

FRANCESCO GREGORIO *, PIERFRANCO LATTANZI *, GIUSEPPE TANELLI *

CONTRIBUTO ALLA DEFINIZIONE DEGLI AMBIENTI DI FORMAZIONE DEI GIACIMENTI TOSCANI DI NICCIOLETA, GAVORRANO, BOCCHEGGIANO E CAMPIANO: STUDIO DELLA SFALERITE **

RIASSUNTO. — Sono state studiate le sfaleriti dei giacimenti a pirite di Niccioleta, Gavorrano e Boccheggiano, del giacimento a pirite-Cu-Pb-Zn di Campiano, e delle mineralizzazioni a Cu-Pb-Zn di Niccioleta-Pozzo Serpieri.

L'analisi alla microsonda rivela una larga variabilità del contenuto in Fe nelle sfaleriti di tutti i depositi. Nei singoli campioni, la distribuzione di Fe appare talvolta omogenea, talvolta alquanto irregolare, e solo in pochi casi si osserva una distribuzione zonale.

Limitatamente alla sfalerite di Niccioleta, sono state studiate le tessiture di deformazione previo attacco di struttura, e si dispone di alcuni valori di temperature di omogeneizzazione di inclusioni fluide.

Altre informazioni termometriche si hanno, per Niccioleta, Gavorrano e Boccheggiano, dal frazionamento degli isotopi dello zolfo tra sfalerite e altri solfuri associati, e per Campiano, dalle relazioni di fase nel sistema Fe-Zn-S.

Il confronto dei dati ottenuti con quelli precedentemente acquisiti per i giacimenti a Cu-Pb-Zn di Fenice Capanne e Valle del Temperino evidenzia i seguenti punti:

- nei giacimenti a pirite il contenuto in FeS nelle sfaleriti oscilla tra 1 e 10 % moli, mentre nei giacimenti a Cu-Pb-Zn-(pirite), esso giunge fino a 21 % moli. In tutti i casi, il contenuto in Fe nelle sfaleriti delimita una regione $\log f_{s_2}$ - T coincidente con il campo di stabilità dei solfuri di Fe associati;
- in tutti i depositi, il contenuto in Mn, Cd e Cu delle sfaleriti non supera mai 0,5 % peso;
- le informazioni termometriche disponibili indicano per le sfaleriti della Toscana Meridionale temperature comprese tra $\sim 200^\circ$ e $\sim 400^\circ$ C, in un ambiente caratterizzato dalla fluttuazione dei parametri chimici.

ABSTRACT. — Sphalerite from the pyrite deposits of Niccioleta, Gavorrano and Boccheggiano, the pyrite-Cu-Pb-Zn deposit of Campiano, and the Cu-Pb-Zn mineralizations of Niccioleta-Pozzo Serpieri (Southern Tuscany) was studied by optical and electron probe methods. Some fluid inclusion homogenization temperatures and sulphur isotope temperatures are also reported.

For all deposits, electron probe analysis reveals a large spread of values for Fe contents in sphalerite. At the single specimen scale Fe distribution may be either fairly homogeneous or quite irregular. Zoning of Fe content is seldom observed; in some instances it may correspond to a marked color banding in sphalerite as observed in doubly-polished thin section.

Sphalerite from Niccioleta etched with HI 57 % reveals it has been deformed both in a brittle and in a plastic mode. Fluid inclusions homogenization temperatures range from $225 \pm 1^\circ$ to $270.0 \pm 0.5^\circ$ C; sulphur isotope temperature for sphalerite-galena pairs range from $180 \pm 30^\circ$ to $394 \pm 20^\circ$ C.

For Gavorrano samples (sphalerite-galena pairs) sulphur isotope temperatures are between

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica, Università di Firenze - Centro C.N.R. per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti, via La Pira 4, I-50121 Firenze. ** Pubblicazione n. 267, C.N.R. Progetto finalizzato Geodinamica, Sottoprogetto Giacimenti Minerari, U.O. - G. Tanelli.

279 ± 20° C and 366 ± 20° C; for Boccheggiano ones (pyrite-sphalerite pairs) between 238 ± 40° C and 289 ± 40° C.

In a sample from Campiano, sphalerite (FeS content 19.8 moles %), pyrite, monoclinic and hexagonal pyrrhotite appear to coexist; a temperature of ~ 260° C and a pressure of 0.6 ± 0.5 Kb have been deduced.

Comparison of results of this study with previously acquired data on Cu-Pb-Zn deposits from Tuscany (Valle del Temperino and Fenice Capanne) allows the following conclusions:

- Fe content of sphalerite always indicates a $\log f_{S_2}$ - T field in agreement with associated phases in the Fe-S system. Namely, in pyrite deposits where pyrrhotite is never found in equilibrium with sphalerite, Fe content in sphalerite is limited in the range 1-10 moles % FeS. In the Cu-Pb-Zn-(pyrite) deposits the appearance of the sphalerite-pyrite-pyrrhotite assemblage corresponds to FeS contents in sphalerite up to 21 % moles;
- Mn, Cd and Cu contents in sphalerite are quite similar for both types of deposits; they never exceed 0.5 % wt;
- available thermometric data indicate a temperature range between ~ 200° and ~ 400° C.

Introduzione

Questo lavoro è parte di un programma di ricerca iniziato da alcuni anni presso l'Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze, finalizzato all'acquisizione di informazioni sulle caratteristiche giaciture, mineralogiche e geochimiche delle mineralizzazioni a pirite e solfuri di Cu-Pb-Zn della Toscana Meridionale. È ben noto come i più importanti giacimenti a pirite da un lato, e a Cu-Pb-Zn dall'altro, della Toscana Meridionale sono caratterizzati da diverse giaciture e relazioni spaziali con le manifestazioni del magmatismo mio-pliocenico toscano, e come varie e contrastanti ipotesi genetiche sono state proposte per i giacimenti a pirite (MARINELLI, 1976; TANELLI, 1977, 1978; DALLEGNO et al., 1979; DILL, 1979; GIANELLI & PUXEDDU, 1979).

Questo lavoro segue direttamente quelli di CORSINI & TANELLI (1974), CORSINI et al. (1975), GREGORIO et al. (1977) sui giacimenti a Cu-Pb-Zn della Valle del Temperino (Campiglia Marittima) e di Fenice Capanne (Massa Marittima), in una linea di ricerca avente lo scopo di definire le caratteristiche composizionali, associative e paragenetiche della sfalerite. Numerose esperienze di laboratorio sul sistema Fe-Zn-S e applicazioni su prodotti naturali hanno largamente dimostrato come lo studio della distribuzione del ferro nella sfalerite offra indicazioni sui parametri chimico-fisici dell'ambiente di formazione: f_{S_2} , T , P (SCOTT, 1974, 1976; LUSK & FORD, 1978). Un precedente studio del contenuto in ferro in sfaleriti italiane, in maggioranza provenienti da giacimenti a pirite e Cu-Pb-Zn toscani, era stato eseguito da GARAVELLI (1962).

