

P. ORLANDI (*), C. ALBERTINI (**)

TODOROKITE DA DIVERSE LOCALITÀ ITALIANE
(BAVENO, CARRARA, CAMPIGLIA M.ma, APPENNINO PARMENSE)

Riassunto — Viene segnalata la presenza di todorokite all'interno di vene presenti in tipi litologici diversi: nel granito di Baveno, nel marmo di Carrara, nello skarn a Campiglia M.ma e nella serpentina nei pressi di Berceto sull'Appennino Parmense.

Abstract — *Todorokite from several italian localities (Baveno, Campiglia M.ma, Carrara, Appennino Parmense).* Occurrence of todorokite from various italian localities is reported. Todorokite occurs in veins within Baveno granite, Carrara marble, Campiglia M.ma skarn and Appennino Parmense serpentines. X-ray powder patterns of this mineral is also reported.

Key words — Todorokite, Manganese oxides, Baveno, Carrara, Campiglia M.ma, Italy.

INTRODUZIONE

La todorokite è uno tra i più comuni ossidi idrati di manganese. È stato identificato e caratterizzato come specie mineralogica da YOSHIMURA (1934); per oltre venti anni non sono state fatte ulteriori segnalazioni fino al 1960 quando ben due articoli sulla stessa rivista (FRONDEL e MARVIN, 1960), (STRACZEK *et alii*, 1960) ne segnalano la presenza per la medesima località. Da allora in poi vi sono stati numerosi articoli su questa specie mineralogica. L'interesse desto da questo minerale deriva dall'importanza strategica del manganese nella metallurgia, dal fatto che la todorokite costituisce il componente mineralogico più abbondante dei noduli manganesiferi dei fondi oceanici e non ultima dalle interessanti implicazioni cri-

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Pisa.

(**) Via A. Grandi, 22, 28021 Omegna (NO).

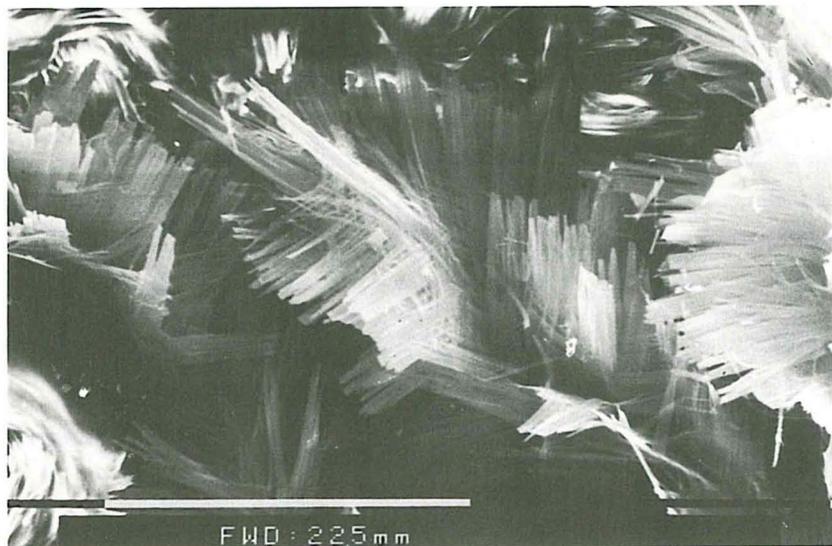
stallochimiche del minerale in sé; tutto questo a dispetto dell'apparenza macroscopica tutt'altro che affascinante del materiale.

La todorokite è un minerale abbastanza comune e diffuso anche in ambiente continentale; in Italia è stato segnalato in numerose località: nel Canavese in formazioni dendritiche entro l'opale delle cave di magnesite di Baldissero Canavese (TO) (GRAMACCIOLI, 1975) (MARIANI e SCAINI, 1978) a Cuasso al Monte (VA) nelle cavità del porfido (KIPFER, 1983); in Liguria in Val Varenna associata a piemontite e spessartite, e nei giacimenti manganeseiferi della Val Graveglia (ANTOFILLI, BORGO e PALENZONA, 1983); in Sardegna associata a cyrilovite, nella miniera manganeseifera di Torre Argentina presso Bosa (COZZUOLI, GRUBESSI e MOTTANA, 1985) e ancora sull'isola di S. Pietro nel giacimento di Capo Becco (GUERIN e PERSEIL, 1982).

