

FERNANDO CORSINI e GIUSEPPE TANELLI

ANALISI ALLA MICROSONDA ELETTRONICA DELLE BLENDE  
DEL GIACIMENTO DELLA VALLE DEL TEMPERINO  
(CAMPIGLIA MARITTIMA, TOSCANA)

RIASSUNTO. — Sono state analizzate alla microsonda elettronica le blende presenti in undici campioni del giacimento a solfuri di Cu-Zn-Pb della Valle del Temperino (Campiglia Marittima, Toscana). Le blende caratterizzate dall'associazione con calcopirite e pirite, hanno mostrato una notevole disomogeneità nella distribuzione del ferro sia alla scala del singolo campione che dell'intero giacimento (contenuto in FeS % moli fra  $1,36 \pm 0,12$  e  $20,78 \pm 1,15$ ).

L'analisi dei risultati, interpretati nel contesto geologico del giacimento, portano a concludere: a) la  $f_{S_2}$  ha avuto un ruolo primario nel controllare la distribuzione del Fe nelle blende; b) è possibile un modello che vede nel deposito a solfuri l'evoluzione di un sistema aperto per lo solfo, isoterma (attorno a 300°C) ed isobara (pochi bar).

SUMMARY. — Sphalerite grains of 11 samples from Cu-Zn-Pb-sulphide-deposit Valle del Temperino (Campiglia Marittima, Toscana) were analysed by electron-probe. The mineral, associated with chalcopyrite and pyrite, showed a remarkable inhomogeneity of iron content both in single samples and in the overall deposit ( $1,36 \pm 0,12 - 20,78 \pm 1,15\%$  m. FeS).

The interpretation of the analytical results, considering the geological situation of the deposit, leads to the following conclusions: a) the  $f_{S_2}$  had primary importance in controlling the iron content of sphalerite; b) the wide range of iron content may be explained by the evolution of an isothermal (about 300°C) and isobaric (a few bars) sulphur-open-system.

### Introduzione.

Le mineralizzazioni a solfuri di Cu-Zn-Pb della Valle del Temperino si trovano, strettamente associate a minerali di skarn, nei dintorni di Campiglia Marittima in Toscana. Esse sono l'unico deposito attualmente coltivato dei diversi accumuli ad ossidi e solfuri che si

rinvengono nel Campigliese in stretta relazione spaziale con rocce intrusive, effusive e filoniane (STELLA, 1955; BERTOLANI, 1958).

Lo scopo di questo lavoro è di portare un contributo, mediante lo studio della distribuzione del Fe nelle blende, alla caratterizzazione, in funzione di alcuni parametri chimico-fisici, delle condizioni ambientali di deposizione delle mineralizzazioni a solfuri.

Negli ultimi anni gli studi di laboratorio sulle relazioni di fase del sistema Zn-Fe-S e le sue applicazioni sui prodotti naturali hanno grandemente limitato l'utilizzazione (KULLERUD, 1953), del contenuto in FeS nelle blende a fini geotermometrici pur mettendone in evidenza la potenziale validità quale più generale indicatore ambientale (SKINNER, 1959; TOULMIN, 1960; TOULMIN e BARTON, 1964; BARTON e TOULMIN, 1966; BOORMAN, 1967; CHERNYSHEV e ANFILOGOV, 1968; EINAUDI, 1968; SCOTT e BARNES, 1971; BOORMAN et al., 1971; SCOTT e KISSIN, 1973; SCOTT, 1973; BROWNE e LOVERING, 1973). In via teorica l'attività dell'FeS nel sistema ( $a_{\text{FeS}}$ ) ed il coefficiente di attività dell'FeS nelle blende ( $\gamma_{\text{FeS}}^{\text{bl}}$ ), legati alla concentrazione dell'FeS nelle blende dalla relazione  $N_{\text{FeS}} = a_{\text{FeS}}/\gamma_{\text{FeS}}^{\text{bl}}$ , sono funzione della T, P, attività di tutti i componenti il sistema e loro coefficiente di attività nelle blende che vanno formandosi in equilibrio con il loro ambiente. Le ricerche degli autori sopra citati hanno mostrato come l' $a_{\text{FeS}}$  sia sostanzialmente funzione diretta della temperatura ed inversa della  $f_{\text{S}_2}$  e il  $\gamma_{\text{FeS}}^{\text{bl}}$  funzione diretta, a parità di  $a_{\text{FeS}}$ , della pressione totale.

### Struttura del deposito e tipi di mineralizzazioni.

Nella zona interessata dalle mineralizzazioni della Valle del Tevere affiorano le seguenti formazioni della serie sedimentaria autoctona toscana (GIANNINI, 1955; GOSWANI, 1962):

- 4) Marne a Posidonomya (Dogger);
- 3) Calcare selcifero (Lias medio-superiore);
- 2) Calcare rosso ammonitico (Lias inferiore-medio);
- 1) Calcare massiccio metamorfosato (Lias inferiore).

Le formazioni carbonatiche sono intrusive da due tipi di rocce filoniane chiamate dai minatori « porfido giallo » e « porfido verde » e

identificabili rispettivamente con il porfido granitico ed il porfido augitico di RODOLICO (1931) e BERTOLANI (1958) e con il porfido granitico alcalino-potassico ed il porfido monzonitico femico di BARBERI e al. (1967).

Mentre è facilmente interpretabile l'andamento del « porfido giallo » costituito nell'area del Temperino da due filoni aventi una direzione grosso modo appenninica e una immersione oscillante attorno ad 80°E, quello del « porfido verde » è piuttosto complesso essendo rappresentato da blocchi scompaginati più o meno inglobati entro due masse allungate di skarn ad andamento subparallelo NW-SE completamente incluse entro i marmi liassici che hanno manifestamente sostituito (fig. 1). Il « porfido giallo » si trova a contatto delle mineralizzazioni solo in alcuni punti del giacimento (affioramento pozzo Earle, zona Gran Cava, cantiere Inglesi, cantiere 4° liv. foro 7) e sempre in prossimità del « porfido verde ». Il contatto « porfido giallo »-skarn è ovunque segnato da bande più o meno potenti di epidosite.