Le sfaleriti studiate in questo lavoro provengono dai corpi minerali a pirite di Niccioleta, Boccheggiano e Gavorrano, da quelli a pirite e solfuri di Cu-Pb-Zn di Campiano e dalle mineralizzazioni a Cu-Pb-Zn della Valle dello Stregaio in prossimità di Niccioleta (fig. 1). Lo studio è stato condotto essenzialmente per via ottica e mediante analisi alla microsonda; per alcuni campioni sono state definite le temperature isotopiche in base al frazionamento degli isotopi dello zolfo e le temperature di omogeneizzazione di inclusioni fluide.

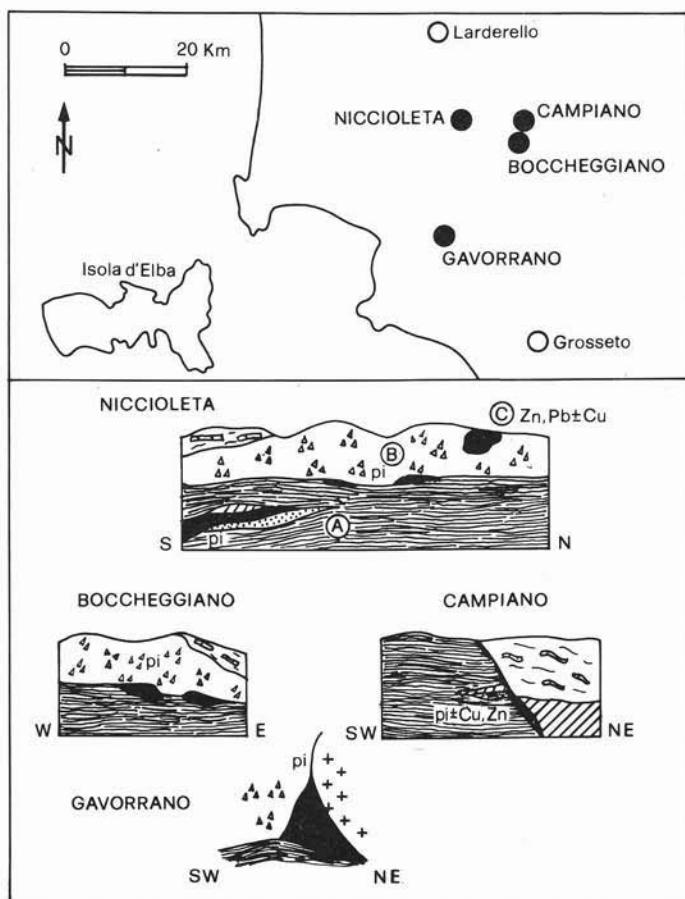


Fig. 1. — Localizzazione e giacitura schematica dei giacimenti di Niccioleta, Boccheggiano, Gavorrano e Campiano (Toscana Meridionale).

Metodi di studio

I campioni di sfalerite studiati sono stati scelti da una raccolta di circa 500 tra sezioni lucide, sottili e sottili-lucide preparate da campioni prelevati durante numerose visite effettuate nelle zone minerarie fino dal 1975. L'identificazione delle varie specie mineralogiche si è basata sulle loro caratteristiche ottiche, integrate da analisi spettrochimiche qualitative eseguite con microscopio a scansione Jeol

JSM-U3 equipaggiato con spettrometro a dispersione d'energia Ortec 6200, e da indagini diffrattometriche compiute mediante diffrattometro Philips. Le analisi quantitative sulla sfalerite sono state effettuate con la microsonda Philips-Norelco AMR-3 equipaggiata con spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda, su 31 sezioni lucide preparate secondo le tecniche normalmente in uso. Su ciascuna sezione lucida sono state scelte e fotografate un minimo di tre aree di sfalerite, entro le quali sono state eseguite indagini sulla distribuzione lineare di Zn, Fe e Cu. Sono state quindi effettuate le analisi quantitative puntuali, in numero variabile per ciascun campione a seconda del grado di disomogeneità riscontrato. In ciascun punto è stato determinato il contenuto in Zn, Fe, Cd, Mn e Cu, operando a 30 KV e utilizzando quali standards gli elementi puri e una sfalerite sintetica di composizione $Zn_{0,98}Fe_{0,02}S$. Le intensità emergenti sono state corrette mediante elaboratore CII-10070 per tempo morto, deriva del filamento e fondo; alle concentrazioni apparenti sono state quindi applicate le correzioni per numero atomico, assorbimento e fluorescenza, usando il programma di DUNCUMB & JONES (1969) modificato. Sono state ritenute accettabili le analisi la cui chiusura, espressa in solfuri, è risultata compresa tra 98 e 102 %. Queste sono risultate un totale di 380, il 90 % delle quali presenta una chiusura tra 99 e 101 %. L'accuratezza analitica è stata stimata per Fe e Zn analizzando la sfalerite sintetica, ed è risultata compresa entro i limiti di riproducibilità (precisione) dell'intera metodologia. La riproducibilità è stata stimata ripetendo a considerevole distanza di tempo le analisi di due campioni, ed è risultata compresa tra 0,4 e 2 % nelle determinazioni di Zn, fra 3 e 7 % in quelle per Fe e fra 10 e 20 % in quelle per Mn, Cd e Cu (TANELLI, 1970; CORSINI et al., 1975).

Le temperature di omogeneizzazione sono state determinate per alcune inclusioni fluide bifase (gas-liquido), apparentemente primarie, in sfaleriti di Niccioleta, durante un soggiorno di studio di uno di noi (P.L.) presso il Department of Geology and Geophysics, Yale University (U.S.A.). Le determinazioni, che fanno parte di un più ampio studio delle inclusioni fluide nei giacimenti toscani tutt'ora in corso, sono state eseguite con l'apparecchiatura microtermometrica Chaixmeca, tarata mediante osservazione del punto di fusione di composti chimici di elevata purezza. L'incremento termico durante le riprese è stato di $1^{\circ}C/min$ in media, e di $0,3-0,5^{\circ}C/min$ nelle vicinanze del fenomeno in osservazione. La riproducibilità, stimata ripetendo più volte le determinazioni per ogni inclusione fluida, è risultata compresa tra $\pm 0,5$ e $\pm 2^{\circ}C$, dipendendo in larga misura dalle caratteristiche ottiche del campione, in particolare: colore della sfalerite, orientazione e forma delle inclusioni.

Le temperature isotopiche sono state determinate nel corso di un recente studio (CORTECCI et al., 1980), al quale si rimanda per i dettagli sperimentali.

Giacitura, mineralogia e campionatura

Nella fig. 1 è riportata la localizzazione delle mineralizzazioni oggetto del presente lavoro, ed è schematizzata la loro giacitura.

Nella zona di Niccioleta, è stata studiata la sfalerite proveniente sia dai corpi minerari a pirite inclusi entro le Filladi di Boccheggiano (COCOZZA et al., 1978; BAGNOLI et al., 1978; GIANELLI & PUXEDDU, 1979), indicati come Niccioleta A sia da quelli posti al contatto Filladi di Boccheggiano-Calcare Cavernoso, indicati come Niccioleta B, sia infine dalle mineralizzazioni a Cu-Pb-Zn incluse entro il Calcare Cavernoso, indicate come Niccioleta C.

