

PIERO LATTANZI*, GIUSEPPE TANELLI*

CONSIDERAZIONI GENETICHE SULLA COTUNNITE
DEL GIACIMENTO A PIRITE DI NICCIOLETA (TOSCANA)**

RIASSUNTO. — Cotunnite (PbCl_2), in aggregati di cristalli delle dimensioni dell'ordine del micron, ad habitus sia tabulare che allungato, è stata ritrovata in una geode nella pirite massiva del giacimento a pirite e skarn di Niccioleta. La cotunnite è associata, oltre che a pirite, a blenda, galena e ridotte quantità di magnetite ed ematite. Mancano quelle fasi come anglesite, laurionite, cerussite, fosgenite, etc. che in tutti i ritrovamenti, fino ad oggi segnalati per i depositi minerali, accompagnano sempre il cloruro. La blenda presenta un contenuto in FeS compreso fra $2,0 \pm 0,2$ e $4,9 \pm 0,4$ % moli. Il rapporto isotopico dello zolfo nella blenda e nella pirite suggerisce una temperatura di frazionamento attorno a 70°C . Le caratteristiche giaciturali ed associative della cotunnite di Niccioleta la indicano, più che come un minerale secondario, come l'ultimo prodotto della cristallizzazione dello stesso sistema dal quale si separarono i solfuri associati. L'ambiente di formazione viene indicato come debolmente acido, riducente, ricco in ioni cloruro e povero in solfo, simile in ciò alle caratteristiche medie delle « brine ». Vengono riportate le condizioni di più probabile formazione in un sistema isoterma (70°C) $\log a_{\text{O}_2} - \log a_{\text{S}_2}$.

ABSTRACT. — Crystals of cotunnite, associated with crystals of pyrite, sphalerite, galena and a little of magnetite and hematite have been found in a druse enclosed in the massive pyrite of the skarn-pyrite deposit of Niccioleta. Typical supergene minerals like anglesite, fosgenite, cerussite and laurionite, which are always present with the lead chloride occurrence in ore deposit, are completely absent. The FeS content of sphalerite ranges from 2.0 ± 0.2 to 4.9 ± 0.4 mole percent. The isotopic fractionation temperature of pyrite and sphalerite is about 70°C . The cotunnite from Niccioleta seems to belong to the same crystallization stage of the associated sulphides. A moderately acid and reducing environment of formation rich in chloride and poor in sulphur is suggested for the cotunnite from Niccioleta.

Introduzione

Nel corso di uno studio di dettaglio sulle caratteristiche geomineralogiche della zona mineraria Niccioleta-Val d'Aspra (Massa Marittima), è stata eseguita una sistematica campionatura dei corpi minerali attualmente oggetto di coltivazione. Questi sono rappresentati da pirite massiva la quale, associata a silicati di skarn, è legata alle lenti anidritico-dolomitiche incluse entro gli scisti filladici di Bocchegiano. I silicati di skarn sono rappresentati in netta prevalenza da granato andraditico zonato, hedenbergite frequentemente alterata in anfibolo, quarzo

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università. Centro per la Mineralogia e la Geochimica dei sedimenti, Via Lamarmora 4, 50121 Firenze. ** Lavoro eseguito nell'ambito del Progetto Finalizzato Geodinamica. Pubbl. n. 98 (contributo 204.121-89-73998).

ed ematite, epidoto e ridottissime quantità di ilvaite, la quale, sempre associata a quarzo, appare tardiva nella sequenza paragenetica dei silicati. Ai silicati di skarn ed alla pirite massiva sono associate modeste quantità di ematite lamellare e di magnetite; quest'ultima sia in individui automorfi che pseudomorfi su ematite. In alcune zone della miniera si ritrovano rilevanti masse di pirrotina. Accanto ai minerali sopra riportati, sono presenti in modeste quantità, e normalmente in associazioni di geode o fessura: blenda, calcopirite, galena, marcasite e numerosi solfosali di Cu e Pb. Si ritrovano infine: solfo nativo, gesso, siderite, calcite, clorite, titanite, apatite e rutilo (ARISI ROTA e VIGHI, 1971; TANELLI, 1977).

Durante una delle visite alla miniera è stata notata nella pirite massiva del livello 138, zona pozzo Sud, una piccola cavità geodiforme le cui pareti erano tappezzate da un'associazione di pirite, blenda, cotunnite e ridotte quantità di galena, magnetite ed ematite.