In accordo con BARTHOLOMÉ e ÉVRARD (1970), la struttura delle due masse mineralizzate può essere schematicamente rappresentata come riportato in fig. 2a distinguendo dai porfidi ai marmi una zona particolarmente ricca in magnetite, una in ilvaite ed una in hedbergite-johannsenite. Allo stato attuale dei lavori minerari la zona a magnetite si ritrova solo ai livelli più bassi della miniera (5° e 6° liv. della colonna Earle) mentre ai livelli superiori la zona ad ilvaite è a diretto contatto con il porfido. La mineralizzazione è quasi simmetrica rispetto al filone di porfido quando questo ha una immersione subverticale (cantiere foro 5), mentre tende a svolgersi a letto quando diminuisce l'inclinazione del porfido stesso (cantiere la Piattina, colonna Earle).

I minerali a solfuri sono rappresentati da: calcopirite, pirrotina, pirite, blenda, galena e in piccole quantità da arsenopirite, digenite, covellina e, secondo LOPEZ-RUIZ et al. (1969), anche da galenobismutinite. La calcopirite e la pirrotina sono prevalentemente concentrate nella zona ad ilvaite a diretto contatto con il porfido, la galena esclusivamente in prossimità dei marmi della zona a pirosseno (pozzo Le Marchand-foro 7), la blenda sia nella zona ad ilvaite (Gran Cava-Gowet) sia nella zona a pirosseno (pozzo Le Marchand-foro 7), infine la pirite è presente in piccole quantità in tutte le zone del deposito (fig. 2b).

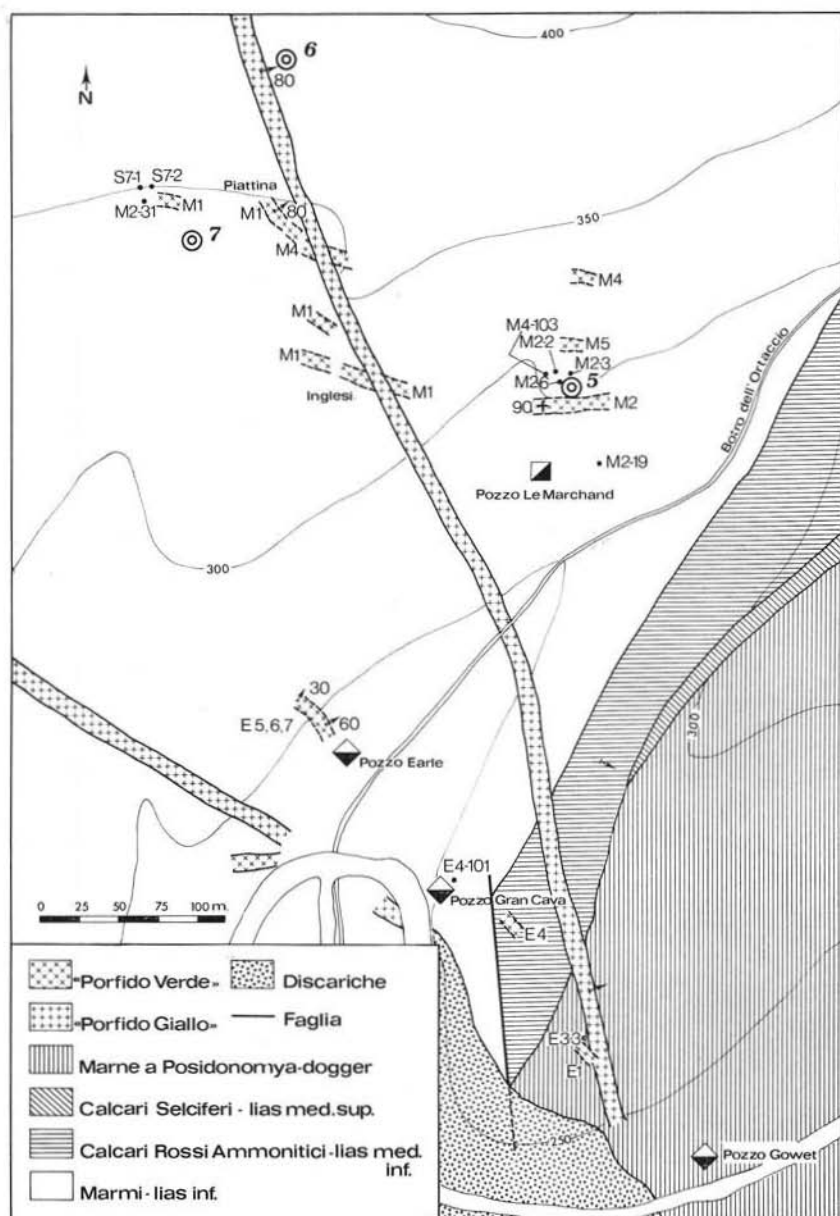


Fig. 1. — Schizzo geologico della zona della miniera Valle del Temperino. I punti pieni localizzano i campioni studiati nel presente lavoro (vedi testo). I due cerchi concentrici localizzano i fori di sonda. Le delimitazioni continue o tratteggiate dei filoni di porfido, indicano rispettivamente la loro presenza in affioramento o nel sottosuolo, nel qual caso la sigla a lato ne indica il livello (M = livelli del pozzo Le Marchand; E = livelli del pozzo Earle).