I corpi minerari di Niccioleta A, gli unici attualmente coltivati, sono rappresentati da mineralizzazioni grossolanamente lentiformi di pirite massiva, associata a lenti solfato-carbonatiche (in prevalenza anidrite, subordinatamente dolomite e calcite) e, nelle parti più profonde della miniera, a masse di silicati di skarn, in prevalenza granato andraditico ed hedenbergite (ARISI ROTA & VIGHI, 1971; JENKS, 1975; TANELLI, 1977). La pirite massiva è associata a ridotte quantità di minerali di ganga, per lo più carbonati, localmente solfati e silicati, nonché a modestissime quantità di ematite e magnetite, sia in lamelle che individui automorfi. Localmente si ritrova pirrotina, prevalentemente nella varietà monoclina. In geodi o vene entro la pirite massiva, o al contatto tra questa e le lenti solfato-carbonatiche, sono presenti in limitata quantità calcopirite, sfalerite e galena, tracce di arsenopirite, marcasite e numerosi solfosali. Le sfaleriti studiate nel presente lavoro provengono dalla zona Pozzo Sud-Pozzo Mezzena della miniera tra i livelli +127 e +210.

A Niccioleta B vennero coltivati dei corpi minerari, oggi inaccessibili, essenzialmente a pirite, posti al contatto Filladi di Boccheggiano-Calcare Cavernoso. Secondo ARISI ROTA & VIGHI (1971), le mineralizzazioni erano localizzate in corrispondenza di faglie normali che, con direzione NNW-SSE e immersione verso E, tagliano la parte più settentrionale dell'anticlinale di Niccioleta. I corpi minerari erano costituiti quasi esclusivamente da pirite massiva associata a scarsa ganga carbonatica; localmente si ritrovavano sia pirrotina, sia modeste concentrazioni di sfalerite, con tracce di galena e calcopirite, in vene entro la pirite massiva. I campioni analizzati nel presente lavoro ci sono stati gentilmente forniti dalla direzione della miniera. In entrambi, la sfalerite è associata a pirite, calcopirite, poca galena, tracce di arsenopirite e tetraedrite. La ganga è prevalentemente quarzosa.

A Niccioleta C, vennero coltivate a cavallo fra il secolo passato e l'attuale, riprendendo vecchi lavori etruschi e medioevali, delle masse «calaminari» completamente incluse entro il Calcare Cavernoso. Queste «calamine», costituite in prevalenza da smithsonite e altri minerali d'alterazione, si trovano in prosecuzione verso N degli affioramenti ferriferi che, nella zona Niccioleta-Val d'Aspra, segnano il contatto tettonico Calcare Cavernoso-Liguridi s.l.. Associate alle masse «calaminari», si ritrovano concentrazioni a galena, sfalerite e minori quantità di calcopirite, pirite e tetraedrite (LORRI, 1910). I campioni da noi studiati sono stati raccolti nelle discariche in prossimità del Pozzo Serpieri, lungo la valle del torrente Stregaiò. In essi si ha l'associazione sfalerite-galena-calcopirite con pirite subordinata; la calcopirite è marginalmente sostituita da covellina; la ganga è quarzosa.

Nella zona di Boccheggiano sono state coltivate, dalla fine del secolo passato fino a qualche anno fa, delle mineralizzazioni lentiformi a pirite poste al contatto

Filladi di Boccheggiano-Calcare Cavernoso, in una situazione giaciturale, cioè, analoga a quella di Niccioleta B. Secondo TOSO (1912) e ARISI ROTA & VIGHI (1971), i corpi minerali erano costituiti da pirite massiva in scarsa ganga calcitica; sfalerite, con galena e calcopirite subordinate, era presente in concentrazioni modeste, ma localmente di un qualche interesse economico, in vene che tagliavano la pirite massiva. Le sfaleriti studiate provengono da una limitata campionatura da noi eseguita al livello +290 del Cantiere Ballarino, quando la coltivazione era già cessata, e i lavori minerali erano solo parzialmente accessibili. Nei campioni si osserva l'associazione pirite-sfalerite-galena-calcopirite. I minerali di ganga sono rappresentati da quarzo, calcite, aragonite e gesso.

Il giacimento di Campiano venne individuato dai geologi della RIMIN. S.p.A. alla fine degli anni '60, nel corso di una campagna di sondaggi sviluppata a N del paese di Boccheggiano. Secondo ARISI ROTA & VIGHI (1971) e VIGHI (1971), il giacimento consiste di circa 25 milioni di tonnellate di pirite massiva, associata a minori quantità di ossidi di Fe e a locali ma rilevanti concentrazioni di solfuri di Cu, Pb, Zn, in ganga carbonatica, cloritica e quarzosa. Le mineralizzazioni sono localizzate lungo la faglia di Boccheggiano, in apparente prosecuzione verso il basso del filone quarzoso-cuprifero di Boccheggiano (LORTI, 1910). I lavori intrapresi per lo sfruttamento del giacimento sono giunti solo di recente a interessare le parti marginali superiori delle mineralizzazioni. Nel corso dei lavori di avanzamento, sono state individuate, intorno a quota +20 s.l.m. delle manifestazioni a silicati di skarn e solfuri di Cu-Pb-Zn aventi caratteristiche giaciturali e associative che le differenziano dal corpo minerario principale come conosciuto dai sondaggi. I campioni da noi studiati provengono da queste mineralizzazioni a skarn, che appaiono associate a livelli solfato-carbonatici intercalati nelle Filladi di Boccheggiano. I minerali metallici sono rappresentati principalmente da sfalerite, pirite e pirrotina, con calcopirite subordinata e tracce di bismutinite e galena. La ganga è costituita in prevalenza da pirosseno, ilvaite e quarzo.

A Gavorrano, nel corso di una recente campionatura dei corpi minerali a pirite attualmente coltivati, sono state individuate modeste quantità di sfalerite esclusivamente al livello -200 del corpo minerario denominato « Massa Boccheggiano ». Esso è costituito (ARISI ROTA & VIGHI, 1971; DALLEGNO et al., 1979) da pirite massiva associata a modeste quantità di ganga — in prevalenza quarzo, calcite e clorite — ed è posto al contatto fra cornubianiti riconducibili quasi esclusivamente a terreni delle Filladi di Boccheggiano, Calcare Cavernoso ricristallizzato e « granito » (MARNELLI, 1961; BARBERI et al., 1971). Localmente sono presenti cornubianiti carbonatiche e modestissime quantità di mineralizzazione a skarn prive di interesse economico. In prossimità del contatto corpo minerario-« granito » si ritrovano piccole quantità di sfalerite, calcopirite e galena con tracce di tetraedrite e covellina, associate a pirite e marcasite, in ganga carbonatica. Alla pirite massiva sono associate tracce di ematite, magnetite, calcopirite e pirrotina in prevalenza monoclini.

In tutti i giacimenti studiati la sfalerite appare sempre associata a uno stadio di cristallizzazione dei solfuri di Cu-Pb-Zn, successivo ad uno stadio di ossidi e sol-

furi di ferro. Questa caratteristica è del resto comune anche ai giacimenti a prevalenti solfuri misti della Valle del Temperino (CORSINI & TANELLI, 1974; CORSINI et al., 1980) e di Fenice Capanne (BURTET FABRIS & OMENETTO, 1971; CORSINI et al., 1975).

Risultati e interpretazioni

In tabella 1 sono riportati i contenuti in FeS (%moli) minimi, massimi e medi e il numero di analisi puntuali eseguite sulle sfaleriti dei campioni di Niccioleta A, B, C, Gavorrano, Boccheggiano e Campiano. Nella stessa tabella è riportata l'associazione mineralogica completa dei campioni.