La cotunnite ($PbCl_2$) è un minerale piuttosto raro. Fu scoperto da Monticelli e Covelli fra i prodotti di sublimazione del Vesuvio (ZAMBONINI, 1935). Viene segnalata da PALACHE et al. (1951), associata a cerussite, anglesite ed altri minerali secondari, quale prodotto di alterazione della galena in zone a clima arido (Cile, Perù, Amazzonia). RAMDOHR (1945-1948, 1947) e SEELIGER (1950) menzionano la sua presenza nei giacimenti filoniani a Pb-Zn tipo Cristian-Levin e Augusta Victoria, che associati a formazioni carboniose si ritrovano in Westfalia. A quanto ci risulta la cotunnite non è mai stata segnalata in manifestazioni metallifere italiane e più in generale, non è mai stata segnalata nella particolare situazione giaciturale ed associativa in cui è stata ritrovata a Niccioleta.

Caratteristiche mineralogiche

Le osservazioni al Microscopio Elettronico a Scansione ed al Microscopio in luce riflessa, hanno individuato una marcata zonalità nelle associazioni mineralogiche che ricoprono le pareti della geode.

Nella zona esterna, a contatto della pirite massiva, è presente una associazione in cui prevale pirite microcristallina con ridotte quantità di blenda e magnetite. La magnetite si presenta sia in lamelle pseudomorfe su ematite, sia in noduli. Talvolta piccoli relitti di ematite sono presenti entro la magnetite lamellare. Nella zona più interna, mancano gli ossidi di ferro, ed associati a blenda e pirite compare la galena e la cotunnite (fig. 1). In questa zona la fase predominante è la blenda.

La cotunnite si presenta in aggregati di minuti cristalli (ordine di grandezza del micron) in entrambi gli habitus, tabolare ed allungato, caratteristici del minerale (ZAMBONINI, 1935; PALACHE et al., 1951). Non sono stati osservati concrescimenti epitattici di cotunnite su galena, segnalati da RAMDOHR (1947) come tipici della cotunnite della Westfalia. L'individuazione è stata eseguita per via diffrattometrica mediante camera di Debye, diametro 114,6 mm, montaggio della pellicola secondo Straumanis, radiazione $CuK\alpha$. Nella Tabella 1 sono riportati i risultati

