


Figura 1. Depositi e mineralizzazioni a manganese del Lazio

- La seconda abbraccia la zona occidentale del lago di Bracciano, e comprende i territori di Tolfa, Veiano, Oriolo Romano, Canale Monterano, Bracciano, Cerveteri, La Storta, Mazzano Romano, Campagnano Romano e Nepi.
  - La terza zona include varie località nella Ciociaria, quali Casalattico e Terelle.

Generalmente questi giacimenti hanno prodotto solo qualche centinaia di tonnellate di minerale, mentre giacimenti più ricchi, fino ad alcune migliaia di tonnellate, sono localizzati soltanto nei territori di Celleno (Viterbo), Castel Cellesi (Viterbo) e Canale Monterano (Roma).

Questi giacimenti manganesiferi quaternari laziali, pur presentando giaciture diverse, possono essere suddivisi sulla base di alcune caratteristiche distintive (Sabella, 1954):

- 1) Il minerale di manganese dei giacimenti primari si rinviene quasi sempre sotto banchi di travertino, ad eccezione dei casi in cui questo non sia stato rimosso per fenomeni erosivi, sotto forma di impregnazione di tufi o lapilli pomicei, oppure in lenti soprastanti a livelli di limonite e sottostanti a lenti di travertino.
- 2) I giacimenti manganesiferi formatisi nei fondi vallivi per franamento dei giacimenti primari o per deposizione da acque fluviali, detti secondari o alloctoni, si presentano spesso pulverulenti e raramente in ammassi regolari di spessori importanti. In questa giacitura sono molto ricchi in manganese e quasi privi in silice, ferro e altre sostanze. In questi casi, il travertino può essere assente o presente in blocchi disfatti; questi giacimenti possono, a volte, trovarsi sotto colate laviche incanalate lungo valli fluviali.
- 3) I giacimenti associati a specchi di acqua dolce hanno generalmente spessori ridotti, grande estensione areale e si trovano spesso sopra strati di farina fossile; non è rara la presenza di uno strato di limonite intercalato tra i livelli a manganese e le farine fossili. Il minerale si presenta generalmente compatto e con aspetto metallico a causa dell'indurimento e della cementazione diagenetica del fango manganesifero originario. Si possono ritrovare, nella stessa regione, molti giacimenti manganesiferi sparsi e di piccole estensioni.

## I GIACIMENTI DELLE PROVINCIE DI ROMA E VITERBO

Alla fine degli anni '40 il minerale manganesifero del viterbese iniziò ad avere una certa rilevanza sul mercato, imponendosi da subito, per la sua buona qualità, nelle industrie siderurgiche e chimiche.

A metà degli anni '50 furono scoperti e messi in produzione giacimenti anche sul territorio della provincia di Roma (Sabella, 1954).

Generalmente questi giacimenti si presentano sotto forma di vene, lenti e banchi, formatisi tra i sedimenti piroclastici quaternari per deposizione da soluzioni termali ricche in  $CO_2$  e provenienti dalle rocce sottostanti ai depositi vulcanici, arricchitesi in carbonato di calcio, manganese e ferro nell'attraversamento dei giacimenti metalliferi preesistenti fra i livelli calcarei sottostanti agli apparati vulcanici Vulsino e Sabatino. Le soluzioni possono contenere anche altri elementi come arsenico, rame, cobalto (Sabella, 1954).

In questa regione si ritrovano giacimenti stratificati, con ossidi di ferro alla base, seguiti da livelli costituiti principalmente da ossidi di manganese e quindi da depositi di travertino presso lo sbocco in superficie. Si ritrovano anche giacimenti misti di ossidi di manganese e ferro al di sotto del travertino.

Sono stati osservati casi in cui i fluidi in risalita incontrano, presso la superficie, banchi di pozzolana, di tufo poroso o banchi di lapillo pomiceo essi attraversano i pori della roccia impregnandola e depositando, nei vuoti, gli ossidi di manganese (Sabella, 1954).

Il disfacimento e l'erosione di giacimenti manganesiferi primari, ad opera delle acque dilavanti, favorisce la separazione per densità e solubilità del manganese. Ciò porta a ricche concentrazioni di minerale manganesifero pulverulento, più o meno cementato (Sabella, 1954).

Mineralizzazioni a manganese sono associate anche a zone lacustri dove si ha immissione di acque termali ricche in manganese ed anidrite carbonica, dando luogo a fanghi manganesiferi e calcarei che si depositarono talvolta sopra strati di diatomee.

Questi giacimenti di manganese, ben stratificati e spessi da qualche centimetro a circa un metro, concordanti con i sottostanti strati di farina fossile e ricoperti da depositi piroclastici, sono frequenti nelle zone delle provincie di Roma e Viterbo interessate dal vulcanismo dei Sabatini e dei Vulsini.

Il minerale si presenta spesso compatto e di aspetto metallico per fenomeni di diagenesi che hanno indurito il fango manganesifero.

## **ROMA**

Tuccimei (1906) per primo segnalò la presenza di noduli di manganese nei pressi del Forte di Boccea nella valle dell'Acquafredda, nei pressi di via Aurelia e in via della Pisana (fig. 2).