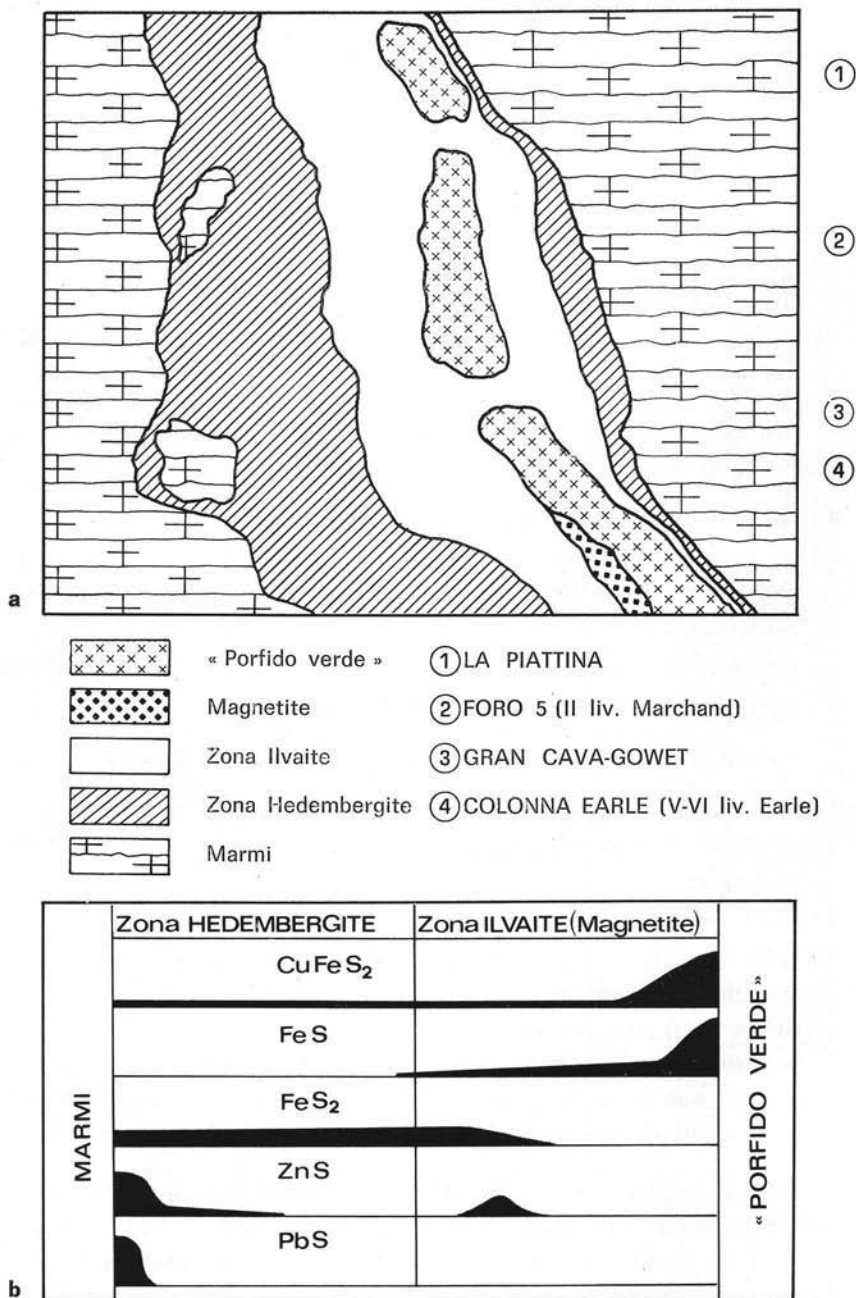


Fig. 2. — a) Schema strutturale del giacimento della Valle del Temperino ottenuto integrando le osservazioni effettuate a diversi livelli e zone, come indicato in figura. b) Giacitura dei principali minerali a solfuri.

Relativamente agli eventi che hanno portato alla messa in posto dei filoni e degli ammassi di skarn si è avuta secondo RODOLICO (1931) la seguente successione:

- 1) intrusione del porfido augitico;
- 2) fenomeni pirometasomatici con formazione degli skarn pirossenico-ilvaitici e propilitizzazione del porfido;
- 3) iniezione dei porfidi granitici che trasformano in epidosite lo skarn a contatto.

Di parere diverso è BERTOLANI (1958) il quale ritiene più probabile la sequenza:

- 1) formazione di uno skarn essenzialmente pirossenico;
- 2) iniezione pressochè contemporanea dei filoni di porfido con formazione per entrambi della banda di epidosite;
- 3) formazione di ilvaite in corrispondenza dei filoni augitici con conseguente obliterazione della banda epidositica che permane quindi solo a contatto del porfido granitico.

Secondo BARBERI e al. (1967) si sarebbero avute le seguenti fasi:

- 1) messa in posto del granito di Botro ai Marmi (5,7 m.a.);
- 2) effusioni lineari con formazione delle vulcaniti di S. Vincenzo (4,7 m.a.);
- 3) intrusione dei filoni monzonitici femici e quarzo-monzonitici;
- 4) formazione dello skarn pirossenico-ilvaitico con propilitizzazione del porfido monzonitico femico e parziale trasformazione in epidosite di quello quarzo-monzonitico;
- 5) metasomatizzazione potassica, per fenomeni tardivi idrotermali, dei porfidi quarzo-monzonitici dell'area del Temperino con conseguente formazione di tipi litologici granitico alcalino-potassici (4,3 m.a.).

Infine BARTHOLOMÉ e ÉVRARD (1970), prendendo in considerazione solo la relazione « porfido verde »-skarn pirossenico-ilvaitico, ritengono il « porfido verde » antecedente agli skarn, formati progressivamente dalla zona a magnetite alla zona a pirosseno per sostituzione metasomatica dei marmi.

Le osservazioni effettuate in galleria: blocchi di « porfido verde e giallo » inglobati negli skarn, azione contenente svolta dal « porfido

verde », nonchè venette mineralizzate presenti in questo ultimo ben si accordano con la successione di eventi riportati da Barberi e al. e Bartholomé e Évrard.