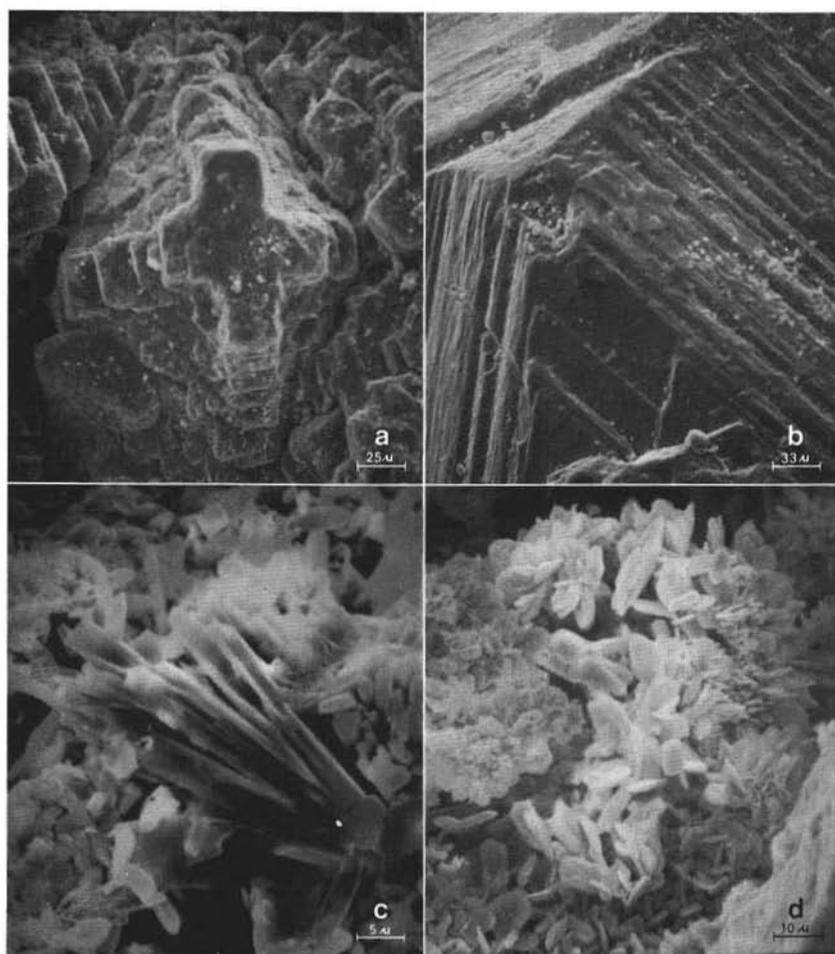


Fig. 1. — Immagini al microscopio elettronico a scansione: a) pirite; b) blenda; c), d) cotunnite.

dell'esame diffrattometrico. Le costanti reticolari sono state calcolate sulla base di 41 riflessi con il metodo dei minimi quadrati, utilizzando l'elaboratore CII-10070 del Centro di Calcolo dell'Università di Firenze.

La blenda, sia della zona esterna che interna, è stata analizzata alla microsonda elettronica Philips Norelco AMR/3, eseguendo una serie di «line» in funzione dello zinco e del ferro, e quindici analisi puntuali complete (cfr. CORSINI et al., 1975, per i dettagli sperimentali). Il contenuto in FeS è risultato compreso fra $2,0 \pm 2\%$ moli e $4,9 \pm 0,4\%$ moli, con una media di $3,5\%$ moli. Non sono state rilevate distribuzioni regolari del ferro, nè variazioni significative nelle blende appartenenti alle due diverse associazioni.

TABELLA 1

Risultati indagine diffrattometrica(Camera Debye, \varnothing mm 114,6; montaggio Straumanis; capillare \varnothing 0,3 mm; tubo Cu, filtro Ni)

Cotunnite Niccioleta			Cotunnite		Pirite		Galena		
			JCPDS 5-0416		JCPDS 6-0710		JCPDS 5-0592		
			Gr. spaz. Pcmn						
a ₀ = 4.520 _{+0.004}			a ₀ = 4.535						
b ₀ = 7.621 _{+0.006}			b ₀ = 7.623						
c ₀ = 9.028 _{+0.006}			c ₀ = 9.045						
hkl	d calc.	d oss.	I	d	I	d	I	d	I
002	4.514	4.53	d	4.521	18				
101	4.042	4.02	f	4.055	34				
012	3.884	3.86	fff	3.890	73				
020	3.810	3.77	f	3.811	43				
111	3.571	3.56	fff	3.581	100				
		3.43	ddd					3.429	84
		3.13	f			3.128	35		
112	2.946	2.98	m	2.953	7			2.969	100
022	2.912	2.92	m	2.916	23				
120	2.913								
121	2.773	2.78	fff	2.778	56				
		2.70	m			2.709	85		
103	2.505	2.50	fff	2.513					
		2.42	ddd			2.423	65		
023	2.362	2.38	ddd	2.365	4				
200	2.260			2.268	23				
004	2.257	2.26	ff	2.262	24				
032	2.214	2.204	ff	2.216	28	2.212	50		
014	2.164			2.165	10				
131	2.151	2.156	ff	2.150	32				
123	2.093	2.096	ff	2.097	38			2.099	57
202	2.021	2.027	ddd	2.026	4				
212	1.953			1.960	18				
114	1.952	1.955	ff						
220	1.944			1.945	13				
024	1.942								
040	1.905	1.913	ff	1.906	5	1.916	40		

*(continua)***Condizioni di formazione**

RAMDOHR (1945-1948, 1947), il quale attribuisce una genesi « telemagmatica-idrotermale di bassa temperatura » ai giacimenti tipo Augusta Victoria, ritiene che la cotunnite della Westfalia, alla quale sono associati numerosi altri minerali secondari di Pb quali anglesite, fosgenite, laurionite, mallockite etc., sia originata dall'azione recente o attuale sulla galena di soluzioni calde, fortemente acide e ad alto contenuto salino, la cui presenza fu rilevata nei livelli più profondi della miniera. Il carattere acido di queste soluzioni viene attribuito alla presenza di acido solforico prodotto per ossidazione della marcasite, mentre il forte contenuto salino viene collegato alla vicinanza delle potenti formazioni evaporitiche che chiudono la serie