In tutti i campioni studiati, eccetto C-3a di Campiano, la sfalerite appare strettamente associata a pirite. In due campioni di Niccioleta A (N-5aII, N-34) e in due di Gavorrano (G-19, G-31) è presente pirrotina in modestissime quantità, completamente inclusa nella pirite e manifestamente sostituita da questa. Il contenuto in FeS (%moli) della sfalerite di Niccioleta A (tra $0,9 \pm 0,1$ e $8,4 \pm 0,3$), Niccioleta B (tra $1,3 \pm 0,1$ e $2,2 \pm 0,2$), Niccioleta C (tra $2,0 \pm 0,1$ e $3,1 \pm 0,2$), Gavorrano (tra $2,1 \pm 0,2$ e $6,0 \pm 0,3$) e Boccheggiano (tra $1,1 \pm 0,1$ e $9,4 \pm 0,3$) è in accordo con un ambiente di formazione in cui la pirite rappresentava la fase stabile nel sistema Fe-S (SCOTT, 1974). Nei campioni C-121, C-143, C-155 di Campiano sono presenti ridotte quantità di pirrotina che sembrano, anche se non chiaramente, sostituite dalla pirite. Il contenuto in FeS nella sfalerite dei tre campioni è compreso tra $11,3 \pm 0,4$ e $19,4 \pm 0,4$ %moli.

Il campione C-3a di Campiano è l'unico in cui si ritrova ben rappresentata l'associazione sfalerite + pirite + pirrotina. Il contenuto in FeS della sfalerite è compreso tra $19,0 \pm 0,5$ e $20,5 \pm 0,5$ %moli, media $19,8$ %moli. L'attacco con HI al 57 % sulla pirrotina ha messo in evidenza che essa è costituita da un aggregato equigranulare di pirrotina esagonale e pirrotina monoclina in minore quantità. I singoli grani di pirrotina formano frequentemente angoli di 120° tra loro, indizio di fenomeni di « annealing » (STANTON, 1972). Si osservano altresì limitati fenomeni di sostituzione di pirrotina monoclina su pirrotina esagonale. La situazione ritrovata nel campione C-3a può prestarsi a due interpretazioni. La prima considera il contenuto in FeS della sfalerite « congelato » ad un ambiente in cui pirrotina esagonale e pirite erano le sole fasi stabili nel sistema Fe-S. In questo caso, poichè ragionevolmente la temperatura non fu mai superiore a 600°C (TANELLI, 1977), possiamo fissare in base al contenuto in FeS della sfalerite una pressione di formazione intorno a $0,6 \pm 0,5$ Kb (LUSK & FORD, 1978). La temperatura resta indeterminata tra circa 260° e 600°C . La seconda interpretazione, la quale a nostro parere è preferibile alla luce delle caratteristiche tessiturali osservate, considera la sfalerite in equilibrio con pirite, pirrotina esagonale e pirrotina monoclina. In tale caso, tenuto conto delle relazioni di fase nel sistema Fe-Zn-S (SCOTT e KISSIN, 1973; SCOTT, 1974) possiamo fissare anche un valore della temperatura intorno a 260°C .

La distribuzione del Fe nelle sfaleriti della maggioranza dei campioni studiati appare in alcuni casi altamente omogenea, in altri del tutto irregolare. Solo nei

TABELLA I

Valori minimi, massimi e medi del contenuto in FeS (%moli) e associazione mineralogica delle sfaleriti di Niccioleta, Gavorrano, Boccheggiano e Campiano

Sigla campioni	Livello	Num. analisi	FeS (%moli)			Associazione mineralogica						
			min	max	\bar{x}	em	mag	pi	po	ccp	gn	Altri
NICCIOLETA												
Niccioleta A												
N-5a	+127	12	2,9	3,8	3,1		+		+	+	cal,mv,px,qz	
N-5aII	+127	16	0,9	2,8	1,8		+	-	+	+	api,td,boul?,lz?,mar cal,dol,qz,cv	
N-5b	+127	12	3,1	7,4	4,4		+		+	+	tn,lz?,mar,qz,carbonati	
N-8aII	+210	13	6,0	8,4	6,5		+		+	+	mar,kobel?	
N-8aIII	+210	14	5,3	7,6	6,5		+		+	+	mar,kobel?	
N-10a	+198	11	1,1	1,5	1,3		+		+	+	td,boul?,mar	
N-12a	+159	5	3,8	4,2	4,0	-	+	+		+	mv,cal,clor	
N-34	+138	15	2,0	4,9	3,5	-	+	+	-		cotunnite	
N-36	+175	12	3,5	4,7	4,0		+			+	cal,td	
N-37	+175	12	1,3	4,7	3,0		+		-	-	td,cv,cal,gs	
NA-2	discar.	12	4,1	6,4	5,1		+			-	stb,brt,api,qz	
Niccioleta B												
NC-1a	+350?	12	1,5	2,2	1,9		+		+	+	api,td,qz	
NC-1b	+350?	13	1,3	2,1	1,8		+		+	+	api,td,qz	
Niccioleta C												
NDS-1	discar.	12	2,0	2,8	2,3		+		+	+	cv;qz	
NDS-2	discar.	12	2,9	3,1	3,0		+		+	+	cv,qz	
GAVORRANO (Massa Boccheggiano, liv. -200)												
G-19		15	3,1	4,3	4,0	-	+	-	+	-	mar,cal,gs	
G-31		12	2,6	4,5	3,6		+	-	+		cal	
G-33B		12	2,1	5,2	2,8	-	+		+	+	cv,cal,min. argillosi	
G-33D		12	4,0	6,0	4,6		+		+	+	td,cal,min. argillosi	
G-34		12	2,1	4,0	3,2		+		+	+	td,cv,cal	
BOCCHEGGIANO (Cantiere Ballarino, liv. +290)												
B-1b		15	1,7	6,1	3,3		+		-	-	qz	
B-1c2		16	1,2	3,3	2,4		+		+	+	qz	
B-1d		13	4,9	6,1	5,3		+		-	-	qz	
B-1e		19	1,6	9,4	6,7		+		+	+	gs	
B-1f		11	2,9	5,8	4,0		+		+	+	gs	
B-2a		6	5,2	5,6	5,4		+		+		aragonite	
B-3a		14	1,1	7,5	4,9		+		-	-	gs,cal	
CAMPIANO (Quota +20 s.l.m.)												
C-3a		10	19,0	20,5	19,8		+	+	+	-	px,qz	
C-121		10	14,8	16,9	15,9		+	-	+	-	qz,cal,apat,rut,grt?	
C-143		12	11,3	14,0	12,5		+	-	+		ilv,px,qz	
C-155		8	17,1	19,4	18,1		+	-	+	-	bismut,sid	

Abbreviazioni: em = ematite; mag = magnetite; pi = pirite; po = pirrotina; ccp = calcopirite; gn = galena; api = arsenopirite; mar = marcasite; stb = stibina; bismut = bismutinite; cv = covellina; boul = boulangerite; lz = luzonite; td = tetraedrite; tn = tennantite; kobel = kobellite; brt = berthierite; cal = calcite; sid = siderite; dol = dolomite; gs = gesso; mv = muscovite; clor = clorite; qz = quarzo; px = pirosseno; grt = granato; ilv = ilvaite; apat = apatite; rut = rutilo.

campioni N-37 e N-5aII di Niccioleta e nel campione B-3a di Boccheggiano è stata osservata una certa zonalità della distribuzione del Fe.