### Campionatura e metodi sperimentali.

Sulla base di una campionatura, effettuata in galleria e riguardante tutte le zone del deposito attualmente accessibili, sono state preparate 80 sezioni lucide e sezioni sottili lucidate, 11 delle quali sono state scelte per l'analisi delle blende, tenendo conto delle caratteristiche paragenetiche, tessiturali e della giacitura originaria del campione. In particolare il campione J-10 proviene da una piccola mineralizzazione a blenda e galena che si ritrova a N della zona, in cui si svolgono attualmente le coltivazioni, posta fra rocca S. Silvestro e Palazzo Lanzi; i campioni M2-2, M2-3, M2-6, M2-19, S7-1, S7-2, M2-31, M4-103; provengono dai cantieri della zona pozzo Le Marchand-foro 7 e furono prelevati da masse mineralizzate della zona ad hedembergite-johannsenite a diretto contatto con i marmi; i campioni E3-3, E4-101 provengono dalle uniche masse a blenda che attualmente si ritrovano nella zona pozzo Earle-Gran Cava-pozzo Gowet (fig. 1).

Le analisi spettrochimiche sono state eseguite in parte presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze, utilizzando un apparecchio Philips-Norelco AMR/3 (angolo di emergenza 18°) ed in parte presso il Dipartimento di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Cambridge (Gran Bretagna), utilizzando una microsonda Cambridge-Geoscan (angolo di emergenza 73°).

Le radiazioni utilizzate sono state le  $K_{\alpha}$  per Mn, Fe, Cu, Zn, S e Se e la  $L_{\alpha}$  per il Cd. Come standard sono stati usati elementi puri (Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Cd) forniti dalla Alfa Inorganics Inc. Beverly, Mass., (Stati Uniti) e una pirite dell'Isola d'Elba (standard n. 13 del Dip. di Min. dell'Univ. di Cambridge). Il potenziale accelerante è stato di 30 kV per le analisi eseguite con il Philips e di 20 kV per quelle eseguite con il Geoscan; la corrente del campione è stata di circa  $4 \times 10^{-8}$  Amp. Per ogni punto analizzato sono stati eseguiti tre conteggi, di 10" ciascuno per gli elementi maggiori e di 20" per gli altri. Le intensità emergenti sono state corrette per la deriva del filamento (questa correzione non si è resa necessaria per le analisi eseguite con il Geoscan poichè l'apparecchio dispone di un apposito con-

trollo che permette di mantenere costante la corrente del campione durante l'analisi), tempo morto e fondo secondo le normali procedure già indicate in un precedente lavoro (TANELLI, 1969). Le concentrazioni misurate sono quindi state corrette per il numero atomico, fluorescenza ed assorbimento usando il programma di DUNCUMB e JONES (1969) ed utilizzando l'elaboratore elettronico I.B.M. 360/44 dell'Istituto di Astronomia dell'Università di Cambridge.

La riproducibilità della determinazione del Fe è stata misurata effettuando nove analisi puntuali complete in punti ravvicinati dei campioni M2-31 e M2-3 ottenendo un errore relativo uguale a 4,4% per le analisi eseguite con il Philips e 4,3% per quelle ottenute con il Geoscan. L'accuratezza delle analisi è stata controllata ripetendo alle due microsonde le analisi sulle blende M2-3 e M4-103. Nel corso delle analisi è stato considerato presente un elemento quando:  $(I_p - I_f) > 3(\sigma_p + \sigma_f)$ ; dove  $I_p$  e  $I_f$  rappresentano rispettivamente le intensità del picco e del fondo e  $\sigma_p$  e  $\sigma_f$  le relative deviazioni standard dell'errore di conteggio calcolato come  $\sigma = \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{n}}$  dove  $n$  è il numero di conteggi eseguito. Sulla base di questo criterio è stata esclusa la presenza di Se e Cu nelle blende analizzate, almeno in concentrazioni superiori a 0,05% per il Se e 0,06% per Cu. Allo scopo di evitare errori nella determinazione del Fe dovuti all'interferenza di fasi di contatto, le analisi puntuali sono state in genere eseguite in zone otticamente omogenee aventi un diametro minimo di 90  $\mu$ . Nei casi in cui ciò non era possibile, per le caratteristiche tessiturali blenda-calcopirite, si è determinato il contenuto in Cu nel punto della blenda analizzato come controllo della possibile interazione della calcopirite.

### Risultati sperimentali e loro interpretazione.

Lo studio della distribuzione del Fe mediante registrazione continua su carta lungo direzioni subnormali ai contatti blenda-calcopirite e blenda-galena, di zone precedentemente scelte e fotografate al microscopio in luce riflessa, pur mettendo in evidenza una profonda disomogeneità alla scala del singolo campione non ha mostrato nessuna marcata zonatura nella distribuzione dell'elemento. Questo studio preliminare ha permesso la scelta dei punti da analizzare in modo da ottenere delle informazioni più rappresentative possibili della situa-



zione composizionale dell'intero campione. I risultati medi delle analisi puntuali sono riportati nella Tab. I insieme alla sigla dei campioni, la zona del deposito dalla quale essi provengono, lo strumento utilizzato per le analisi e la relativa associazione paragenetica. Si noti che mentre le analisi eseguite con il Geoscan comprendono tutti gli elementi, quelle eseguite con il Philips non comprendono lo S, per cui il controllo della chiusura a 100% è avvenuta tramite la somma dei contenuti in solfuri, riportati fra parentesi nella tabella, calcolati a partire dagli elementi.

Inoltre per il Fe sono state riportate le concentrazioni minime ( $C_m$ ) e le concentrazioni massime ( $C_M$ ) quando  $C_M - C_m > 2(\sigma_M + \sigma_m)$ , ossia quando tali diverse concentrazioni dovevano riflettere una effettiva disomogeneità del campione. Le deviazioni standard sono state calcolate mantenendo costante l'errore relativo, determinato come precedentemente detto sui campioni M2-3 e M2-31.

