

Ivo URAS

MINERALIZZAZIONI ASSOCIATE AGLI SKARN PROBLEMI APERTI

Il tema da affrontare se è complesso dal punto di vista mineralogico-petrologico non lo è meno per i suoi aspetti giacimentologici. Tanto vasta è la problematica di questi adunamenti da rendere oltremodo difficile farne una trattazione chiara ed esauriente. Comincerò pertanto a pormi un limite ed è quello di trattare solamente i giacimenti nel senso più ortodosso del termine, ossia solo dei corpi geologici, connessi con gli skarn, ma che abbiano reale interesse e valore economico.

Voglio poi premettere che la mia relazione si propone lo scopo di fare il punto su quelli che sono ormai dei punti fermi ma anche e soprattutto di indicare i problemi ancora aperti, e sono tanti, perchè, a parte il fatto che io non ho pronta la soluzione per molti di essi, essa soluzione deve, a mio avviso, scaturire da una discussione che mi auguro la più ampia possibile e che coinvolga tutte le competenze. Questa mi pare debba essere la funzione di una tavola rotonda e di un relatore: indicare i problemi e provocare la discussione.

Quindi in definitiva non tanto dirvi quello che io so, quanto indicare tutto quello che non so, e vi assicuro che è molto di più.

I primi due punti fermi che penso si possano mettere mi sembra comunque siano il fatto che questi accumuli, quantitativamente anomali, si ritrovano in prossimità di un corpo intrusivo ed in ambiente carbonatico.

Se ora passiamo a prendere in esame il primo assunto, sorgono i primi interrogativi. Esiste una precisa e chiara correlazione fra questo tipo di mineralizzazioni ed un tipo di roccia o quanto meno un certo tipo di chimismo o essi possono essere associati a qualunque tipo di magma?

Non credo che allo stato attuale delle conoscenze si possa dare una risposta di principio a questo interrogativo che pure è di un'importanza fondamentale sia per le implicazioni di ordine teorico sia per quelle applicative della prospezione.

Se facciamo ricorso alla statistica dobbiamo dire che la maggior parte di ritrovamenti riguarda rocce relativamente acide alcali calciche tipo granodioriti, quarzodioriti, monzoniti. Rocce alcaline quali sieniti e graniti alcalini avrebbero importanza subordinata. Non dimentichiamo però, per quanto attiene all'acidità, i depositi di Cornwell in Pensilvania e quelli di Nichel Plate nella Columbia britannica legati

a rocce gabbroidi. Inoppugnabile a questo riguardo appare invece il fatto che l'eruttivo debba essere in giacitura intrusiva. Non risulta infatti ci siano mai stati ritrovamenti di associazioni a rocce effusive e credo sia facilmente intuibile il perchè. Potrebbe addirittura sorgere il dubbio se la correlazione sopra individuata tra mineralizzazione ed intrusione sia solo un caso ossia una coesistenza puramente topografica o se sia piuttosto del tipo causa ed effetto ossia di tipo genetico. A noi sembra, e praticamente la totalità delle opinioni degli Autori concorda su questo punto, che la correlazione sia statisticamente troppo stretta perchè la si possa interpretare in termini di pura casualità. D'altra parte la ripartizione zonale delle mineralizzazioni in rapporto ai massicci granitici costituisce, come sostiene il ROUTHIER (18), la miglior prova che esse sono geneticamente legate alla messa in posto dei graniti.

Resta da vedere che cosa significhi veramente « geneticamente legate » ma su questo punto torneremo più tardi.

Qualche interrogativo anche per quanto riguarda l'ambiente carbonatico. Il russo SCHABYNIN (19) in un suo interessante studio del 1972 sulle differenze geochimiche e l'evoluzione dei processi di formazione degli skarn che si accompagnano a mineralizzazioni sostiene, ad esempio, che i minerali metalliferi (scheelite, cassiterite ecc.) si formano piuttosto negli skarn magnesiaci che in quelli calcarei. Io non so se si sia allo stato attuale pronti ad accettare o confutare un tale principio. Certo è però che non si può non riconoscere l'importanza che una tale affermazione, se verificata, verrebbe ad avere.

Lo stesso autore afferma ancora che la magnetite e i solfuri degli skarn magnesiaci contengono abbondanti minerali di bismuto.