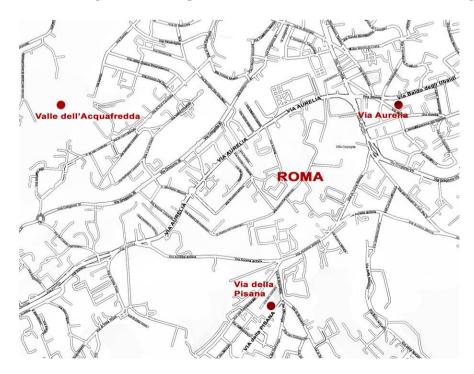


Figura 2. Depositi di manganese a Roma.

I noduli di manganese si trovavano all'interno di uno strato, spesso due metri, di sabbia silicea giallo-rossastra, sottostante a depositi piroclastici.

I noduli più piccoli abbondavano al tetto dello strato, mentre i più grandi ne caratterizzavano la base.

"colore nero, aspetto terroso, opaco, reniforme. Variano di grossezza da quella di un uovo di piccione a quella di un pisello, e in basso sono riuniti in masse più grosse; sono irregolarmente rotondi e spesso con angoli rientranti, come se fossero saldati in più d'uno. La maggior parte hanno struttura concentrica, con uno strato nero superficiale, che racchiude una piccola quantità della stessa sabbia silicea nella quale sono immersi." così li descriveva il Tuccimei.

Con semplici analisi chimiche l'Autore affermava si trattasse di un sesquiossido di manganese idrato, manganite o acerdese dei mineralisti. De Angelis d'Ossat (1907) riporta delle analisi eseguite sul manganese prelevato presso la via di Boccea. I noduli contenevano 8,38 % di Fe e il 10,28 % di Mn, ed era uno dei pochi casi conosciuti dall'Autore in cui il contenuto in Mn superava quello in Fe.

#### CANALE MONTERANO

Giacimenti manganesiferi importanti si hanno nella regione a sinistra del torrente Mignone (fig. 3), tra il *fosso della Palombara* ed *il fosso delle Prata di Monte Virginio*, nel comune di Canale Monterano.

In questa zona alla fine del pliocene, ossia prima delle eruzioni dei vulcani Sabatini, vi era un ampio bacino compreso fra i calcari eocenici di M. Calvario e della Bandita.

Le prime eruzioni vulcaniche portarono alla formazione di piccoli laghi.

In località *La Piana* vi era la presenza di un laghetto nel quale si depositò, trasportato dalle acque fluviali, il minerale manganesifero proveniente dal disfacimento di tufi impregnati di ossidi di manganese, siti nelle zone più rilevate e sottostanti a banchi di travertino.

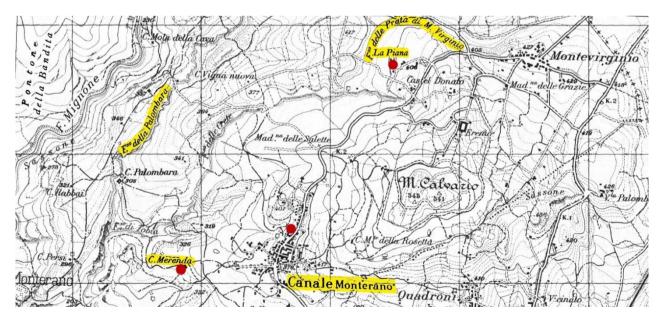


Figura 3. Giacimenti di manganese a Canale Monterano (ridis. da vecchia IGM della prima mtà del secolo scorso)

Il minerale manganesifero trasportato dalle acque piovane e depositato nel lago, dopo aver subito un arricchimento per densità lungo il cammino, subì un ulteriore arricchimento e lavaggio a causa del moto ondoso dell'acqua del lago, così da formare sulle rive piccoli banchi aventi pendenze verso il fondo del lago stesso.

Questi banchi manganesiferi vennero poi coperti da depositi piroclastici durante una successiva fase vulcanica.

Il minerale si trova quindi sotto forma di deposito pulverulento più o meno cementato, in strati ricchi alternati ad altri sterili, situati quasi allo stesso livello in tutti i versanti del bacino e inclinati verso il centro del lago, con spessori da 45 centimetri ad un metro.

Nella parte profonda del bacino si depositò un fango manganesifero sopra uno strato di farina fossile a diatomee, e ciò potrebbe essere stato agevolato dal concomitante apporto di soluzioni termali ricche in manganese (Sabella, 1954).

Nella località *Fosso della Palombara* (fig. 4), alla destra del Mignone, furono scavate, alla quota di circa 330 metri s.l.m., numerose gallerie lunghe complessivamente diverse centinaia di metri per sfruttare un giacimento di pirolusite, in parte pulverulenta e in parte compatta, ad alto tenore di manganese 40-50% (Sabella, 1954).

La galleria principale, ad andamento orizzontale, seguiva il deposito manganesifero, di spessore medio di circa un metro per una lunghezza di circa 90 metri, e con spessore massimo di circa 6 metri. Il minerale conteneva in media il 47% di manganese, circa il 4% di silice, l'1,30% di ferro e lo 0,25% di fosforo (Sabella, 1954).

In località *La Piana* venne praticato uno scavo all'aperto per estrarre il minerale che si trovava nei vuoti tra i blocchi di lava (fig. 5). In questo caso vennero scavate trincee per esplorare gli strati manganesiferi poggianti sulle farine fossili depostesi sul fondo dell'antico lago. Sulle rive del lago furono scavate diverse gallerie fra i tufi vulcanici, e in alcune vennero trovati ossidi di manganese dello spessore di circa un metro, alternati con strati sterili di sabbia di spiaggia lacustre, aventi piccole pendenze verso il centro dell'antico bacino.