Dall'esame della Tab. I possiamo rilevare la marcata disomogeneità della distribuzione del Fe nelle blende sia alla scala dell'intero giacimento sia a quella del singolo campione. Questo fatto, se da una parte mette in evidenza le profonde variazioni dei parametri chimico-fisici che hanno regolato la formazione del deposito, dall'altra indica come eventuali fenomeni postdeposizionali non abbiano interessato la blenda confermandone così l'elevata refrattarietà e conseguente utilità quale indicatore geoambientale (BARTON, 1970). In particolare sulla base del contenuto in Fe possiamo distinguere due tipi di blenda caratterizzati ognuno da una particolare paragenesi e giacitura nelle masse di skarn:

- 1) FeS% moli compreso fra  $1,36 \pm 0,12$  e  $11,64 \pm 0,70$ ; associazione blenda, galena, pirite, calcopirite; parte marginale della zona a hedembergite-johannsenite (massa di skarn foro 7-pozzo Le Marchand).
- 2) FeS% moli compreso fra  $14,07 \pm 0,80$  e  $20,78 \pm 1,15$ ; associazione blenda, magnetite, ematite, pirite e calcopirite; zona ad ilvaite (massa di skarn pozzi Earle-Gran Cava-Gowet).

Dato che nessuna delle blende da noi esaminate è stata ritrovata associata con pirrotina, le variazioni del contenuto in FeS possono essere imputate a variazioni dell' $a_{FeS}$  e/o del  $\gamma_{FeS}^{bl}$ .

TABELLA I. — *Analisi alla microsonda delle blende di Campiglia Marittima.*

(I valori fra parentesi rappresentano il % in peso del solfuro)

Campione	zona	appar.	Concentrazioni % peso							Tot.	Associazione
			Fe (FeS)	Mn (MnS)	Zn (ZnS)	Cd (CdS)	S	Mn (MnS)	Zn (ZnS)		
J-10	H	P	2,54 (4,00)	0,04 (0,06)	64,61 (96,27)	0,13 (0,17)			(100,50)	Ga, Pi, Jo, Q, Ca	
M2-2	H	P	3,92 (6,15)	0,17 (0,27)	63,13 (94,06)	0,27 (0,35)			(100,84)	Cpi, Ga, Pi, He, Q, Cv, Ma, Em	
M2-3	H	P	4,23 (6,65)	0,16 (0,25)	61,29 (91,32)	0,19 (0,24)			( 98,46)	Cpi, Ga, Pi, He, Ca	
		G	4,65	0,25	63,65	0,36		32,52	101,42		
M2-6	H	P	0,79 (1,24)	0,07 (0,11)	66,23 (98,68)	0,25 (0,32)			(100,35)	Cpi, Ga, Pi, Ca	
M2-19	H	P	5,26 (8,27)	0,27 (0,43)	61,42 (91,51)	0,38 (0,49)			(100,70)	Cpi, Pi, Ga, Cv, Di, He, Il, Q	
min			1,13								
max			7,60								
S7-1	H	P	4,45 (7,00)	0,20 (0,32)	62,21 (92,69)	0,11 (0,14)			(100,15)	Pi, Ga, He, Q	
min			3,40								
max			5,42								
S7-2	H	P	5,07 (7,97)	0,27 (0,43)	61,48 (91,60)	0,13 (0,18)			(100,18)	Ga, Cpi, Pi, He, Ca	
M2-31	H	P	4,67 (7,34)	0,13 (0,20)	62,49 (93,01)	0,15 (0,19)			(100,74)	Ga, Pi, Cpi, Q, He	
min			3,66								
max			6,78								
M4-103	H	P	4,26 (6,70)	0,46 (0,73)	62,77 (93,53)	0,19 (0,24)			(101,20)	Cpi, Pi, Ga, Q, He	
		G	4,55	0,42	63,35	0,34		32,80	101,46		
E3-3	I	G	11,01	0,25	56,32	0,28		32,90	100,08	Em, Ma, Cpi, Pi, Il, He, Q	
min			9,21								
max			12,37								
E4-101	I	G	10,00	0,15	57,34			33,34	100,83	Em, Ma, Cpi, Pi, Il, Q, Sid	
min			8,35								
max			10,95								

H = zona ad hedembergite; I = zona ad ilvaite; P = microsonda Philips-Norelco; G = microsonda Geoscan - Cpi = calcopirite; Pi = pirite; Ga = galena; Ma = magnetite; Em = ematite; Cv = covellina; Di = digenite; Q = quarzo; Ca = calcite; Sid = siderite; He = hedembergite; Il = ilvaite; Jo = johannsenite.

Nella fig. 3 sono state riportate le relazioni di fase del sistema ZnS-FeS-S alla pressione di circa 1 bar nonché le variazioni del contenuto in FeS (% moli) nelle blende in equilibrio con pirite e pirrotina a pressioni fino a 10.000 bar. Come diagramma di base è stato utilizzato quello proposto da BARTON e TOULMIN (1966) integrandolo con i dati ottenuti in seguito da diversi autori (BOORMAN, 1967; BOOR-