Un altro problema a nostro avviso aperto è quello dei rapporti di tempo nei processi di deposizione, mi si passi il termine, fra minerali dello skarn e minerali utili. Tutti conosciamo la possibilità, in teoria, di mineralizzazioni pre-, sin- e post-metamorfiche; mancano però, il più delle volte, validi e generali criteri di valutazione in questo senso.

Infatti non sempre sono utilizzabili criteri di paragenesi temporale, siano essi osservabili alla micro, alla meso e alla macro scala, oltre al fatto che determinazioni di questo tipo, anche quando effettuabili, è raro abbiano significato generale.

Fino a che punto ad esempio una posteriorità dei minerali metalliferi rispetto a quelli silicatici, dedotta dalla paragenesi, significa che la mineralizzazione è posteriore, in tempi geologici, alla silicatizzazione? Manca un criterio certo per quantificare l'intervallo di tempo fra i due eventi.

AmMESSO poi che in qualche caso si riesca a determinare una successione paragenetica, rimane difficile se non impossibile stabilire se essa è primaria o se piuttosto non si sia verificata una rimobilizzazione del minerale metallifero nel corso del metamorfismo.

Un aiuto può dare per la soluzione di questo tipo di problemi la termometria

geologica. Essa è così nota e di applicazione così generale che non credo sia il caso di soffermarsi su di essa.

Credo però non sia inutile puntualizzare che mentre per i minerali silicatici degli skarn sono ben note le temperature o gli intervalli di temperatura di formazione, questo è meno vero per i minerali metalliferi, siano essi ossidi o solfuri.

Ad esempio la seguente reazione:

Blenda cubica (marmatite Fe = 17 %) → Wurzite esagonale di passaggio di Fase si ottiene sperimentalmente a 880° C.

Essa non è però applicabile « tout court » agli ambienti naturali; infatti in diversi depositi torbosi si è riscontrata la presenza di wurtzite.

Un fatto positivo invece è che quelle termometrie, se verificate e quindi accettabili, e mi riferisco ai passaggi di fase, sembrano non essere influenzate in modo notevole dalle variazioni di pressione. Ad esempio il passaggio acantite monoclina (Ag₂S) → argentite cubica, che avviene, a pressione ambiente, a 176°, per l'aumento di pressione di 1000 atmosfere, non subisce che un aumento di 10°.

La stessa temperatura di inversione quarzo α -quarzo β , alla pressione di 4000 atmosfere si sposta ai 679° ossia praticamente di 100°.

Altro contributo positivo alle determinazioni delle temperature di formazione dei diversi minerali sia di skarn sia metalliferi, può essere dato dallo studio delle inclusioni fluide la cui utilizzazione va assumendo un'importanza sempre maggiore. Neanche su questo problema mi dilungherò se non per fare un interessante esempio storico. Già nel 1914 LINDGREN e WHITEHEAD (14) presero in studio la temperatura di formazione del deposito contatto-metamorfico di Zimapan in Messico, attraverso la curva di solubilità del cloruro sodico, il cui sale è presente sotto forma di perfetti cubi nelle inclusioni fluide del quarzo. Essi conclusero per una temperatura di formazione fra i 450° e i 500° C.

Comunque in termini generali e rifacendosi ancora una volta alla statistica si può dire che, come regola, i minerali metalliferi ed i solfuri in particolare sono tardivi rispetto ai silicati di skarn. Solo la magnetite vede, talvolta, il proprio momento di formazione intercalato in quelli dei silicati, come avviene del giacimento a magnetite di White Horse nei territori del NW americani, dove l'ordine di successione è stato determinato da STUTZER nel seguente: wollastonite, pirosseno, magnetite, granato, calcite, solfuri. Per il deposito a ferro e rame di Cancouver in Columbia britannica il CLAPP (7) riferisce la seguente successione: diopside, epidoto, granato, magnetite, pirrotina, pirite, calcopirite, ma con silicati che continuano a formarsi dopo una parte della mineralizzazione.

Dello stesso parere sono LINDGREEN (13) e CAMSELL (6) che asseriscono che di regola i solfuri sono in parte tardivi ma in parte cristallizzati assieme ai silicati.