segue tabella 1

hk1	Cotunnite Niccioleta			Cotunnite JCPDS 5-0416		Pirite JCPDS 6-0710		Galena JCPDS 5-0592	
	d calc.	d oss.	I	d	I	d	I	d	I
124	1.785	1.781	m	1.790	4			1.790	35
222	1.784	1;753	ddd						
141	1.723	1;717	ddd	1.725	2			1.714	16
034	1.687	1.690	dd	1.690	4				
115	1.638	1.638	ff	1.641	11	1.633	100		
204	1.597	1.603	d	1.601	7				
232	1.581	1;586	f	1.585	15				
134	1.581								
214	1.563	1.569	d	1.567	3	1.564	14		
143	1.516	1.518	dd	1.518	3				
006	1.505	1.503	d	1.508	4	1.5025	20		
		-----						1.484	10
016	1.476			1.479	3				
224	1.473	1.472	d	1.476	4				
311	1.459			1.463	4				
240	1.457	1.456	m	1.458	6				
044	1.456								
052	1.444	1.441	d	1.444	3	1.445	25		
151	1.426	1.428	m	1.427	7				
320	1.401								
026	1.400	1.401	f	1.402	11				
135	1.400								
144	1.387								
215	1.386	1.385	d	1.388	4				
242	1.386								
		-----						1.362	10
234	1.352	1.349	m	1.355	4				

Seguono altri 45 riflessi non indicizzati

NOTE - La distanza interplanare è espressa in Å. L'intensità (stima visuale) è espressa con i simboli: *ddd* = estremamente debole; *dd* = debolissimo; *d* = debole; *m* = medio; *f* = forte; *ff* = fortissimo; *fff* = estremamente forte.

dello Zechstein. L'A. ritiene inoltre che l'ambiente avesse un carattere ossidante tale da portare alla formazione di solfo per ossidazione dello ione solfuro.

SEELIGER (1950) rilevando come la cotunnite e gli altri minerali secondari che l'accompagnano si siano in parte trasformati in solfuri di seconda generazione (galena, blenda, bornite, tetraedrite), avanza l'ipotesi che anche i solfuri di prima generazione possano avere avuto una genesi simile, indicando nelle formazioni permiche dello Zechstein (letti salini e Kupferschiefer) i serbatoi geochimici degli elementi. Il processo di mobilitazione e concentrazione nei livelli carboniosi si sarebbe sviluppato durante tutto il mesozoico.

Un ambiente di formazione della cotunnite al tempo stesso acido ed ossidante, ricco in ioni cloruro, è compatibile con le esperienze di laboratorio sulla trasfor-

mazione del solfuro di piombo in cloruro. È noto, fra l'altro, come si formi facilmente il $PbCl_2$ per azione diretta di HCl su galena (MELLOR, 1947).

SOLANS-HUGUET e FONT-ALTABA (1967), riportano come si abbia la formazione di cotunnite per azione sulla galena di soluzioni neutre sature in $NaCl$, quando si abbia un potenziale di ossidoriduzione tale da trasformare in SO_4^{2-} lo ione solfuro che si libera nel processo di attacco. In caso contrario, S^{2-} , con il suo comportamento da base di Lewis, conferisce al sistema un carattere alcalino, con conseguente precipitazione di laurionite, $PbOHCl$.

La formazione evaporitica triassica toscana è caratterizzata, al contrario di quella dello Zechstein, dalla netta prevalenza di solfati e carbonati sui cloruri. Questi sono pur sempre presenti in concentrazioni localmente apprezzabili (TREVISAN, 1955), che possono dare luogo ad un alto valore del rapporto Cl^-/SO_4^{2-} nelle acque di lisciviazione (MARTINI, 1971). La solubilizzazione recente o attuale di questi cloruri ad opera di acque di miniera, acide e calde per fenomeni connessi all'ossidazione della pirite, è quindi un evento del tutto ipotizzabile. Noi non riteniamo tuttavia probabile, per la cotunnite di Niccioleta, una genesi analoga a quella proposta da Ramdohr per il minerale della Westfalia, dato che in tale caso è presumibile che avremmo dovuto osservare: a) una diversa giacitura ed una maggiore diffusione della cotunnite, che invece non è stata osservata in nessun altro dei campioni raccolti; b) la sua associazione, come del resto avviene in Westfalia, con altri minerali contenenti SO_4^{2-} e CO_3^{2-} , in particolare anglesite e fosgenite tenuto conto della loro minore solubilità rispetto alla cotunnite, almeno a $25^\circ C$ (BJERRUM et al., 1958), e della grande abbondanza di anidrite, gesso e carbonati nella formazione evaporitica toscana.