In località *Casa Merenda* furono aperte diverse gallerie e si rinvennero minerali di manganese nei tufi porosi e disfatti giacenti al di sotto del travertino. Il tenore di manganese oscillava fra il 20%

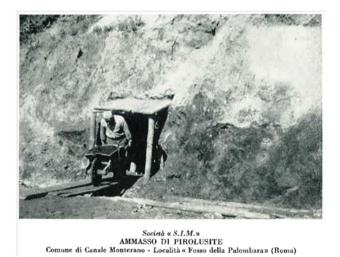


Figura 4. Attività mineraria in località Fosso della Palombara, da Sabella (1954).



Società « S.I.M.»

LAVA SOPRA II, MINERALE MANGANESIFERO
Comune di Canale Monterano - località « La Piana»

Figura 5. Attività mineraria in località La Piana, da Sabella (1954).

ed il 50%, variando da punto a punto, inoltre il tenore in ferro era compreso tra 1% e 10%, la silice tra 2% e il 15% (Sabella, 1954).

## SANTA SEVERA

In località *Fontanile di Monte Lungo*, nelle vicinanze della stazione ferroviaria di S. Severa (fig. 6), negli anni '40 vennero eseguiti vari saggi esplorativi, profondi circa 6 metri, dove si rinvenne del minerale manganesifero impregnante gli strati di tufo, sottostante al travertino superficiale.

Le analisi mostrarono un contenuto in manganese dal 30% al 70%.

La litologia è data da una bancata di travertino e da tufi vulcanici quaternari poggianti su argille bluastre plioceniche.

Il travertino è molto alterato e cariato e nelle cavità è presente deposizione di minerali di manganese.

Alla base degli strati manganesiferi è presente il tufo giallo limonitico poggiante, a sua volta, sulle argille bluastre plioceniche.

Gli ossidi di manganese, associati ad ossidi di ferro, si trovano in questi strati tufacei argillificati e disfatti, con potenza variabile da 1 a 5 metri, sotto ad una copertura di travertino nella quale il minerale riempie le cavità, e soprastanti a rocce sedimentarie marine (fig. 7).

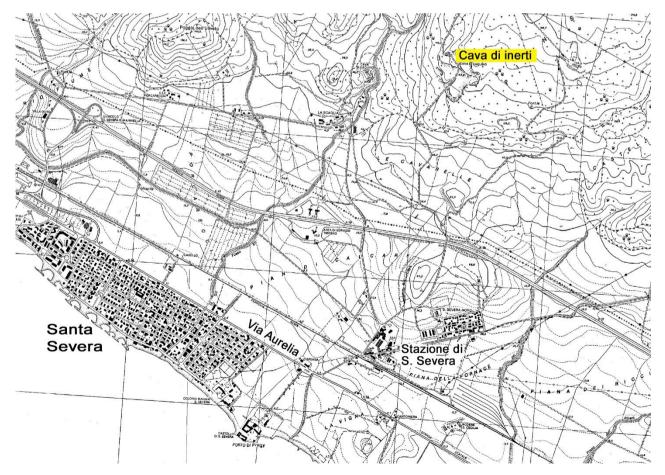


Figura 6. Cava di travertino a Santa Severa (ridisegnata da Carta Tecnica Regionale 1990/1991-Regione Lazio-Open data).



Figura 7. Minerali di manganese nelle cavità del travertino, Santa Severa.

In questa zona il minerale ha un alto contenuto in arsenico, in media l'1,7%, e ciò ne impedì l'utilizzo nell'industria siderurgica. Dopo l'interruzione nei lavori del 1943, per motivi bellici, l'attività mineraria venne del tutto abbandonata (Sabella 1954).

Secondo De Angelis d'Ossat (1945) il minerale era caratterizzato da un basso tenore in silice e dalla presenza di arsenico, nichel e cobalto. Dopo una cernita a mano il minerale risultava avere un 25% di manganese mentre dopo lavatura si arrivava anche al 50%. L'autore dava per certa la presenza di biossido di manganese e sue alterazioni, di psilomelano e wad.

Analisi recenti eseguite sui campioni di manganese associati al travertino mostrano la presenza di un'associazione di cryptomelano ed hollandite (fig. 8) (Bernardini *et al.*, 2018a). Analisi eseguite in fluorescenza X mostrano che il contenuto in manganese è compreso tra 39% e 68% nell'hollandite e tra 68% e 70% nel cryptomelano. Le analisi mostrano anche che il minerale è caratterizzato da un elevato contenuto in arsenico (fino all'1,4% nell'hollandite) e altri elementi potenzialmente tossici, quali tallio, cobalto, vanadio e berillio (Bernardini *et al.*, 2018a).

L'origine del manganese e dell'arsenico è da ricondurre alla lisciviazione, operata dai fluidi idrotermali che hanno depositato il travertino, sulla sottostante formazione degli argilloscisti varicolori manganesiferi (Bernardini *et al.*, 2018c).



Figura 8. Massa botroidale data da una alternanza di hollandite e cryptomelano, Santa Severa.