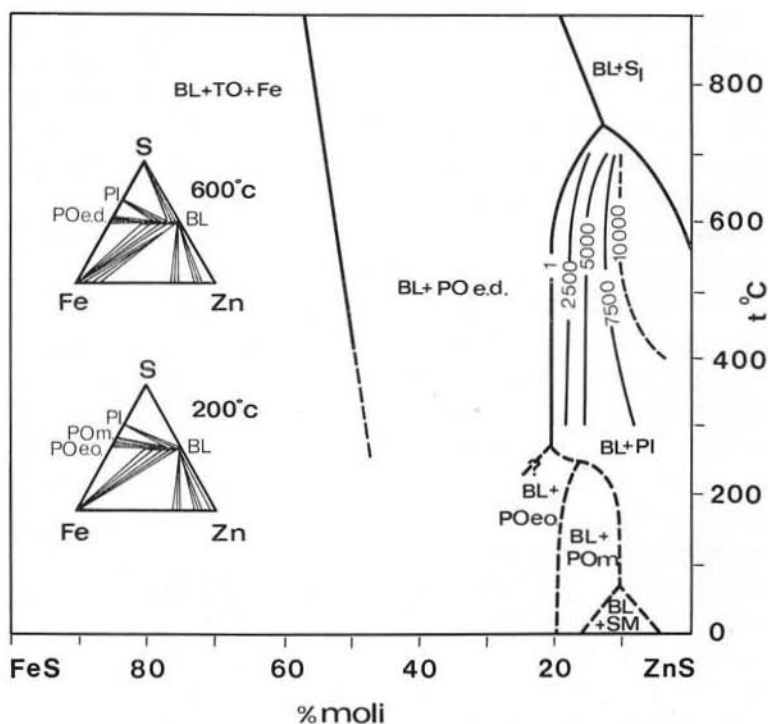


Fig. 3. — Composizione delle blende in equilibrio con le altre fasi del sistema ZnS-FeS-S in funzione della temperatura e, per l'associazione blenda + pirite + pirrotina e.d., della pressione. La figura è stata ottenuta integrando i dati di: BARTON e TOULMIN (1966), BOORMAN (1967), BOORMAN et al. (1971), SCOTT e BARNES (1971), SCOTT e KISSIN (1973), SCOTT (1973), BROWNE e LOVERING (1973).

BL = blenda; S<sub>1</sub> = solfo liquido; PI = pirite; PO e.d. = pirrotina esagonale dis.; PO e.o. = pirrotina esagonale ord.; PO m. = pirrotina monoclinica; TO = troilite; Fe = ferro; SM = smythite.

MAN et al., 1971; SCOTT e BARNES, 1971; SCOTT e KISSIN, 1973; SCOTT, 1973; BROWNE e LOWERING, 1973). In particolare Scott e Barnes e Boorman et al. riportano valori di  $20,7 \pm 0,6$  e  $20,8 \pm 0,5$  quale contenuto in FeS (% moli) della blenda in equilibrio con pirite e pirrotina alla pressione di circa 1 bar. Premesso ciò, possiamo notare come il campione E3-3, in cui la pirite si trova associata a granuli di blenda aventi un contenuto in FeS =  $20,78 \pm 1,15\%$  moli, possa rappresentare, tenuto conto dei limiti di precisione dell'analisi e delle considerazioni geologiche più avanti svolte, un'associazione all'equilibrio e indicativa quindi di una pressione di formazione di pochi bar.

Dall'esame della fig. 3 possiamo inoltre rilevare come per giustificare, a parità di  $a_{\text{FeS}}$ , le variazioni di FeS riscontrate nelle blende, dovremmo ritenere che la pressione nella zona Gran Cava-Gowet abbia raggiunto un valore di 3000 bar e nella zona foro 7-pozzo Le Marchand un valore compreso fra 7500 e 10.000 bar. Valori così elevati della pressione contrastano nettamente con la storia geologica del giacimento quale si può ricavare dalla letteratura. Infatti, come detto precedentemente, le masse di skarn della Valle del Temperino sono da ritenersi successive alle vulcaniti che si ritrovano nella zona di S. Vincenzo (GIANNINI, 1955; BARBERI et al., 1967). Premesso ciò, noi disponiamo, grazie alle misure assolute K/Ar di BORSI et al. (1967) di un sicuro limite temporale inferiore delle mineralizzazioni uguale a 4,7 m.a. corrispondente all'età delle vulcaniti di S. Vincenzo. Le mineralizzazioni quindi si sono sviluppate in un periodo di tempo in cui erano già avvenuti sia lo scivolamento della serie sovrastante il calcare massiccio, sia i più importanti fenomeni tettonici che hanno interessato la zona (GIANNINI, 1955). Tutto ciò unito al fatto che la potenza massima del calcare massiccio in Toscana è di circa 1.000 m. e che sondaggi effettuati nella zona in esame hanno attraversato fino a 600 m. di marmo senza raggiungere il substrato farebbe escludere durante la mineralizzazione sia l'azione di pressione orientate che la presenza di forti pressioni litostatiche.

Ricordiamo inoltre come BARBERI et al. (1967) stimarono una pressione litostatica inferiore alle 1.000 bar sopra le rocce incassanti durante la messa in posto del piccolo ammasso intrusivo di Botro ai Marmi.

Riassumendo quindi, sulla base delle considerazioni svolte, noi riteniamo che la pressione totale durante la formazione del deposito non

sia stata molto elevata ed in ogni caso le sue variazioni non sufficienti per rendere ragione della disomogeneità della distribuzione dell'FeS.

Modellisticamente possiamo quindi considerare la pressione costante rendendo così il sistema bivalente in funzione della  $f_{S_2}$  e della temperatura, cioè delle due variabili che maggiormente regolano l' $a_{FeS}$ . Questo parametro presenta valori compresi fra  $0,48 \pm 0,03$  e  $0,043 \pm 0,004$ , prendendo sulla base dei dati forniti da SCOTT e BAR-