Nel campione N-37 sono stati osservati, all'interno dei singoli granuli di sfalerite, dei « cuori » aventi dimensioni intorno a 100 micron caratterizzati da un contenuto in FeS mediamente più alto di circa 2 %moli rispetto alla periferia (fig. 2a). Nel campione N-5aII, al contrario, si osservano zone di sfalerite la cui parte interna presenta un contenuto in FeS più basso in media di 1,5 %moli rispetto al loro intorno (fig. 2c). Nel campione B-3a di Boccheggiano, infine, si osserva una situazione

simile a quella descritta per N-37: « cuori » con contenuto di FeS intorno a 7,4 %moli, rispetto a circa 5,8 % della periferia. Nella stessa sezione si ritrovano per altro zone in cui il contenuto in FeS della sfalerite oscilla intorno a 1,2 %moli. In generale, tra le sfaleriti analizzate nel presente lavoro, quelle di Boccheggiano presentano le più marcate variazioni del contenuto in Fe, sia alla scala del singolo campione che dell'intero deposito. Un'altra situazione riscontrata in molti campioni qui analizzati, e comune del resto a quelli della Valle del Temperino (CORSINI & TANELLI, 1974) e di Fenice Capanne (CORSINI et al., 1975), è un leggero abbassamento del contenuto in Fe nella sfalerite nell'immediato intorno delle inclusioni di calcopirite (fig. 2b). Questo fenomeno può essere ascritto ad un'azione di « drenaggio » del Fe da parte della calcopirite durante il suo smescolamento e/o sostituzione rispetto alla sfalerite.

Limitatamente a Niccioleta, le informazioni desunte dalla distribuzione del contenuto in Fe possono essere integrate con quelle ricavate dall'osservazione in luce trasmessa dalle sfaleriti in sezione sottile doppiamente lucidata, e dall'attacco di struttura eseguito su sezioni lucide con HI al 57 %. In luce trasmessa, la sfalerite presenta una complessa sequenza di variazioni cromatiche, nella quale si riconoscono comunque due zone principali, corrispondenti ad una generazione di sfalerite

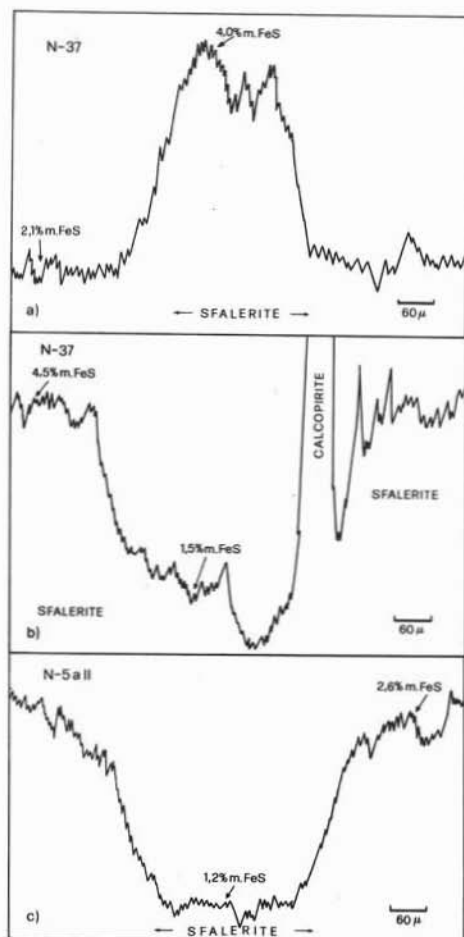


Fig. 2. — Distribuzione lineare di Fe entro la sfalerite (a, c) e normalmente al contatto sfalerite-calcopirite (b) nei campioni N-37 e N-5aII di Niccioleta. I valori del contenuto in FeS (% moli) riportati in figura sono stati determinati eseguendo analisi quantitative nei punti indicati dalle frecce.

risultano comunque due zone principali, corrispondenti ad una generazione di sfalerite