## MONTI DELLA TOLFA

Alla fine degli anni '40 venne iniziata la coltivazione di un giacimento di minerali di manganese nei Monti della Tolfa, sul versante meridionale del M.te Montisola (figg. 9 e 10).

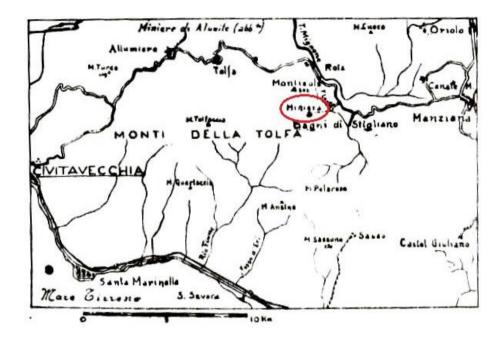


Figura 9. Sito di miniera sui Monti della Tolfa, rappresentato in Scaini, 1943

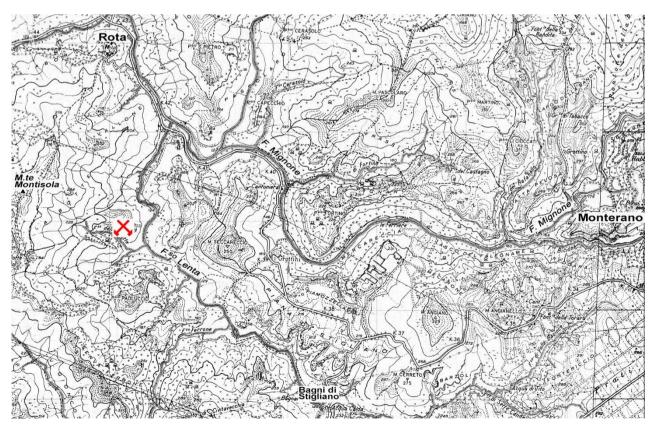


Figura 10. "Probabile" posizione degli scavi della *miniera del Montisola* dedotta dalla puntuale descrizione di Scaini (1943) (ridis. da vecchia IGM della prima metà del secolo scorso).

L'estrazione veniva effettuata in scavi a cielo aperto, sul versante opposto della valle del fosso Lenta (Scaini, 1943).

Il minerale di manganese era costituito prevalentemente da pirolusite compatta, di colore grigio scuro, accresciuta attorno a nuclei di ematite rossa, con abbondanti venette di calcite.

Il minerale di manganese formava noduli o lenti, con dimensioni di qualche decimetro, racchiusi entro gli argilloscisti varicolori, con un contenuto in manganese di circa il 60% (Scaini, 1943).

I minerali accessori più abbondanti erano l'ematite, che andavano a costituire il nucleo attorno al quale si depositava la pirolusite, mentre scarsa era la limonite, associata spesso a sostanze argillose.

Vi era anche lo psilomelano, nella varietà wad, in aggregati soffici e friabili che andavano a riempire le cavità nella pirolusite stessa.

Ancora più rara era la manganite, che si presentava come ammassi di colore grigio acciaio, di dimensioni inferiori al millimetro, che andavano a formare piccole incrostazioni molto fragili che ne rendevano impossibile la determinazioni per diffrazione.

Altro minerale di manganese riconosciuto, anche se con grande incertezza, era la rodocrosite.

Il deposito venne interpretato come sedimentario organogeno, simile ai depositi toscani, ai quali si associava per vicinanza, per analogia petrografica, per aspetto e forma del minerale e per età geologica (Scaini, 1943).

## MAZZANO ROMANO

Nel primo dopoguerra furono fatte ricerche di minerali manganesiferi nelle località di *Monte Gelato* e *la Maggiorana* nel comune di Mazzano Romano.

Fornaseri (1950) descrive una zona situata circa 2 km a sud-ovest di Mazzano (fig. 11), sita tra il *Fosso del Treja* e *Monte Gelato*, comprendente l'area de *Le Calcare* ed estendendosi verso la località *Le Scese*.

A Le Calcare affiora un banco di travertino che si estende in direzione Le Scese a cui sono associate le mineralizzazioni a manganese. Il minerale, costituito essenzialmente da psilomelano (Fornaseri, 1950), si presenta in masse terrose di colore bruno scuro o nero e spesso con accenni a concrezioni fibroso-radiate; esso forma strati irregolari sovrapposti ed alternati al travertino e ad altri depositi calcarei.

Lo strato più superficiale ricopre il travertino con spessore variabile fino a 1 metro, sfumando verso l'alto a terreno coltivabile.

Il banco di travertino, di spessore variabile da 0,5 a 2 metri, poggia su un secondo strato di minerale, molto più scuro e ricco, e con potenza fra 0,2 e 1 metro.

Fornaseri riconobbe sul terreno altri affioramenti a manganese distanti fino a 200 metri ad est di *Le Scese*.

Il materiale estratto aveva un contenuto variabile in silice tra 4,6% e 20,9%, il titolo in manganese non scendeva al di sotto del 23% e poteva raggiungere il 44%.

Il tenore in ferro era generalmente basso, come quello del fosforo e dell'arsenico.

Fornaseri suggeriva che l'origine del manganese dovesse ricercarsi negli estesi depositi di tufi della zona e, per le condizioni di giacitura e per la composizione mineralogica ricollegava il deposito di Mazzano agli altri giacimenti laziali, come quelli di S. Severa e del Viterbese.