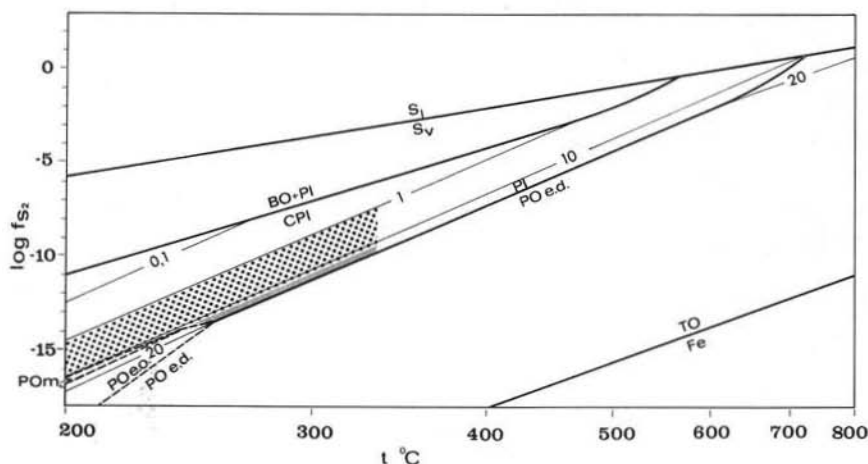


Fig. 4. — Variazioni del contenuto in FeS (% moli) delle blende in equilibrio con alcune fasi del sistema Cu-Fe-S in funzione del  $\log f_{S_2}$  e della temperatura (BARTON e TOULMIN, 1966). Le curve di solfurazione dei solfuri di Fe a basse temperature sono state riportate utilizzando i dati di SCOTT e KISSIN (1973).

Le superfici punteggiata e tratteggiata indicano i più probabili campi di formazione delle blende provenienti rispettivamente dalla zona: foro 7 - pozzo Le Marchand e da quella: pozzo Earle - Gran Cava - Gowet.

$S_v$  = solfo vapore; BO = bornite; CPI = caleopirite; per le altre simbologie dei minerali vedi fig. 3.

NES (1971) e YUI e CZAMANSKE (1971) per i coefficienti di attività dell'FeS nelle blende calcolate alla pressione di circa 1 bar, un valore di 2,3 per la blenda E3-3 (massimo contenuto in FeS) e un valore di 3,2 per la blenda M2-6 (minimo contenuto in FeS). Dall'esame della fig. 4 dove sono state riportate le curve di solfurazione di alcune fasi del sistema Cu-Fe-S e i limiti del contenuto in FeS (% moli) delle

blende con esse in equilibrio, possiamo rilevare come l'associazione blenda, a contenuto in FeS attorno a 20% moli, più pirite sia instabile sotto circa 260°C che possiamo quindi assumere come limite inferiore della temperatura di formazione delle blende con più alto contenuto in FeS (un valore di 275°C è riportato da SCOTT e KISSIN (1973) quale limite di stabilità dell'associazione blenda, a contenuto  $20,7 \pm 0,6\%$  moli FeS, più pirite e pirrotina). Dalla stessa figura possiamo fissare per la stessa associazione un limite superiore di stabilità attorno a 600°C. Questo valore può essere abbassato rilevando: *a*) in tutti i campioni di blenda esaminati il minerale si mostra contemporaneo o al più successivo alla calcopirite; *b*) nelle zone del deposito prossimo al contatto con il porfido si ritrova l'associazione calcopirite più pirrotina che è instabile al di sopra dei 334°C (YUND e KULLERUD, 1966; KULLERUD, YUND e MOH, 1969) e in cui la calcopirite sostituisce manifestamente il solfuro di Fe. Escludendo quindi sulla base delle caratteristiche tessiturali la trasformazione postdeposizionale: cubanite + pirite  $\xrightarrow{334^{\circ}\text{C}}$  calcopirite + pirrotina, possiamo ritenere il valore sopra indicato come limite superiore della temperatura di formazione delle blende.

Per quanto detto sono stati quindi riportati nella stessa fig. 4 i più probabili campi di formazione delle blende appartenenti ai due gruppi precedentemente caratterizzati (foro 7 - pozzo Le Marchand e pozzi Earle - Gran Cava - Gowet).

### Conclusioni.

Come già riportato, le due masse di skarn della Valle del Temperino presentano delle strette analogie sia per la loro struttura, sia per la giacitura che in esse hanno i silicati ed i solfuri di Cu e Fe, denotando quindi a meno della diversa giacitura e composizione della blenda e della presenza della galena solo nella massa di skarn più settentrionale, una certa analogia chimico-composizionale ed evolutiva. Poichè il deposito è accessibile solo parzialmente nei suoi lavori più antichi, e quelli più recenti sono determinati dalla coltivazione preferenziale a calcopirite, le differenze riscontrate fra le due masse mineralizzate potrebbero essere ricondotte a diverse porzioni di un'unica situazione. Su questa ipotesi è possibile correlare la diminuzione del

contenuto in FeS nelle blende, andando dalle zone più interne ad ilvaite alle più esterne a pirosseno, ad un aumento della  $f_{S_2}$ , come messo direttamente in evidenza dall'associazione calcopirite più pirrotina e calcopirite più pirite presenti rispettivamente nelle parti più interne ed in quelle marginali del deposito. Questo andamento della  $f_{S_2}$  può inoltre essere correlato all'andamento opposto della fugacità dell'ossigeno come si rileva dalla giacitura che hanno nel deposito l'ilvaite e l'hedembergite. Del resto la profonda disomogeneità a piccola scala del contenuto in FeS nelle blende può essere interpretata come indicativa di fluttuazioni della  $f_{S_2}$  nell'ambiente di deposizione, fluttuazioni che possono essere associate ad analoghe variazioni della  $f_{CO_2}$  che come rilevato da BARTHOLOMÉ (1970) devono essere avvenute per rendere ragione dell'estensione e della zonatura ricorrente degli skarn della Valle del Temperino.

Concludendo disponiamo di informazioni indipendenti che evidenziano un'avvenuta variazione all'interno del deposito solo per uno ( $f_{S_2}$ ) dei tre parametri (T, P e  $f_{S_2}$ ) che principalmente controllano la distribuzione dell'FeS nelle blende e come queste variazioni siano sufficienti per spiegarne, a temperatura e pressione costante, la disomogeneità a piccola e grande scala.