È di AMSTUTZ (1) il merito di aver insistito, particolarmente con i suoi lavori del 1959, sul fattore tempo.

Al problema ora discusso si collega un altro, forse più importante, di questo

capitolo della metallogenesi e non solo esso. Mi riferisco al problema della sorgente dei metalli. È direttamente dal magma che essi partono nell'insieme dei fluidi o il magma ha solo la funzione di ridistribuire, talvolta concentrandoli, i metalli, o i minerali metalliferi, già contenuti nei sedimenti? A qualcuno questi potranno sembrare ormai argomenti superati, ma in effetti non è così. Gli interrogativi che ancora attendono risposta sono diversi, le prove da fornire tante.

Analizziamo ora qualche dato a nostra disposizione e che avalli l'una e l'altra ipotesi.

Sulla presenza nei sedimenti, o almeno in taluno di essi, di tenori geochimicamente anormali in diversi metalli si può ormai concordare.

In California del Sud, un sondaggio per ricerche di energia geotermica ha trovato, secondo gli studi di WHITE ed altri riferiti dal NICOLINI (15), alla profondità di 1700 metri una salamoia molto calda (300°) che oltre ad una serie di cloruri fondamentalmente di sodio, potassio e calcio, contenevano i tenori che ora riferirò espressi in ppm.

Fe	3000	P	100
Mn	1000	Cu	20
B	500	Ag	2
Zn	500	Ni	2
Ba	200	Cr	0,5
Sr	200		

Alla fuoriuscita da un tubo si formava un deposito di 2-3 t al mese di una crosta silicea ricca di ferro e con tenori in rame dell'ordine del 20 % e di Ag fino al 6 % sotto forma di bornite (Cu_5FeS_4), miscela digenite calcocite (Cu_2S) e covellite (CuS), calcopirite (CuFeS_2), stromayerite (Cu_2S , Ag_2S) e argento nativo.

È interessante notare come i minerali ora citati si siano depositati indipendentemente sia dall'abbondanza dei loro metalli nella salamoia, sia dalla posizione di essi nella serie elettrochimica degli elementi. Ci si sarebbe dovuto aspettare, piuttosto che sali di rame, la formazione di sali di zinco e di piombo, nonché di pirite. Comunque, al di là di queste irregolarità che restano da spiegare probabilmente in funzione dei tenori di Zolfo, del pH e dell'Eh, rimane il fatto che attraverso queste salamoie possono crearsi, non dico dei giacimenti, ma sicuramente dei sedimenti con contenuti anomali in determinati metalli.

Si aggiunga che le analisi isotopiche fatte sull'ossigeno, l'idrogeno, il piombo e lo stronzio hanno indicato sia un'origine meteorica dell'acqua delle salamoie sia un'origine non magmatica per i metalli.

Salamoie non molto dissimili sono state trovate, come è ben noto, nelle depressioni Atlantis II e Discovery (—2000 m) del Mar Rosso, dove lo zinco precipita direttamente sotto forma di blenda.

D'altra parte BERNARD e SAMAMA (5) riferiscono, per il bordo sedimentare

sud-est del Massiccio Centrale, di anomalie in piombo e zinco, localizzate in facies carbonatiche, che vanno fino ad un massimo di 500 ppm per il Pb e di 2500 ppm per lo Zn.

Un terzo esempio può essere preso dalla Sardegna dove al contatto dei graniti del Sulcis si trovano orizzonti o lenti carbonatiche sia del cambrico, sia dell'ordoviciano, entrambe profondamente trasformate di skarn. Mentre nelle tactiti in roccia cambrica non compare scheelite, in quelli in roccia ordoviciana la scheelite è normalmente presente. Ci pare che in questo caso la sorgente del metallo non possa che essere il sedimento ⁽¹⁾.

Concludendo e senza inoltrarci oltre in questo argomento che da solo meriterebbe una lunga analisi e numerose messe a punto, mi pare resti dimostrata la possibilità di sedimenti che possono costituire, per i loro contenuti in determinati metalli, rocce madri di giacimenti minerali.

Per quanto attiene ai magmi non credo sia necessaria una lunga discussione. Ricorderemo solo che attraverso analisi e considerazioni varie si è in pratica sempre asserito, che i vapori provenienti da una roccia intrusiva in via di consolidazioni contengono numerosi metalli e tra di essi i soliti Fe, Cu, Pb, Zn, Ag, Sb, oltre a diversi altri.