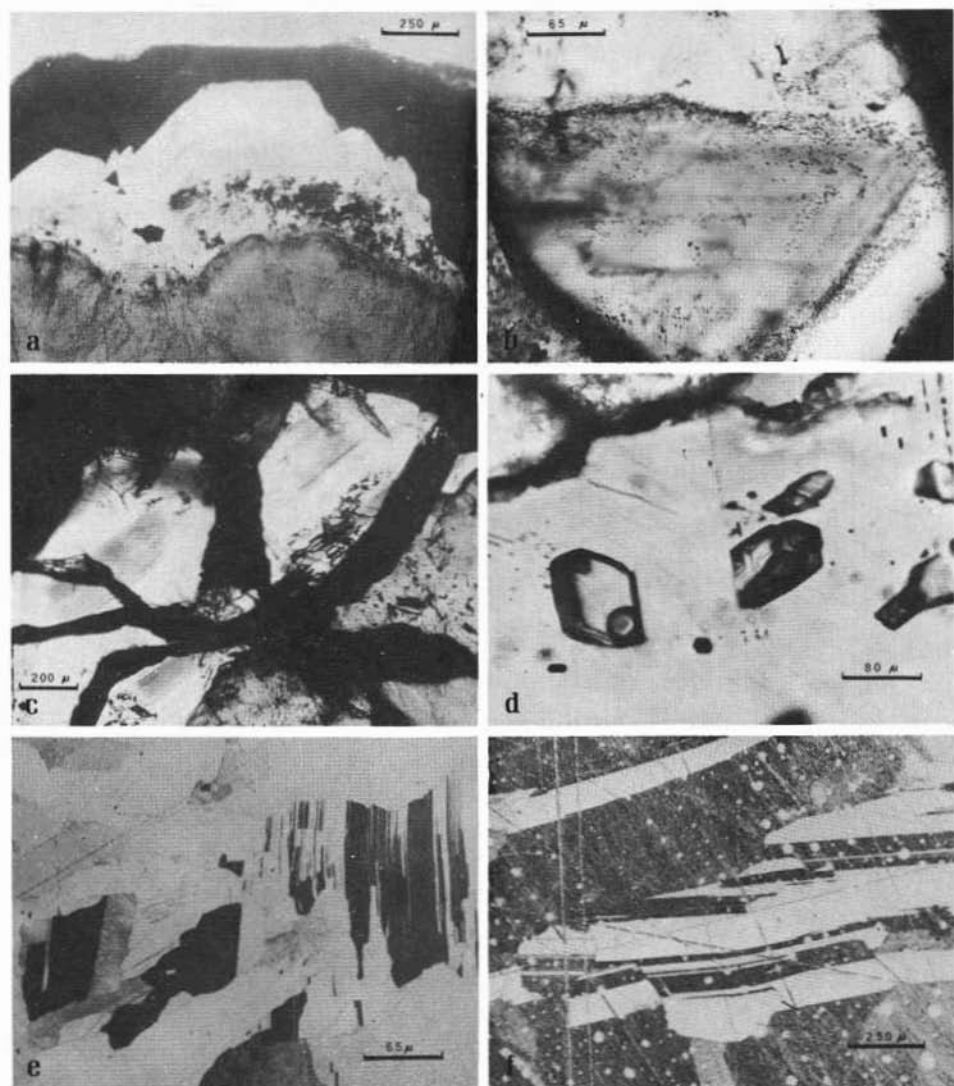


Fig. 3. — Microfotografie di campioni di sfalerite di Nicciolella. - *a, b, c, d*: sezioni sottili doppiamente lucidate, luce trasmessa, nicol // . *e, f*: sezioni lucide attaccate con HI 57 %, luce riflessa, nicol // . *a*) N-37: sfalerite chiara, tendente a sviluppare contorni cristallografici, sovrapposta a sfalerite più scura, la quale sembra aver subito fenomeni di corrosione idrotermale (« hydrothermal leaching »). La sfalerite scura è particolarmente ricca di inclusioni fluide per lo più secondarie, riconducibili al fluido responsabile della sua parziale dissoluzione. Le macchie scure localizzate entro la sfalerite chiara rappresentano probabilmente inclusioni fluide, intrappolate nel corso della crescita della sfalerite, e apertesi durante la preparazione del campione. *b*) N-36: situazione simile alla precedente; le inclusioni fluide secondarie nella sfalerite scura sembrano orientate secondo piani di sfaldatura. *c*) N-36: situazione simile alle precedenti. Si notino le bande più scure entro la sfalerite chiara. *d*) N-8aII: inclusioni fluide nella sfalerite. Le inclusioni più grandi, delimitate parzialmente da superfici parallele a direzioni cristallografiche, sono verosimilmente primarie. Si notano anche serie di inclusioni molto più piccole (leggermente sfuocate, in quanto localizzate in piani diversi del cristallo), allineate secondo direzioni cristallografiche e con ogni probabilità secondarie. L'inclusione al centro della foto, probabilmente primaria, è delimitata a sin. da un piano che sembra coincidere con la direzione di allineamento

TABELLA 2

Contenuto medio (% peso; $\pm \sigma$) di Mn, Cd, Cu, nelle sfaleriti di Niccioleta, Gavorrano, Boccheggiano, Campiano

	Mn	Cd	Cu
NICCIOLETA (A, B, C)	0,17 \pm 0,06	0,11 \pm 0,09	0,12 \pm 0,10
GAVORRANO	0,27 \pm 0,12	0,26 \pm 0,10	0,16 \pm 0,13
BOCCHEGGIANO	0,11 \pm 0,04	0,22 \pm 0,03	0,09 \pm 0,06
CAMPIANO	0,20 \pm 0,05	0,26 \pm 0,08	0,09 \pm 0,05

TABELLA 3

Temperature isotopiche, temperature di omogeneizzazione di inclusioni fluide e contenuto in FeS di sfaleriti di Niccioleta, Gavorrano e Boccheggiano

	T °C	% moli FeS
NICCIOLETA (A)		
N-5c	180 \pm 30 ^{a)}	
N-10a	394 \pm 20 ^{a)}	1,1 + 1,5
N-8aII	225 \pm 1 + 270,0 \pm 0,5 ^{c)}	6,0 + 8,4
NA-2	240 \pm 2 + 250 \pm 2 ^{c)}	4,2 + 6,4
GAVORRANO		
G-33B	366 \pm 20 ^{a)}	2,1 + 5,2
G-33D	279 \pm 20 ^{a)}	4,0 + 6,0
BOCCHEGGIANO		
B-1a	272 \pm 40 ^{b)}	
B-2a	238 \pm 40 ^{b)}	5,2 + 5,6
B-3a	289 \pm 40 ^{b)}	1,1 + 7,5

a) Temperatura isotopica calcolata sulla coppia sfalerite-galena. b) Temperatura isotopica calcolata sulla coppia pirite-sfalerite. c) Temperatura di omogeneizzazione di inclusioni fluide nella sfalerite. Le temperature isotopiche sono riprese da CORTECCI et al. (1980).

più scura e ad una più chiara successiva alla prima. La separazione tra le due generazioni è netta, e può essere messa in relazione ad un'interruzione nel processo di cristallizzazione della sfalerite, probabilmente con parziale dissoluzione della prima generazione. Una fitta corona di inclusioni fluide mette in evidenza questa super-

di inclusioni fluide secondarie (in alto al centro). Si potrebbero quindi sospettare quanto meno fenomeni di «refilling» dell'inclusione da parte del fluido secondario. Ad ogni modo, la temperatura di omogeneizzazione e la salinità dell'inclusione sono del tutto simili a quelle di altre inclusioni primarie. e) N-36: geminati di crescita che hanno subito fenomeni di deformazione e «annealing». f) N-5b: geminati di crescita deformati plasticamente e rigidamente.

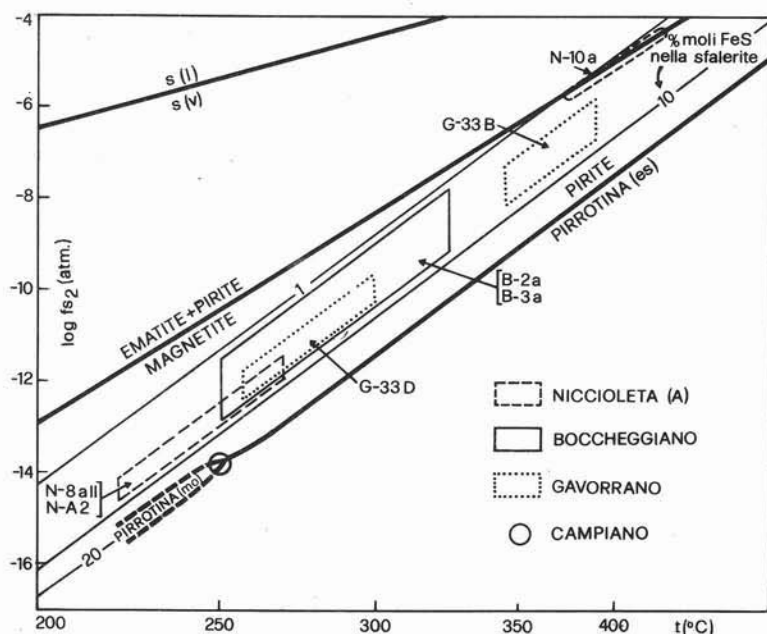


Fig. 4. — Diagramma $\log f_{S_2}/T$ a bassa pressione, in cui sono delimitati i campi di stabilità della sfalerite: N-8aII, N-10a e NA-2 di Niccioleta A; G-33B e G-33D di Gavorrano; B-2a e B-3a di Boccheggiano; C-3a di Campiano (vedi testo).