Le caratteristiche giaciture ed associative della cotunnite di Niccioleta la indicano, più che un prodotto secondario, un minerale primario separatosi nelle ultime fasi di cristallizzazione dallo stesso sistema che portò alla formazione delle fasi a solfuri associate. In particolare, il fatto che la cotunnite di Niccioleta non sia associata, nè a laurionite nè ad anglesite, suggerisce che le caratteristiche chimiche erano quelle di un sistema debolmente acido, riducente e ricco di ioni cloruro. Del resto in tali condizioni il piombo, che possiamo ritenere presente in forma di complessi clorurati (HELGESON, 1964; RIDGE, 1973), tende a separarsi come solfuro, per cui la cotunnite può essere considerata come il prodotto di un sistema in cui lo solfo presente non è sufficiente a precipitare tutto il piombo. Le caratteristiche chimiche dell'ambiente di deposizione della cotunnite risultano per molti aspetti analoghe a quelle riportate per le « brine » tipo Red e Salton Sea, alle quali possiamo modellisticamente ricondurre i fluidi dai quali si separò la cotunnite (SKINNER et al., 1967; STANTON, 1972; SKINNER e BARTON, 1973).

Per quanto riguarda la temperatura di formazione, i risultati preliminari di uno studio isotopico sui minerali di Niccioleta, attualmente in corso di collaborazione con il Laboratorio di Geologia Nucleare dell'Università di Pisa, indicano per la pirite e la blenda associate a cotunnite valori in δ_{34}^{34} , rispettivamente uguali a $+9,49\%$ e

+ 6,90‰. Il valore in δ_S^{34} maggiore nella pirite rispetto alla blenda è in accordo con una situazione di equilibrio isotopico, e la temperatura di frazionamento calcolata sulla base della formula di KAJIWARA e KROUSE (1971) porta ad un valore attorno a 70° C.

Questa temperatura è marcatamente più bassa delle temperature (230°-250° C) fino ad ora determinate, con la stessa metodologia, per altri campioni di Niccioleta. Questo fatto, pur rilevando le notevoli incertezze che esistono nella applicazione geotermometrica degli isotopi dello zolfo nel giacimento di Niccioleta, può essere messo in relazione con la particolare giacitura in geode della pirite e della blenda associata alla cotunnite, indicativa di una cristallizzazione durante le fasi termali del processo minerogenetico.

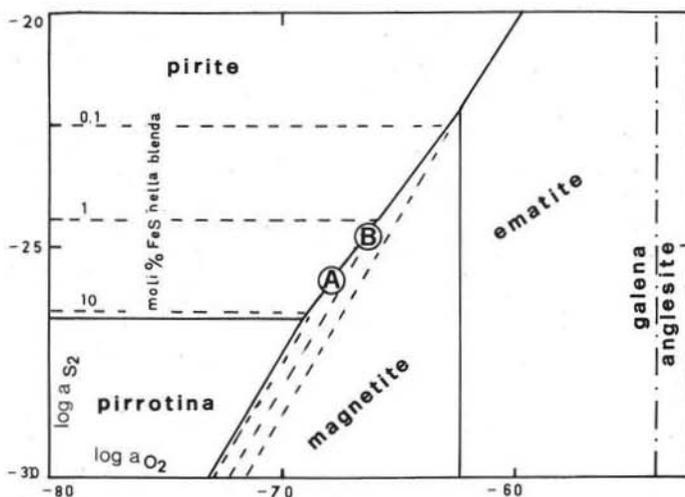


Fig. 2. — Diagramma $\log a_{O_2}$ - $\log a_{S_2}$ a 70° C, che mostra i campi di stabilità delle fasi che si ritrovano associate alla cotunnite di Niccioleta. La porzione A-B della curva pirite-magnetite ne individua le più probabili condizioni di formazione.

Nella fig. 2 sono riportate a bassa pressione, alla temperatura di 70° C, in funzione di $\log a_{S_2}$ - $\log a_{O_2}$ le relazioni fra le fasi ad ossidi e solfuri associati alla cotunnite di Niccioleta. Il diagramma è stato costruito sulla base dei dati riportati in HOLLAND (1959); BARTON e TOULMIN (1966), SCOTT e KISSIN (1973) e BARTON et al. (1977). Date le approssimazioni introdotte, esso vuole essere semplicemente un diagramma topologico tale da evidenziare le relazioni fra le fasi e suggerire un probabile campo di formazione piuttosto che definirlo rigorosamente.