Il KRAUSKOF (11) può essere citato fra i tantissimi assertori di ciò. Egli inoltre attraverso il calcolo delle volatilità relative dei metalli giustifica in pieno attraverso questa teoria le sequenze paragenetiche e le zonalità che si riscontrano nei giacimenti. Diversi autori invece, e citeremo NIEUWENKAMP (16), BARTH (3), RAGUIN (17), etc., mettono in dubbio l'esistenza nell'interno della terra di materiali invenili o quanto meno la natura invenile delle soluzioni idrotermali. Per IVANOV (10) i processi noti come idrotermali sarebbero « particolari processi idrogeologici » nei quali le intrusioni fornirebbero solamente l'energia necessaria per mettere in movimento e rendere chimicamente attive delle acque d'infiltrazione che preleverebbero gli elementi sia dello stesso magma che dai sedimenti ridepositandoli in una nuova sede a qualche distanza.

Possiamo ora tornare alle definizioni di depositi pre-, sin- e post-metamorfici delle quali abbiamo più avanti trattato per esaminarle un po' più nel dettaglio.

Nel caso di depositi pre-metamorfici non v'è dubbio che il materiale non può che essere fornito dallo stesso sedimento, nel nostro caso il calcare o dolomia metamorfosata, ossia essere « endogeno » nel senso di AMSTUTZ (2) al banco che contiene il giacimento (skarn mineralizzato). Rimane da vedere se il minerale utile si trova nelle giaciture e con le strutture primarie o sia stato in qualche modo « riorganizzato » a seguito di fenomeni di rimobilizzazione.

Qualora si tratti invece di mineralizzazioni sin- o post-metamorfiche è indubbio che il materiale proverrà dal di fuori, ossia sarà « esogeno », nel senso di AMSTUTZ (2) al banco dello skarn.

(1) Ringrazio il Prof. VALERA per le indicazioni sull'argomento.

Esso potrà pervenire dalla roccia intrusiva, possibilità che allo stato delle conoscenze non può essere escluso in assoluto o provverrà da altri banchi sedimentari, possibilità che man mano che aumentano le conoscenze appare sempre più probabile.

Entrando in maggior dettaglio, i materiali potranno disporsi o andando a riempire spazi vuoti o sostituendo i materiali presenti.

Si parlerà nel primo caso di una fenomenologia e di strutture di riempimento, nel secondo di fenomenologie e di strutture da « metasomatosi ».

Da diversi anni vengono avanzate teorie che prospettano la rimessa in movimento dei minerali successivamente alla loro deposizione primaria e fra gli agenti di questi fenomeni si pongono la temperatura e in conseguenza di essa i fluidi che non necessariamente debbono essere invenili. Noi pensiamo che soprattutto questi ultimi debbono essere chiamati in causa più che il calore in se stesso che potrà anche causare delle rimobilizzazioni ma difficilmente, ci pare, in un intorno non molto piccolo.

Su questa circolazione di fluidi che egli definisce conati e di origine « metamorfica » o anche « meteorica », si sofferma in un suo studio sulle mineralizzazioni e gli skarn nelle aureole metamorfiche il BARTHOLOMÉ (4).

Egli avanza l'ipotesi che questi fluidi possono circolare sia nelle rocce magmatiche ormai solidificate che si presentano permeabili ed in modo particolare quelle associate a skarn, per porosità che possono derivare dalla contrazione per raffreddamento e dalle conseguenti fratture, sia negli skarn anch'essi porosi e permeabili.

Lo stesso BARTHOLOMÉ (4) riporta che per gli skarn di « Grace Mine » in Pensilvania una porosità del 14 % mentre sarebbe del 20 % quella delle tactiti del distretto di « Iron Spring » nell'Utah. Quindi il fenomeno della rimessa in movimento di materiali esistenti, magari a tenore geochimico, sembrerebbe possibile da quanto sostenuto dal BARTHOLOMÉ, e da noi riferito, almeno qualitativamente. Vediamo ora di aggiungere qualche considerazione di tipo quantitativo. Un pacco di sedimenti della potenza di mille metri e della estensione ancora di 1000 metri, nelle altre due direzioni e che abbia un contenuto in metalli di 50 ppm può generare, per rimobilizzazione e concentrazione, un giacimento di circa 1,5 milioni di tonn di tout venant all'8 % in metalli. Ci pare quindi che anche dal punto di vista quantitativo l'ipotesi in discussione sia accettabile.