Gli AA. ringraziano il Prof. C. Cipriani ed il Prof. G. P. Bernardini per la lettura critica del manoscritto. G. T. ringrazia, per l'ospitalità e l'assistenza ricevuta al Dipartimento di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Cambridge (Gran Bretagna), il Dott. N. F. M. Henry, il Dott. J. V. Long, il Signor B. Porter ed il Signor G. Price ed inoltre ringrazia il Signor De Cassai, Direttore della Miniera di Campiglia, per la gentilezza e collaborazione prestatagli durante le visite alla miniera.

*Centro di Studi per la Geochimica e la Mineralogia dei Sedimenti del C.N.R., presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze - Ottobre 1973.*

#### BIBLIOGRAFIA

- BARBERI F., INNOCENTI F. e MAZZUOLI R. (1967) - *Contributo alla conoscenza chimico-petrografica e magmatologica delle rocce intrusive, vulcaniche e filoniane del Campigliese (Toscana)*. Mem. Soc. Geol. It. 6, 643-681.
- BARTHOLOMÉ P. (1970) - *Minerais et skarns dans les auréoles de métamorphisme*. Mineral. Deposita 5, 345-353.
- BARTHOLOMÉ P. e ÉVRARD P. (1970) - *On the genesis of the zoned skarn complex at Temperino, Tuscany in Problems of Hydrothermal Ore Deposition*. Union Geol. Sci. Ser. A. 2, 53-57.

- BARTON P. B. Jr. e TOULMIN P. III (1966) - *Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system*. Econ. Geol. 61, 815-849.
- BARTON P. B. Jr. (1970) - *Sulfide petrology*. Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap. 3, 187-198.
- BERTOLANI M. (1958) - *Osservazioni sulle mineralizzazioni metallifere del Campigliese (Livorno)*. Period. Min. 27, 311-344.
- BOORMAN R. S. (1967) - *Subsolidus studies in the ZnS-FeS-FeS<sub>2</sub> system*. Econ. Geol. 62, 614-631.
- BOORMAN R. S., SUTHERLAND J. K. e CHERNYSHEV L. V. (1971) - *New data on the sphalerite-pyrrhotite-pyrite solvus*. Econ. Geol. 66, 670-675.
- BORSI S., FERRARA G. e TONGIORGI E. (1967) - *Determinazione con il metodo del K/Ar delle età delle rocce magmatiche della Toscana*. Boll. Soc. Geol. It. 86, 403-410.
- BROWNE P. R. L. e LOVERING J. F. (1973) - *Composition of sphalerites from Broadlands geothermal field and their significance to sphalerite geothermometry and geobarometry*. Econ. Geol. 68, 381-387.
- CHERNYSHEV L. V. e ANFILOGOV V. N. (1968) - *Subsolidus phase relations in the ZnS-FeS-FeS<sub>2</sub> system*. Econ. Geol. 63, 841-844.
- DUNCUMB P. e JONES E. M. (1969) - *Electron probe microanalysis: an easy-to-use computer program for correcting quantitative data*. Tube investment tech. report 260.
- EINAUDI M. T. (1968) - *Sphalerite-pyrrhotite-pyrite equilibria-A re-evaluation*. Econ. Geol. 63, 832-834.
- GIANNINI E. (1955) - *Geologia dei monti di Campiglia Marittima (Livorno)*. Boll. Soc. Geol. It. 74, 219-296.
- GOSWANI D. (1962) - *Observations on the ore deposit of Valle del Temperino (Campiglia Marittima, Italy)*. Boll. Soc. Geol. It. 81, 249-261.
- KULLERUD G. (1953) - *The FeS-ZnS system, a geological thermometer*. Norsk. Geol. Tidsskrift 32, 61-147.
- KULLERUD G., YUND R. A. e MOH G. H. (1969) - *Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S and Fe-N-S systems*. Econ. Geol. Mon. 4, 323-343.
- LOPEZ-RUIZ J., BARTHOLOMÉ P. e ÉVRARD P. (1969) - *La galénobismuthine dans les skarns de Campiglia Marittima, province de Livourne, Italie*. Ann. Soc. Geol. Belg. 92, 397-406.
- MARINELLI G. (1961) - *Genesi e classificazione delle vulcaniti recenti toscane*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. ser. A 68, 74-116.
- RODOLICO F. (1931) - *Ricerche sulle rocce eruttive recenti della Toscana*. I) *Le rocce del Campigliese*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. 41, 197-251.
- SCOTT S. D. e BARNES H. L. (1971) - *Sphalerite geothermometry and geobarometry*. Econ. Geol. 66, 653-669.
- SCOTT S. D. (1973) - *Experimental calibration of the sphalerite geobarometer*. Econ. Geol. 68, 466-474.



- SCOTT S. D. e KISSIN S. A. (1973) - *Sphalerite composition in the Zn-Fe-S system below 300°C.* Econ. Geol. 68, 475-479.
- SKINNER B. J. (1959) - *Effect of manganese on the sphalerite geothermometer (abs.).* Geol. Soc. Amer. Bull. 70, 1676.
- STELLA A. (1955) - *La miniera di stagno di Monte Valerio e i giacimenti del Campigliese nel quadro della Catena Metallifera toscana.* Boll. Soc. Geol. It. 74, 109-218.
- TANELLI G. (1969) - *Ricerche sulla luzonite-famatinite di Calabona (Sardegna).* Rend. Acc. Naz. Lincei Cl. Sc. fis. mat. nat. 46, 40-51.
- TOULMIN P. III (1960) - *Effect of Cu on sphalerite phase equilibria - a preliminary report (abs.).* Geol. Soc. Amer. Bull. 71, 1993.
- TOULMIN P. III e BARTON P. B. Jr. (1964) - *A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite.* Geochim. et Cosmochim. Acta. 28, 641-671.
- YUI S. e CZAMANSKE G. K. (1971) - *Iron content of sphalerite from the Iimori mine, Japan.* Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue 3, 277-279.
- YUND R. A. e KULLERUD G. (1966) - *Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system.* J. Petrol. 7, 454-488.