Un'analisi recente del minerale, proveniente da una cava in località *Monte Gelato*, indica un contenuto in MnO<sub>2</sub> pari al 71,9%,; i dati diffrattometrici e la spettroscopia IR mostrano la presenza di ranciéite (Barrese *et al.*, 1986).

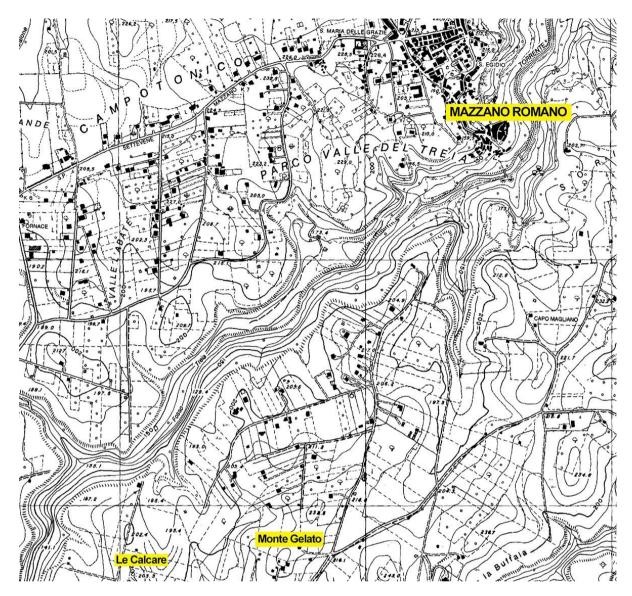


Figura 11. Località del manganese nel territorio di Mazzano Romano (ridisegnata da Carta Tecnica Regionale 1990/1991-Regione Lazio-Open data).

Secondo gli autori, il deposito si è formato nel quaternario per l'effetto della lisciviazione delle piroclastiti, favorita dalla presenza di una bacino lacustre nell'area di Mazzano, che si è sviluppata in due cicli. Il primo coinvolge il complesso dei tufi stratificati de La Storta e i sottostanti tufi rossi litoidi a scorie nere, il secondo solo il complesso de La Storta (Barbieri *et al.*, 1993).

L'argillificazione delle piroclastiti ha provocato la formazione di minerali idrati di alluminio che sono serviti come supporto per l'adsorbimento del manganese.

Il giacimento, nonostante sia situato in un'area vulcanica, è quindi tipicamente sedimentario e si origina dalla precipitazione dei soluti delle acque freatiche liscivianti il substrato, in corrispondenza del passaggio da condizioni riducenti ad ossidanti (Barbieri *et al.*, 1993).

Attualmente il sito di cava non è più visibile e quindi non è possibile accedere alle mineralizzazioni.

Mineralizzazioni a manganese di limitata estensione sono attualmente visibili presso una cava di tufo abbandonata, sita a sud-ovest di quella descritta da Barbieri *et al.*, 1986, in località Mola di Monte gelato, e presso una cava di farine fossili in località Monte li Selvi di Sopra, a nord-ovest dell'abitato di Mazzano Romano (figg. 12 e 13).

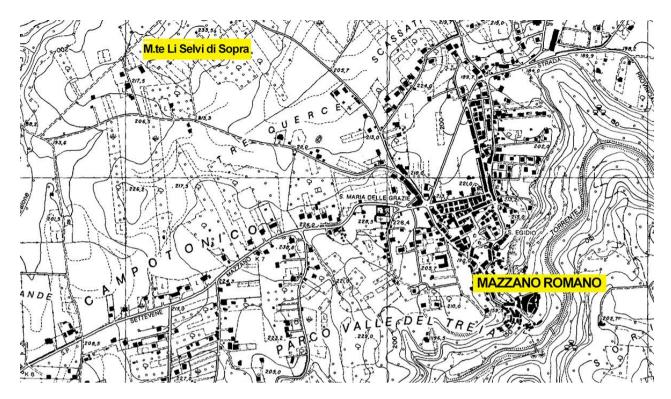


Figura 12. Località Monte Li Selvi di Sopra-Mazzano Romano, (ridisegnata da Carta Tecnica Regionale 1990/1991-Regione Lazio-Open data).

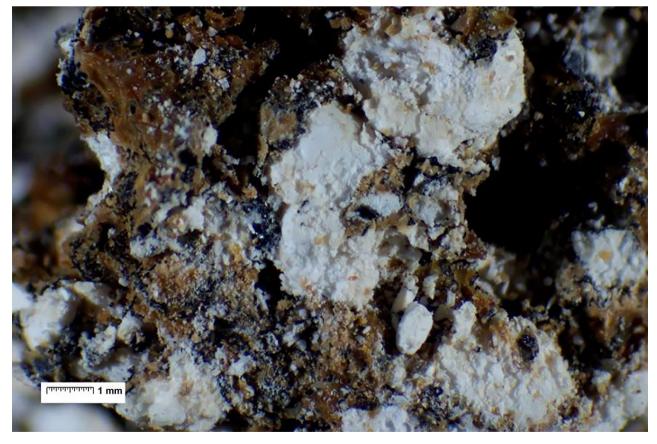


Figura 13. Mineralizzazione a manganese in località Monte Li Selvi di Sopra.

impregnati di ossidi di manganese.