Abbiamo così analizzato due aspetti della meccanica di formazione dei giacimenti legati agli skarn: quello della sorgente e quello della loro rimobilizzazione e dei suoi agenti.

Per quanto riguarda la rimobilizzazione un ampio panorama di idee si può avere negli atti del Symposium specifico tenutosi a Cagliari nel 1969, editore ZUFFARDI (24), ai quali appunto rimandiamo.

Analizzeremo ora il terzo aspetto di questa fenomenologia ossia il deposito o rideposito dei minerali nello skarn. A nostro avviso, come abbiamo già accennato, due possono essere i processi attraverso i quali il generico minerale si mette in posto.

O esso va a riempire spazi vuoti o esso si sostituisce ad altri minerali preesistenti.

Per quanto attiene il riempimento non credo si pongano particolari problemi in quanto, come abbiamo visto, non mancano gli spazi vuoti, nè d'altra parte è difficile ipotizzare il deposito che può facilmente verificarsi quando appunto variano le condizioni di flusso in presenza di vuoti.

Un po' più complesso il problema del metasomatismo. Diversi Autori hanno dato di questo fenomeno differenti interpretazioni, fornendo di conseguenza varie definizioni. A noi pare che la più accettabile, perchè la più ampia, quella che tiene presente le più varie possibilità, è quella proposta dal LAFFITTE (12) per il quale: « si ha metasomatosi tutte le volte che una roccia costituisce un sistema termodinamico che scambia materia con l'esterno ». ZANETTIN (23) nella relazione generale alla tavola rotonda sul metasomatismo che la nostra Società tenne a Padova nella primavera del 1972, scrisse che il « metasomatismo è un processo difficile da inquadrare nei suoi vari aspetti » ed il DI COLBERTALDO (8), altro relatore alla stessa riunione, aggiunse: « I fenomeni di sostituzione sono legati a leggi che in gran parte ancora non conosciamo nella loro essenza ». Non possiamo non concordare con queste affermazioni; infatti per arrivare ad analizzare in profondità il metasomatismo, nel cercare di comprenderne le leggi bisogna mettere in conto diversi parametri e molteplici variabili di tipo fisico e chimico. Per elencarne qualcuno citeremo la capacità d'attacco dei fluidi e, quale controparte, la più o meno facile sostituibilità dei minerali.

Sembra chiaro che nell'ambiente del quale trattiamo il minerale da sostituire è in primo luogo la calcite. In proposito il FAIRBAIRN (9) avanza l'ipotesi che i minerali ad alto indice di compattezza (= volume ionico/volume della cella) sono quelli più difficilmente sostituibili. Tra wollastonite, grossularia, quarzo e calcite, la prima è quella a più alto indice, la calcite quella a più basso e quindi la più aggredibile.

Altro problema connesso al metasomatismo è quello della saturazione o meglio della non saturazione dei fluidi che si rende necessaria perchè essi conservino la loro capacità d'attacco con la conseguente necessità di ipotizzare un costante allontanamento ad esempio del CO_2 prodotto durante le reazioni di decarbonatazione e di conoscere la solubilità dello stesso CO_2 in un mezzo di tal tipo.

Allo stesso modo non si può passare sotto silenzio il problema dei rapporti fra le variazioni di volume e il variare della composizione chimico-mineralogica nelle fenomenologie che andiamo discutendo. Infatti è tutt'altro che chiarito in modo completo e razionale se le trasformazioni avvengono sempre e solo a volume costante come parrebbe verificato per molte situazioni o se questa costanza venga compensata e in quali proporzioni delle variazioni di densità dei nuovi minerali o dell'allontanamento oltrechè dello CO_2 anche di notevoli quantità di ossido di calcio.

Comunque l'esistenza di questi punti oscuri che d'altra parte sono costante oggetto di studi e di dibattito non può portare a negare l'evidenza delle metasomatosi. Chiunque abbia lavorato o lavori nel campo di questi giacimenti ha ben

presenti le evidenze di terreno o di laboratorio che indicano questi fatti, così come sono assai numerosi gli esempi riportati in letteratura.