Il tratto della curva pirite-magnetite compreso fra A e B ed individuato sulla base del contenuto in FeS nelle blende, delimita le più probabili condizioni di formazione della cotunnite di Niccioleta, assunto, dato che non si hanno evidenze contrarie, che pirite, blenda e cloruro siano all'equilibrio.

BIBLIOGRAFIA

- ARISI ROTA F., VIGHI L. (1971) - *La Toscana Meridionale*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 27 fasc. spec., 384-388.
- BARTON P. B. jr., TOULMIN P. III (1966) - *Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system*. Econ. Geol., 61, 815-849.
- BARTON P. B. jr., BETHKE P. M., ROEDDER E. (1977) - *Environment of Ore Deposition in the Creede Mining District, San Juan Mountains, Colorado: Part III. Progress toward interpretation of the chemistry of the Ore-forming fluid of the OH vein*. Econ. Geol., 72, 1-24.
- BJERRUM J., SCHWARZENBACH G., SILLÉN L. G. (1958) - *Stability Constants. Part II: Inorganic Ligands*. Chemical Soc., London.
- CORSINI F., LATTANZI P., TANELLI G. (1975) - *Contenuto in Fe delle blende del giacimento a solfuri di Cu, Pb e Zn di Fenice Capanne (Massa Marittima, Toscana): condizioni ambientali di formazione*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 33, 351-364.
- HELGESON H.C. (1964) - *Complexing and hydrothermal ore deposition*. Pergamon press, New York.
- HOLLAND H.D. (1959) - *Some application of thermochemical data to problems of ore deposits. I: stability relations among the oxides, sulfides, sulfates and carbonates of ore and gangue metals*. Econ. Geol., 54, 184-233.
- KAJIWARA Y., KROUSE H.R. (1971) - *Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide system*. Canad. J. Earth Sci., 8, 1397-1408.
- MARTINI M. (1971) - *La Toscana Meridionale*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 27 fasc. spec., 269-298.
- MELLOR J.W. (1947) - *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*. Longmans Green and Co., London, v. 7, p. 707.
- PALACHE C., BERMAN H., FRONDEL C. (1951) - *Dana's System of mineralogy*. Wiley and Sons, London.
- RAMDOHR P. (1945-1948) - *Über Cotunnit und Bleiglanz*. N. Jb. Min. Abh., 16-22.
- RAMDOHR P. (1947) - *Die orientierten Verwachsungen von Bleiglanz, Cotunnit und Anglesit der Grube C. Levin Essen-Borbeck*. Akad. Wiss. Berlin, 4, 1-31.
- RIDGE J.D. (1973) - *Volcanic Exhalations and Ore Deposition in the Vicinity of the Sea Floor*. Mineral. Deposita, 8, 332-348.
- SEELIGER E. (1950) - *Pseudohydrotermale Pb-Zn Erzgänge im Ruhrgebiet und in Gebiet von Velbert-Lintorf*. Arch. Lagerstättenforsch. Berlin, H. 80, 46+2 pp.
- SKINNER B. J., WHILE D.E., ROSE H. J., MAYS R. E. (1967) - *Sulfides associates with the Salton Sea geothermal brine*. Econ. Geol., 62, 316-330.
- SKINNER B. J., BARTON P. B. jr. (1973) - *Genesis of mineral deposits*. Ann. Rev. Earth. Plan. Sci., 1, 183-211.
- SCOTT S. D., KISSIN S. A. (1973) - *Sphalerite composition in the Zn-Fe-S system below 300° C*. Econ. Geol., 68, 475-479.
- SOLANS-HUGUET J., FONT-ALTABA M. (1967) - *Estudio de un modelo teorico de la formacion del mineral cotunnita*. Boll. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (G), 65, 51-56.
- STANTON R. L. (1972) - *Ore Petrology*. McGraw Hill, N. Y.
- TANELLI G. (1977) - *I giacimenti a skarn della Toscana*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 33, 865-893.
- TREVISAN L. (1955) - *Il trias della Toscana ed il problema del Verrucano triassico*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 62, 1-30.
- ZAMBONINI F. (1935) - *Mineralogia Vesuviana*. 2^a ed., SIEM, Napoli.