## **VITERBO**

Nella provincia di Viterbo le prime ricerche di minerali di manganese risalgono al 1941.

In queste località, grazie all'erosione dei numerosi corsi d'acqua sono affiorati, in diversi punti, i sedimenti manganesiferi esistenti tra i tufi in corrispondenza delle coperture travertinose (fig. 14).

In località *Fosso Cunicchiolo*, fra *Casale Pisello* e *Capanna*, furono realizzati numerosi scavi a cielo aperto ed in sotterraneo, che hanno permesso di rinvenire strati di minerale manganesifero (Sabella, 1954).

In località *Fosso dell'Infernaccio* furono eseguiti numerosi pozzetti e trincee fra i tufi adiacenti ad una colata lavica affiorante presso il *Podere della Morte* e verso *casa Michignano* e *la Mola*.

In queste zone si ritrovarono strati di ossidi di manganese con potenza variabile da 0,30 a 0,40 metri (Sabella, 1954). Mineralizzazioni a manganese, impregnanti tufi e pomici, sono tuttora visibili lungo il corso del *Fosso dell'Infernaccio*, ad ovest di Grotte Santo Stefano (fig. 15). In località *Poggio del Brocco* furono scavati pozzetti e trincee per seguire i tufi gialli, disfatti e

Qui si rinvennero delle vene di pirolusite spesse qualche decimetro e dall'andamento irregolare. In località *Poggio Morello* si scavò un pozzo profondo 14 metri nei tufi, dove si trovarono due banchi di minerali manganesiferi spessi 0,40 metri ciascuno, poveri in silice e con tenore in manganese del 30% (Sabella, 1954).

In località *Piantorena*, sempre nel comune di Viterbo, si scavarono trincee profonde 1,5 metri, in cui si rinvenne uno strato di minerale spesso 0,3 metri, e con tenore in manganese del 40%.

Nel comune di Celleno si ritrova minerale manganesifero proveniente dal disfacimento dei soprastanti tufi. Il materiale era costituito per l'80% da pirolusite (Sabella, 1954).

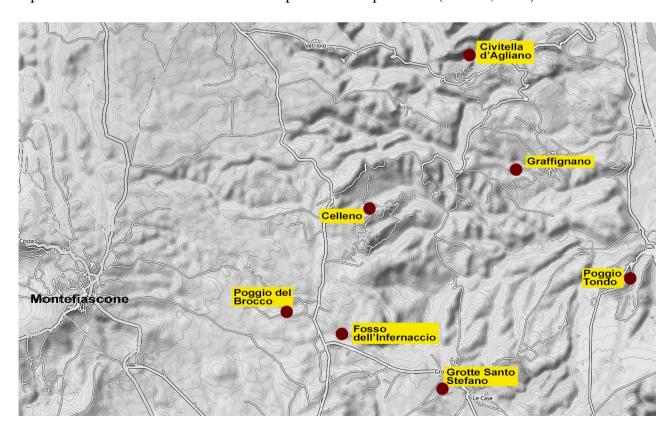


Figura 14. Località con minerali di manganese nel viterbese.

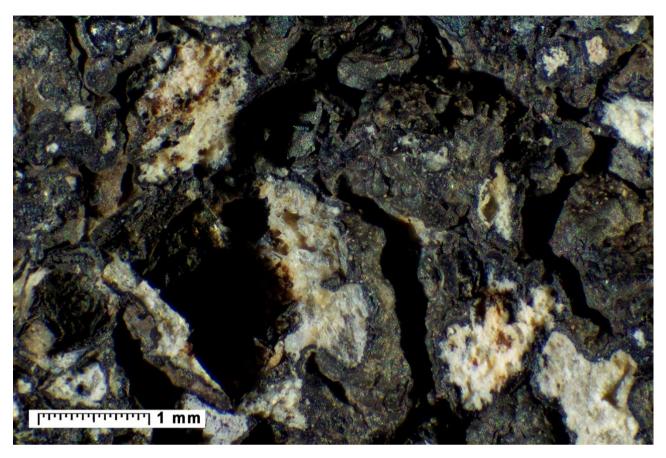


Figura 15. Minerale di manganese su pomici millimetriche bianche, Grotte Santo Stefano (VT).

Sempre nei comuni di Celleno e Graffignano, in località *Tardone*, al limite orientale dell'apparato Vulsino, in terreni costituiti da tufi incoerenti circondati da distese di travertino, furono scavate molte gallerie sotto i banchi di travertino e si rinvenne dell'ottimo minerale.

In località *Le Fosse* fu esplorato, con gallerie e pozzetti, un giacimento manganesifero di notevole spessore e qualità. Qui gli ossidi di manganese si accumularono in un fondo vallivo per franamenti di grandi quantità di piroclastiti, farine fossili, travertini e banchi di manganese.

Il materiale di frana, preso in carico dalle acque meteoriche, venne disgregato e stratificato.

In località *Fosso Lavatore*, sempre nei comuni di Celleno e Graffignano, si realizzarono varie trincee e gallerie esplorative. Qui i torrenti hanno eroso la copertura vulcanica e messo a nudo le argille plioceniche, inoltre hanno ridotto a piccoli lembi i tufi bianchicci e i soprastanti travertini. In questi tufi si rinvennero sottili vene di ossidi di manganese (Sabella, 1954).