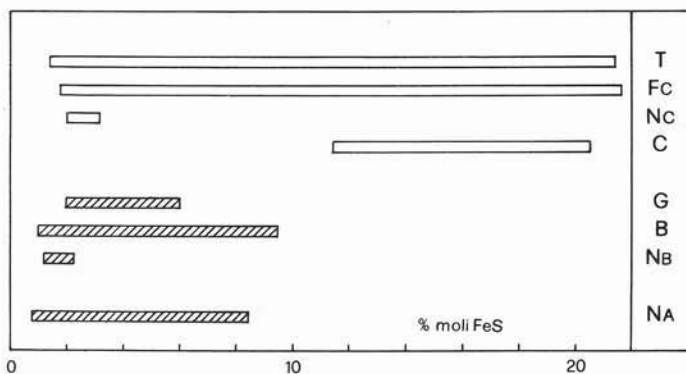


Fig. 5. — Rappresentazione schematica del contenuto in FeS (% moli) della sfalerite dei giacimenti a pirite (tratteggio) e a solfuri di Cu-Pb-Zn \pm pirite (bianco) della Toscana meridionale. - N_A = Niccioleta A; N_B = Niccioleta B; B = Boccheggiano; G = Gavorrano; C = Campiano; N_C = Niccioleta C; FC = Fenice Capanne (CORSINI et al., 1975); T = Valle del Temperino (CORSINI & TANELLI, 1974; GREGORIO et al., 1977).

fie di discontinuità (fig. 3a, b, c). Non sono sinora disponibili analisi eseguite direttamente sulle diverse zone cromatiche della sfalerite; è noto peraltro che la colorazione di questa dipende in generale (ma non esclusivamente: ROEDDER & DWORNIK, 1968; ROEDDER, 1977) dal suo contenuto in Fe. In questo contesto, appare plausibile associare la distribuzione zonale di Fe osservata nel campione N-37 con

la zonaltà cromatica riscontrata nello stesso campione (fig. 3a). L'attacco di struttura, infine, mette in evidenza nella sfalerite una tessitura granulare, con geminazioni polisintetiche interpretabili come geminati di crescita, interessati da fenomeni di deformazione sia plastica (formazione di « slip lines », ulteriore geminazione a carico dei geminati di crescita e loro curvatura) che rigida (frattura e dislocazione dei geminati di crescita), in parte obliterati da incipiente « annealing » (fig. 3e, f).

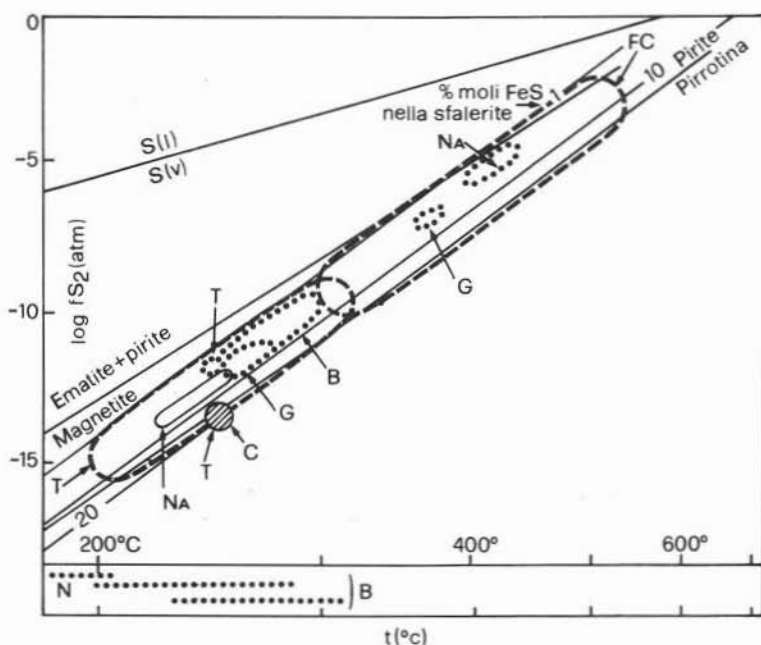


Fig. 6. — Diagramma $\log f_{S_2}/T$ a bassa pressione in cui sono schematicamente delimitati i valori di f_{S_2} e/o T dell'ambiente di formazione della sfalerite dei giacimenti a Cu-Pb-Zn della Valle del Temperino (CORSINI & TANELLI, 1974; GREGORIO et al., 1977) e Fenice Capanne (CORSINI et al., 1975), del giacimento a pirite-Cu-Pb-Zn di Campiano e dei giacimenti a pirite di Niccioleta, Gavorrano e Boccheggiano. - FC = Fenice Capanne; T = Valle del Temperino; C = Campiano; NA = Niccioleta A; G = Gavorrano; B = Boccheggiano. A tratteggio: limiti massimi del campo di stabilità determinati in base all'associazione mineralogica. A punto: campi di stabilità f_{S_2}/T o T in cui le informazioni termometriche derivano da indagini isotopiche. A tratto continuo: campi di stabilità in cui le informazioni termometriche derivano dallo studio delle inclusioni fluide. Il circolo tratteggiato individua il campo di stabilità dei campioni in cui compare l'associazione sfalerite + pirite + pirrotina esagonale e monoclinica.

Secondo CLARK & KELLY (1973), il campo di comportamento rigido della sfalerite in funzione di P e T è delimitato da valori massimi di $P \sim 0,5$ Kb e $T \sim 300^\circ$ C.

In tabella 2 sono riportati i contenuti medi di Mn, Cd e Cu delle sfaleriti studiate. I valori ottenuti sono del tutto simili a quelli determinati per la Valle del Temperino da CORSINI & TANELLI (1974), e per Fenice Capanne da CORSINI et al. (1975).

In tabella 3 sono riportati i valori delle temperature di omogeneizzazione di alcune inclusioni fluide, apparentemente primarie, presenti nella sfalerite dei cam-

pioni N-8aII (quattro inclusioni) e NA-2 (sette inclusioni) di Niccioleta A (fig. 3d). I valori ottenuti (non corretti per la pressione) sono compresi tra $225 \pm 1^\circ \text{C}$ e $270,0 \pm 0,5^\circ \text{C}$ per N-8aII, e tra $240 \pm 2^\circ \text{C}$ e $250 \pm 2^\circ \text{C}$ per NA-2. Poichè la pressione nell'ambiente di formazione non superò con ogni probabilità le poche centinaia di bar (TANELLI, 1977), le correzioni per la pressione sono di limitata entità. Nella stessa tabella 3 sono riportati i valori più significativi delle temperature isotopiche determinate da CORTECCI et al. (1980) in campioni di Niccioleta A, Gavorrano e Boccheggiano.

In fig. 4 abbiamo delimitato, in un diagramma $\log f_{S_2}/T$ i campi massimi di stabilità per quei campioni di sfalerite per i quali disponiamo sia di informazioni termometriche sia dei valori del contenuto in FeS. Tali campioni sono: N-8aII e NA-2 di Niccioleta A, di cui disponiamo delle temperature di omogeneizzazione di inclusioni fluide; N-10a di Niccioleta A, G-33B e G-33D di Gavorrano, per i quali si hanno le temperature isotopiche per la coppia sfalerite-galena; B-2a e B-3a di Boccheggiano, di cui conosciamo le temperature isotopiche per la coppia pirite-sfalerite; C-3a di Campiano, il cui campo di stabilità è stato stimato in base alle relazioni di fase del sistema Fe-Zn-S precedentemente discusse. I valori di f_{S_2} corrispondenti al contenuto in FeS nella sfalerite alle varie temperature sono stati calcolati sulla base delle espressioni e dei dati termochimici di BARTON & SKINNER (1967) e SCOTT (1974). Il campo di stabilità della pirrotina monoclina è stato delimitato schematicamente sulla base del diagramma di fase Fe-Zn-S di SCOTT & KISSIN (1973). Le curve di solforazione pirrotina esagonale-pirite e magnetite-ematite + pirite infine, sono state riprese rispettivamente da BARTON & TOULMIN (1966) e BARTON & SKINNER (1967).