Nel granito di Baveno la todorokite fu rinvenuta per la prima volta nel 1974 durante l'ultimo anno di attività della cava Diverio ad Agrano di Omegna (NO). Fu trovata all'interno di una vena riempita da frammenti quarzoso-feldspatici, cementati da una massa cloritico-argillosa. Questa vena costituiva una discontinuità nel complesso granitico ed affiorava nella parte centrale della cava. Nei piani di frattura di questa mineralizzazione erano diffuse formazioni dendritiche ed occasionali vene di calcite entro le quali si aprivano delle piccole cavità dove, associate a piccoli romboedri di calcite si potevano osservare sottili lamelle brunastre di todorokite fino a tre millimetri di diametro.

A Carrara è stato identificato come todorokite un unico millimetrico globuletto rinvenuto in una piccola cavità di marmo raccolto nelle cave del Calagio presso Colonnata. La piccola masserella di todorokite risultava costituita da sottilissime lamelle brunastre del tutto simili macroscopicamente a quelle rinvenute a Baveno. In questa giacitura la todorokite, quale ossido di manganese si aggiunge alla lithioforite (ORLANDI *et alii*, 1980), dalla quale si distingue per le caratteristiche più marcatamente cristalline; la lithioforite infatti si presenta in concrezioni globulari brune, marroni nerastre polverulento-terrose.

A Campiglia M.ma la todorokite è stata rinvenuta in discarica nelle immediate vicinanze della galleria detta di S. Silvestro situata poche decine di metri più in basso del vecchio palazzo Lanzi ex sede della direzione della miniera, ora inattiva, di solfuri misti associati allo skarn del Temperino. La todorokite, qui molto abbondante, si rinviene all'interno di cavità e fessure nello skarn riempite da calcite spatica. La stessa calcite spatica è di colore marrone bruna-



Intreccio di esilissimi cristalli tabulari piatti di todorokite disposti a lisca di pesce, tipo rutilo sagenitico. A più bassi ingrandimenti questa associazione di cristalli, simula una morfologia lamellare (Appennino Parmense).

stro per inclusione di numerosissime lamelle di todorokite; (calciti con caratteristiche simili ne abbiamo osservate nel Museo di Mineralogia provenienti genericamente dall'Argentario). Nelle cavità la todorokite poggia sui cristalli trapezoedrici di calcite e forma delle druse e delle rose di cristalli lamellari sottilissimi e incurvati di colore marrone e lucentezza vitreo sericea. Tra il materiale presente in discarica è facile rinvenire abbondanti silicati di manganese quali rodonite e johannsenite.

Sull'Appennino Parmense la todorokite è stata rinvenuta all'interno di alcune fratture nella serpentina in associazione con numerosi altri minerali quali magnetite, calcopirite, titanite, blenda wurtzite etc... (ADORNI e ORLANDI, 1989).

Durante la stesura di questa nota sono stati identificati come todorokite piccoli globuletti nerastri all'interno di una vena di prehnite in una serpentina con filoni di gabbro dei Monti Livornesi (BRACCI e ORLANDI, 1989).

PROPRIETÀ FISICHE

La todorokite è una fase caratterizzata da un basso grado di cristallinità e, i diffrattogrammi di polvere a raggi-X, caratterizzati

da un numero veramente esiguo di righe (Tab. 1), mettono in evidenza questa caratteristica strutturale. La morfologia dei cristalli estre-