In località *La Mola*, nel comune di Civitella d'Agliano, si sono trovati minerali di manganese nei tufi vulcanici inframmezzati a travertini.

Anche in questo comune, come in quello di Celleno, sono stati trovati giacimenti manganesiferi soprastanti a farine fossili, testimoniando l'esistenza nell'area di acque dolci lacustri.

A nord di *Casale Pigotti*, presso *Casal Povile*, si effettuarono gallerie nei travertini e si rinvennero minerali di manganese costituiti da pirolusite con tenore in manganese del 52%.

Il travertino appare corroso e lisciviato da soluzioni acide, e nelle cavità si è avuta deposizione dei minerali di manganese (Sabella, 1954).

Nel comune di Graffignano, in località *Fosso di Montecavallo*, si rinvenne, nei tufi incoerenti, una vena di manganese.

Nel comune di Viterbo, in località *Fosso Freddano*, furono eseguite con gallerie e trincee in un banco di lapillo pomiceo, dello spessore di 1,20 metri, impregnato di manganese.

Il minerale, ad occhio di pesce, era reso leggero dalla pomice, ed aveva un tenore basso in manganese ed alto in silice (Sabella, 1954).

Nei comuni di Civitella d'Agliano e Graffignano, in località *Ponte Calcinara*, furono scavate trincee e gallerie per esplorare un giacimento manganesifero.

Sempre nel comune di Viterbo, in località *Fosso Valle Renara*, si rinvenne del minerale con tenore in manganese del 35%.

In località *Fosso Catenaccio* vennero eseguiti scavi all'aperto e in galleria e si trovò minerale di ottima qualità.

In località *Piancaraso e Poggio Tondo* furono eseguiti diversi scavi e pozzetti profondi 3 - 4 metri, e si rinvennero banchi di manganese spessi 0,3 metri, interstratificati nei tufi disfatti, il minerale aveva tenore in manganese dal 25 al 35% (Sabella, 1954).

A *Poggio Tondo*, nei due versanti del Fosso del Perone e della Selce, gli strati mineralizzati avevano potenza di 0,6 metri e il minerale aveva tenore in manganese del 45%.

A Castel Cellesi, nell'areale tra *Monte Pianeto* e *Poggio Canuto*, affiora un complesso tufaceo con lenti manganesifere suborizzontali di spessore medio tra i 20 e 150 centimetri (Gorga e Mottan, 1995).

Il minerale si presenta sotto forma di cemento manganesifero e costituisce un sottile orlo intergranulare tra le pomici, e solo localmente si hanno concrezioni globulari sub-millimetriche o millimetriche. Il contenuto in manganese è circa del 40%, e le uniche fasi riconosciute sono la todorokite e il cryptomelano. Gorga e Mottana assimilano il materiale al "wad", definendolo come un ossido di manganese massivo a bassa densità, poco coerente, con specifiche tecniche non ben identificate, e costituito da un impasto di cryptomelano e todorokite.

A nord dell'abitato di *Latera*, nelle vicinanze della SS74, presso una cava di pomice si rinviene del minerale di manganese nerastro. Questo costituisce impregnazioni e cementazioni superficiali sulle pomici. Le analisi mineralogiche evidenziano la presenza di todorokite (Bernardini *et al.*, 2018c).

## GIACIMENTI DELLA CIOCIARIA

Burckhardt & Falini (1956) distinguono questi giacimenti sulla base delle caratteristiche genetiche e giacimentologiche delle mineralizzazioni:

- Originario-sedimentario: di origine organogena in ambiente marino o salmastro. Il minerale forma strati aventi spessore modesto, da 5 a 70 centimetri, intercalati in caratteristiche marne fogliettate. Affioramenti di questo tipo si hanno nelle località di *Mortale, Dragonetti* e *Terelle*.
- *Secondario:* derivante da alterazione, dissoluzione, trasporto e rideposizione dei minerali di manganese derivanti da mineralizzazioni del 1° tipo.

Il trasporto e l'accumulo ha creato vari depositi detritici di terre manganesifere, ad esempio *Rizza* nella valle di Belmonte (Fr) (Burckhardt & Falini, 1956).

Giacimenti di origine metasomatica nel calcare sono frequenti nella valle del Melfa (Sabella, 1954).

In conseguenza al sollevamento appenninico che ha originato la valle del Liri, si sono prodotte, nei calcari mesozoici e negli scisti marnosi soprastanti, delle faglie successivamente interessate da risalita di soluzioni acide termali.

Queste soluzioni hanno attaccato i calcari e depositato ossidi di manganese e di ferro, soprattutto al contatto tra scisti marnosi miocenici e il calcare mesozoico sottostante.

Ciò ha generato piccoli filoni di concrezioni e di banchi concordanti con la stratificazione delle rocce incassanti.

Nel comune di Terelle (Fr), in varie località come *La Corte, Monte Rotondo, Castagneto, Garigliano, Cairo* e *Carpineto* affiorano, fra le marne argillose mioceniche, strati di pirolusite con tenori medi di manganese del 30-33% (Sabella, 1954; Burckhardt & Falini, 1956).

I più importanti lavori minerari si sono avuti nella provincia di Frosinone (fig. 16), nel comune di *Casalattico*, dove tra il 1941 e il 1946 si eseguirono coltivazioni a cielo aperto (Sabella, 1954).