Prospettati con quanto abbiamo detto fin ora alcuni dei molti problemi della giacimentologia degli adunamenti negli skarn, passiamo ora ad esaminare questi corpi geologici dal punto di vista della geologia economica.

Per quanto riguarda la forma dei corpi stessi possiamo dire che essi spesso si presentano come ammassi irregolari ma non meno spesso come stratoidi e quindi in diretta correlazione con la stratificazione dell'incassamento. Qui torna un problema già discusso: struttura relitta o struttura acquisita come conseguenza della metasomatosi? Noi pensiamo che entrambe le ipotesi siano possibili secondo che si tratti di giacimenti pre- o post-metamorfici. I bordi dei corpi sono talvolta netti con passaggio brusco dal mineralizzato allo sterile, mentre altre volte esso è progressivo e graduale, con un limite fra zona mineralizzata e non, più di tipo economico che geologico. Non mancano però anche casi di corpi filoniformi o lentiformi, in più o meno netta discordanza con l'incassamento. Questi però sono allora nettamente tardivi rispetto agli skarn che li ospitano e la correlazione è solo topografica, ma non genetica.

Passando ai minerali utili diremo che fra i metalliferi ricorrono frequentemente in questo tipo di accumulo come ossidi la magnetite, l'ematite e la cassiterite; come solfuri la pirrotina, la pirite, la calcopirite, la blenda, la galena, l'arsenopirite e la molibdenite; come sali ossigenati la volframite e la scelcite. Vogliamo richiamare l'attenzione su quest'ultimo minerale che, da tempo noto fra i minerali dei skarn, va prendendo sempre più importanza economica, come si evince ad esempio per la Sardegna dagli studi di giacimentologia regionale di VALERA e ZUFFARDI (21-22). Come elementi nativi ricorderemo l'oro e meno frequentemente il platino.

Fra i non metalliferi ricorderemo oltre alla fluorina, segnalata anche in Sardegna per le tactiti del Sulcis dal VALERA (20), la grafite e il corindone.

Per la fluorina diremo che essa non rappresenta un minerale classico, come concentrazione economica, degli skarn. Diverse segnalazioni e ritrovamenti di questi ultimi anni la mettono però in particolare luce.

Un terzo dato molto importante che riguarda sempre la geologia economica è la dimensione dei corpi.

I vecchi concetti davano quasi per scontato che le mineralizzazioni di cui si tratta raramente raggiungevano grosse dimensioni, intendendo i milioni di tonnellate.

Man mano che i dati statistici sono aumentati le idee in proposito si sono però modificate.

Oggi si riconoscono adunamenti con le più varie dimensioni anche molto grosse, dell'ordine di decine di milioni di tonnellate. Sicuramente i cubaggi più importanti sono da attribuire alla magnetite. A questo dato dimensionale confortevole va aggiunto che di regola i minerali utili degli skarn sono ad alta concentra-

zione e quindi con tenori veramente eccezionali. Ad esempio il giacimento di Ferro nel Nuovo Messico contiene masse lenticolari di magnetite con tenori in Fe tra il 60 e il 70 %, ossia quasi delle magnetiti pure. Ricordiamo che il valore teorico in Fe della magnetite è di 72,50 %.

Così nel distretto di Bisbee in Arizona si sono coltivate calcopiriti al 5-6 % in Cu, mentre a Silver Bell, sempre in Arizona, i tenori in rame giungono al 7 %.

Pochi dati ancora per completare il nostro panorama tecnico-economico. La distanza fra mineralizzazione e roccia intrusiva pur essendo variabile può essere apprezzata sempre nell'ordine delle decine o centinaia di metri, raramente passa il chilometro. Per quanto attiene la distribuzione nella scala geologica e geografica, diremo che in linea di principio non esistono periodi o aree preferenziali. Solo con accurati studi regionali si potranno determinare momenti e aree con indici di probabilità maggiori.

Tanti altri sarebbero i problemi. Io mi auguro che questa mia relazione susciti delle discussioni e soprattutto invogli tanti a dedicarsi a questo campo sicuramente molto interessante per i suoi aspetti teorici, ma non meno importante per le sue implicazioni pratiche.