Tab. 1 - *Diffratogrammi di polvere a raggi-X.*

	A		B	C	D	E
dhkl	I	hkl	dhkl	dhkl	dhkl	dhkl
9.65	100	100	9.60	9.66	9.67	9.67
—	—	—	—	7.43	—	—
7.02	40	110	7.03	—	—	—
—	—	—	—	6.30*	—	—
—	—	—	—	5.24*	—	—
4.82	70	200	4.82	4.83	4.85	4.84
4.48	70	120	—	—	—	—
—	—	—	—	3.96*	—	—
—	—	—	—	3.74*	—	—
3.20	10	300	3.21	—	3.24	3.25
3.07	40	310	—	3.02	3.02	—
2.75	10	011	—	—	—	—
2.46	40	201	—	—	—	2.512
2.42	10	400	2.40	—	—	2.434
2.35	40	410	—	—	—	—
2.28	10	240	—	—	—	—
2.20	5	221	—	—	—	2.223
2.13	10	301	2.07	—	—	—
1.98	10	430	—	—	—	—
1.91	5	041	—	—	—	—
1.77	10	241	—	—	—	1.744
1.67	10	051	—	—	—	1.667

A - Todorokite di Charco Redondo, Cuba; cartellino JCPDS n. 18-1411

B - Todorokite di Campiglia M.ma

C - Todorokite di Baveno

D - Todorokite di Carrara

E - Todorokite del Rio delle Marne (Appennino Parmense)

mamente sottili e la facile sfaldabilità di tipo micaceo dei cristalli certo contribuiscono all'isorientamento degli individui cristallini delle polveri con conseguente impoverimento degli effetti di diffrazione e variabilità marcata nelle intensità degli stessi.

I diffratogrammi dei campioni provenienti da Baveno, Carrara, e Appennino Parmense, sono stati eseguiti con camera Gandolfi di 114.6 mm di diametro e radiazione $Fek\alpha$ mentre quello proveniente da Campiglia M.ma mediante diffrattometro Philips e radiazione $CuK\alpha$. Oltre alle righe note per questa specie mineralogica, compaiono

altri effetti di diffrazione attribuibili forse a fasi diverse: la riga a 7.43 \AA presente nel diffrattogramma del campione di Baveno è probabilmente da attribuire alla rancieite mentre quella a 7.1 \AA nel diffrattogramma del campione di Campiglia M.ma alla birnessite. Le righe caratterizzate dal valore di 3.02 \AA potrebbero anche essere della calcite.

I riflessi asteriscati (Tab. 1) relativi al diffrattogramma del campione di Baveno si riferiscono ad una registrazione gentilmente effettuata dal Prof. Giuseppetti su materiale polverizzato (comunicazione personale). Questi riflessi non compaiono nel diffrattogramma eseguito con camera Gandolfi su una singola lamella. Essi, sulla base di considerazioni cristallografiche, sono stati qui attribuiti ad un politipo di todorokite con parametro $a = 5 \times 4.88 \text{ \AA}$, dove 4.88 \AA è l'unità di ripetizione lungo a .

Secondo GIOVANNOLI e Coautori (1980 e 1983) la todorokite sarebbe (al pari della limonite) un miscuglio di minerali diversi quali la buserite e altre fasi, derivanti da quest'ultima per brak-down: manganite e birnessite. BURNS *et alii* (1983) contestano questa idea confermando l'identità della todorokite come specie mineralogica illustrandone con precisione le caratteristiche strutturali. Secondo questi autori la todorokite sarebbe descrivibile come un tecto-manganato con una struttura costituita da muri di ottaedri collegati tra spigoli, delimitanti tunnel multidimensionali entro i quali trovano posto cationi, quali Ca^{++} , Na^+ , K^+ , e molecole di acqua. CHUKHROV *et alii* (1979) osservano inoltre che la todorokite presenta diversi politipi caratterizzati da parametri b e c costanti (pari a 2.8 e 10.3 \AA) e da un conparametro a multiplo di 4.88 \AA . In particolare, sarebbero finora note in natura todorokiti con parametro a di $2 \times 4.88 \text{ \AA}$; di $3 \times 4.88 \text{ \AA}$ e di $5 \times 4.88 \text{ \AA}$.