Il minerale di manganese, principalmente manganite e pirolusite, si trovava in concrezioni, quasi stalattitiche, al contatto tra calcari cretacei e le marne argillose soprastanti.

Il minerale estratto era di buona qualità perché povero in silice e ganga calcarea, aveva in media il 37,45% di manganese metallico e il 6,81% di silice; l'area esplorata si estendeva per diverse centinaia di metri.

Nella media valle del Melfa, dove abbondano le sorgenti di acque termominerali che hanno formato anche depositi di travertino, solo le aree coperte dalle formazioni marnoso-arenacee terziarie, rimaste in lembi isolati nelle zone vallive fra i calcarei cretacei, hanno importanza mineraria.

Qui si hanno strati manganesiferi con spessori variabili da qualche decimetro ad oltre un metro. Di minore importanza sono i numerosi giacimenti, noti sin dall'antichità, riempienti le fenditure ed i vuoti del calcare cretacico.

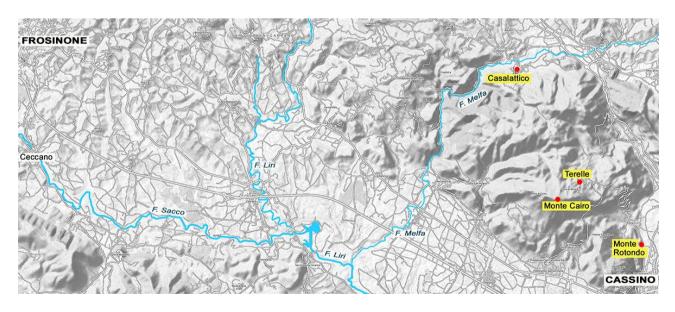


Figura 16. Località dei depositi di manganese in Ciociaria.

## **BIBLIOGRAFIA**

- BARBIERI M., BARRESE E., GIAMPAOLO C., GRUBESSI O., MOTTANA A., VOLTAGGIO M., (1993) Genesis of the manganese deposit of Mazzano Romano (Latium, Italy). *Geologica Romana*, 29, 113-129.
- BARRESE E., GIAMPAOLO C., GRUBESSI O., MOTTANA A., (1986) Ranciéite from Mazzano Romano (Latium, Italy). *Mineralogical Magazine* 50, 111-118.
- BERNARDINI S., ARMIENTO G., BELLATRECCIA F., CASANOVA MUNICCHIA A., CAVALLO A., DELLA VENTURA G., PROPOSITO M., SODO A., (2018a) Enrichment of toxic elements in a Mn deposits associated with the Santa Severa (Latium, Italy) travertine quarry. In stampa.
- BERNARDINI S., BELLATRECCIA F., DELLA VENTURA G., (2018b) Todorokite from Latera (Latium, Italy). In stampa.
- BERNARDINI S., ARMIENTO G., BELLATRECCIA F., CAVALLO A., DELLA VENTURA G., PROPOSITO M., TUCCIMEI P., (2018c) The source of Mn and As in the Santa Severa As-rich manganese deposits A long history across last 125 million years. In stampa.
- BURCKHARDT C.E., FALINI F., (1956) Giacimenti italiani di manganese. XX Congreso Geològico Internacional, Symposium sobre yacimientos de manganeso, 5, 222-272.
- BROCCHI G.B., (1817) Catalogo ragionato di una raccolta di Rocce disposto con ordine geografico per servire alla geognosia dell'Italia. Imperiale Regia Stamperia, 346.
- CESELLI M., (1877) Sui prodotti minerali utili della Provincia di Roma. Ripamonti, Roma.
- CLERICI E., (1900) Sulle sabbie di Bravetta presso Roma. Boll. Soc. Geol. It., 19, 722-727.
- D'AGOSTINO O., (1948) Minerali di Mn nel Lazio. Ann. Chim. Appl., 38, 722-738.
- DE ANGELIS D'OSSAT G., (1907) I noduli silico-mangano-ferrosi nei dintorni di Roma. *Boll. Soc. Geol. It.*, 26, 88.
- DE ANGELIS D'OSSAT G., (1945) Giacimento manganesifero a Santa Severa (Tuscia Romana). *Boll. Soc. Geol. It.*, 64, 18.
- FORNASERI M., (1950) Un deposito manganesifero nei pressi di Mazzano Romano. *Rend. Soc. Min. Ital.*, 6, 96-100.
- GORGA R., MOTTANA A., (1995) Minerali di manganese nelle vulcaniti quaternarie di Castel Cellesi nell'Alto Lazio (Italia). *Rend. Fis. Acc. Lincei*, s. 9, 6, 211-221.
- SABELLA A., (1954) *Le risorse minerarie del Lazio*. Camera di commercio, industria e agricoltura, 240.
- SCAINI G., (1943) Un giacimento manganesifero nei monti della Tolfa. *Estr. da: Natura*, vol. 34, 121-126.
- SERONO C., (1923) Analisi di un minerale manganesifero raccolto nel circondariato di Viterbo. *Giorn. Chim. Ind. e Appl.*, 5, 23.
- SESTINI F., (1874) Analisi diverse: Travertino della Campagna Romana; minerale manganesifero di Subiaco. *Boll. Com. Agr. di Roma*, 5, 3-4.
- TUCCIMEI G., (1906) Sulla presenza del manganese nei dintorni di Roma, *Boll. Soc. Geol. It.*, 25, 3, 857-862.