BIBLIOGRAFIA

- 1) AMSTUTZ G. C. (1959) - *Time criteria in ore genesis: A revision*. Program 1959 Ann. Meet. Pittsburg. Pa. Pittsburg Geol. Soc., p. 4.
- 2) AMSTUTZ G. C. (1963) - *Space, time and simmetry in zoning*. Simposium Problems of post-magmatic ore deposition, Geol. Survey of Czechoslovakya, Praga, 1, 33-37.
- 3) BARTH T. F. W. (1961) - *Abundance of the elements areal average and Geochemical cycles*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 23, 1-8.
- 4) BARTHOLOMÉ P. (1970) - *Minerais et skarns dans les auréoles de metamorphisme*. Mineral Deposita, 5, 345-353.
- 5) BERNARD A., SAMAMA J. C. (1969) - *La remobilisation: essai de définition suscité par l'exemple d'une anomalie géochimique en plomb*. Proceeding of the meeting on remobilisation of ores and minerals, Istituto Giacimenti Minerari, Cagliari, 18-35.
- 6) CAMSELL C. (1910) - *Canada Geolog. Survey*. Mem. 2.
- 7) CLAPP C. H. (1912) - *Canada Geolog. Survey*. Mem. 13.
- 8) DI COLBERTALDO D. (1972) - *Sostituzione e metasomatismo nel campo giacimentologico*. Rend. Soc. Ital. Miner. e Petrol., 28, II, 519-544.
- 9) FAIRBAIRN H. W. (1943) - *Packing in ionic minerals*. Bull. Soc. Geol. Amer., 54, 1305-1374.
- 10) IVANOV M. (1962) - *Beiträge zur Problematik der Metallogenese in der westlichen Zentral-karpaten*. Geol. Prace., 62, 147-150.
- 11) KRAUSKOPF K. B. (1957) - *The Heavy metal content of magmatic vapor at 600° C*. Econ. Geology, 52, n. 7, 786-807.
- 12) LAFITTE P. (1957) - *Introduction à l'étude des roches métamorphiques et des gîtes metal-lifères*. Masson, Parigi.

- 13) LINDGREEN W. (1905) - *The copper, deposits of Chifton Morenci District, Arizona*. U. S. Geol. Survey, Prof. Paper, 43.
- 14) LINDGREEN W., WHITEHEAD W. L. (1914) - *A deposit of jamesonite near Zimapan, Messico*. Econ. Geology, 9, 435-462.
- 15) NICOLINI P. (1970) - *Gitologie des concentrations minéraux stratiformes*. Gauthier-Villars, Parigi.
- 16) NIEUWENKAMP W. (1956) - *Geochimie classiques et transformiste*. Bull. Soc. Geol. France, 6^e serie, 6, fax 4-5, 407-429.
- 17) RAGUIN E. (1956) - *Sur la géochimie des gisements métallifères Verbandelingen Kon. Nedel. Geologisch Mijnkouwk Genootschep, Geol. Service, 16, 319-329.*
- 18) ROUTHIER P. (1963) - *Les gisements métallifères*. Masson, Parigi.
- 19) SCHABYNIN L. (1972) - *1-J meshdunar*. Geoch. Kongr. 1971, 3, 1, 57-62.
- 20) VALERA R. (1972) - *Le contatti a fluorite del Sulcis (Sardegna sud-occidentale)*. Atti Giornata di studio su «Le fluoriti italiane», Torino, 3/5, 1-8.
- 21) VALERA R., ZUFFARDI P. (1968) - *Segnalazione di scheelite in taluni adunamenti metalliferi in Sardegna*. Rend. Assoc. Min. Sarda, 73, 1-8.
- 22) VALERA R., ZUFFARDI P. (1970) - *La geochimica del tungsteno nel paleozoico della Sardegna*. Rend. Soc. Ital. Miner. e Petrol., 26, 815-836.
- 23) ZANETTIN B. (1972) - *Metasomatismo*. Rend. Soc. Ital. Miner. e Petrol., 28, II, 517-518.
- 24) ZUFFARDI P. (1969) - Editor - *Proceeding of the meeting on remobilization of ores and minerals*. Ist. Giacim. Miner. Cagliari.