Già fin dalla prima nota (YSHIMURA, 1934), fu stabilita la genesi di questa specie da soluzioni a bassa termalità, soluzioni che nel caso specifico avevano lisciviato silicati di manganese (inesite). Questa ipotesi genetica ben si addice anche alle situazioni qui illustrate. Nello skarn della miniera del Temperino di Campiglia M.ma è nota la presenza di abbondanti quantità di joahnnsenite e di rodonite, oltre l'abbondante manganese contenuto nell'ilvaite e nell'hedenbergite (BARTHOLOMÉ e DIMANCHE, 1967); è noto altresì come anche le rocce verdi e i graniti contengano non trascurabili quantità di manganese; certamente nel marmo di Carrara non c'è molto manganese, ma ce ne è sicuramente a sufficienza per dare sporadiche e minuscole concrezioni di todorokite. Riguardo quest'ultima giacitura (ma

anche per le altre), viene confermata la genesi da soluzioni a termalità molto bassa comune a quasi tutte le altre specie minerali che si rinvennero all'interno delle cavità dei marmi apuani.

BIBLIOGRAFIA

- ADORNI F., ORLANDI P. (1989) - Wurtzite, reevesite ed altre specie minerali presenti nelle serpentine del Rio Varbore (Appennino Parmense). *Riv. Miner. It.* (in corso di stampa).
- ANTOFILLI M., BORGO E., PALENZONA A. (1983) - I nostri minerali. Sagep editrice, Genova.
- BARTHOLOMÉ P., DIMANCHE F. (1967) - On the parageneses of ilvaite in Italian skarns. *Ann. Soc. Géol. Beolgique*, **90**, B533-564.
- BRACCI G., ORLANDI P. (1989) - I minerali della parte settentrionale dei Monti Livornesi. *Quaderni Mus. St. Nat. di Livorno* (in stampa).
- BURNS R.G., MEE BURNS V., STOCKMAN H.W. (1983) - A review of the todorokite-buserite problem: implications to the mineralogy of marine manganese nodules. *Am. Mineral.*, **68**, 972-980.
- CHUKHROV F.V., GORSHKOV A.I., SIVTISOV A.V., BERESOVSKAYA V.V. (1979) - New data on natural todorokites. *Nature*, **278**, 631-632.
- COZZUPOLI D., GRUBESSI O., MOTTANA A. (1985) - Cyrilovite di Bosa Sardegna: primo ritrovamento in Italia. *Riv. Miner. It.*, **8** (2), 65-66.
- FRONDEL C., MARVIN U.B., ITO J. (1960) - New occurrence of todorokite. *Am. Mineral.*, **45**, 1167-1173.
- GIOVANOLI R. (1980) - On natural and synthetic manganese nodules. In: I.M. Varentsov, G. Grassely (Eds.), *Geology and Geochemistry of Manganese*, vol. 1, 159-202. E. Schweiz. Verlag Stuttgart.
- GIOVANOLI R., ARRHIERUS G. (1983) - Structural chemistry of marine manganese and iron minerals and synthetic model compounds. In: P. Halbach (Ed.): *Marine Mineral Deposits: New Research Results and Econ. Prosp.* Gluckauf, Essen, West Germany.
- GRAMACCIOLI C.M. (1975) - Minerali alpini e prealpini. Edizioni Atlas, Bergamo.
- GUERIN H., PERSEIL E.A. (1982) - Todorokite riche en fer: constituant du wad du gisement de Capo Becco-Ile de San Pietro (Sardegna). *Per. Min.*, **51** (2), 217-224.
- KIPFER A. (1983) - Die Mineralparagenesen der Granophyre von Carona (Ti, CH) und Cuasso al Monte (I). *Schweizer Strahler*, **6** (5), 177-228.
- MARIANI P., SCAINI G. (1978) - I minerali d'Italia. Compagnia Generale Editoriale, Milano.
- ORLANDI P., BRACCI G., DALENA D., DUCHI G., VEZZALINI G. (1980) - I minerali delle geodi della formazione marmifera di Carrara. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, Ser. A, **87**, 93-124.
- STRACZEK J.A., HOREN A., ROSS M., WARSHAW C.M. (1960) - Studies on the manganese oxides. IV. Todorokite. *Am. Mineral.*, **45**, 1174-1184.
- YOSHIMURA Y., TOYOFUMI R. (1934) - Todorokite, a new manganese mineral from the Todoroki mine, Hokkaido, Japan. *Journ., Faculty Hokkaido Imp. Univ.*, Ser. IV, **2** (4), 289-297.