Conclusioni

Integrando i dati emersi nel corso di questo lavoro con quelli a suo tempo acquisiti per i giacimenti a Cu-Pb-Zn della Valle del Temperino presso Campiglia Marittima (CORSINI & TANELLI, 1974; GREGORIO et al., 1977; CORSINI et al., 1980) e di Fenice Capanne presso Massa Marittima (CORSINI et al., 1975), possiamo evidenziare i seguenti punti:

- a) il contenuto in FeS delle sfaleriti dei giacimenti a pirite (Niccioleta A e B, Boccheggiano e Gavorrano), a pirite e Cu-Pb-Zn (Campiano) e a Cu-Pb-Zn (Niccioleta C, Fenice Capanne, Valle del Temperino) risulta compreso approssimativamente tra 1 e 21 %moli. Nei giacimenti a pirite, tuttavia, i valori risultano ristretti entro l'intervallo 1-10 %moli (fig. 5);
- b) il contenuto in FeS nella sfalerite e la sua associazione con solfuri di Fe appaiono in accordo con quanto noto per le relazioni di fase nel sistema Fe-Zn-S a basse pressioni. In particolare, il contenuto in Fe della sfalerite, in accordo con l'associazione mineralogica, indica per i giacimenti a pirite un campo di stabilità della sfalerite tale che la pirite è sempre la fase stabile del sistema Fe-S, mentre per

i giacimenti a Cu-Pb-Zn si osserva un più ampio intervallo di condizioni chimico-fisiche, per le quali sia la pirite che l'associazione pirite + pirrotina possono essere stabili;

- c) in generale in tutti i giacimenti la sfalerite appare caratterizzata da una irregolare distribuzione di Fe, sia alla scala del singolo campione che del giacimento, indizio di fluttuazioni dei parametri chimico-fisici nell'ambiente di formazione. Solo in alcune sezioni di Niccioleta A e Boccheggiano sono state osservate distribuzioni zonali di Fe aventi una certa regolarità;
- d) le temperature determinate per le sfaleriti mediante lo studio delle inclusioni fluide, degli isotopi dello zolfo e delle relazioni di fase nel sistema Fe-Zn-S risultano comprese tra circa 200° e 400° C (fig. 6).

Ringraziamenti. — Un vivo ringraziamento alle Società RIMIN S.p.A. e SOLMINE S.p.A. per la collaborazione e l'assistenza durante la preparazione e lo svolgimento del lavoro di campagna.

BIBLIOGRAFIA

- ARISI ROTA F. & VIGHI L. (1971) - *Le mineralizzazioni a pirite e a solfuri misti*. In: *La Toscana Meridionale*. Rend. Soc. It. Miner. Petr., 27, 370-420.
- BAGNOLI G., GIANELLI G., PUXEDDU M., RAU A., SQUARCI P., TONGIORGI M. (1978) - *The Tuscan Palaeozoic: a critical review*. In: M. TONGIORGI ed., *Report on the Tuscan Palaeozoic Basement*, rapporto interno C.N.R., Pisa.
- BARBERI F., INNOCENTI F., RICCI C.A. (1971) - *Il Magmatismo*. In: *La Toscana Meridionale*, Rend. Soc. It. Mineral. Petrol., 27, 169-210.
- BARTON P.B. jr. & SKINNER B.J. (1967) - *Sulfide mineral stabilities*. In: H.L. BARNES ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Holt-Rinehart-Winston, New York, 236-333.
- BARTON P.B. jr. & TOULMIN P. III (1966) - *Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system*. Econ. Geol., 61, 815-849.
- BURTET FABRIS B. & OMENETTO P. (1971) - *Osservazioni sul giacimento floniano a solfuri di Zn, Pb e Cu di Fenice Capanne presso Massa Marittima, Toscana*. Rend. Soc. It. Mineral. Petrol., 27, 393-435.
- CLARK B.R. & KELLY W.C. (1973) - *Sulfide deformation studies: I. Experimental deformation of pyrrhotite and sphalerite to 2,000 bars and 500° C*. Econ. Geol., 68, 332-352.
- COCOZZA T., COSTANTINI A., LAZZAROTTO A., SANDRELLI F. (1978) - *Continental Permian in Southern Tuscany*. In: M. TONGIORGI ed., *Report on the Tuscan Palaeozoic Basement*, Rapp. interno C.N.R., Pisa.
- CORSINI F. & TANELLI G. (1974) - *Analisi alla microsonda elettronica delle blende del giacimento della Valle del Temperino*. Rend. Soc. It. Miner. Petr., 30, 202-221.
- 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. It. Mineral. Petrol., 31, 351-364.
- CORSINI F., CORTECCI G., LEONE G., TANELLI G. (1980) - *Sulfur isotope study of the skarn-Cu-Pb-Zn sulfide deposit of Valle del Temperino, Campiglia Marittima, Tuscany, Italy*. Econ. Geol., 75, 83-96.
- CORTECCI G., LATTANZI P., LEONE G., POCHINI A., TANELLI G. (1980) - *Gli isotopi dello zolfo dei giacimenti a pirite di Niccioleta, Gavorrano, Boccheggiano e Ritorto (Toscana Meridionale)*. Rend. Soc. It. Miner. Petr., 36 (in stampa).

- DALLEGNO A., GIANELLI G., LATTANZI P., TANELLI G. (1979) - *Pyrite deposits of the Gavorrano area (Grosseto)*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., (A) 86, 127-165.
- DILL H. (1979) - *Lagerstättenkundliche Untersuchungen zur Entstehung der Pyrit-führenden Blei-Kupfer-Zink Lagerstätte Accesa (SW Toskana)*. Miner. Dep., 14, 57-80.
- DUNCUMB P. & JONES E. M. (1969) - *Electron microprobe analysis: an easy-to-use computer program for correcting quantitative data*. Tube investment tech. rep. 260.
- GARAVELLI C. (1962) - *Contenuto in ferro e temperatura di formazione di blende italiane*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., (A) 69, 52-96.
- GIANELLI G. & PUXEDDU M. (1979) - *Some observations on the genesis of ore deposits and associated evaporites in Southern Tuscany*. Mem. Soc. Geol. It., 19, 705-711.
- GREGORIO F., LATTANZI P., TANELLI G. (1977) - *A contribution to the genetic knowledge of the skarn-sulfides deposits of Valle del Temperino (Campiglia Marittima, Toscana): sphalerite, pyrite and pyrrotite assemblage*. Rend. Soc. It. Miner. Petr., 33, 125-134.
- JENKS W. F. (1975) - *Origin of some massive pyritic ore deposits of Western Europe*. Econ. Geol., 70, 488-498.
- LOTTI B. (1910) - *Geologia della Toscana*. Mem. Descr. Carta Geol. d'It., 13.
- LUSK J. & FORD C. E. (1978) - *Experimental extension of the sphalerite geobarometer to 10 Kbar*. Am. Mineral., 63, 516-519.
- MARINELLI G. (1961) - *L'intrusione terziaria di Gavorrano*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., (A) 68, 117-194.
- MARINELLI G. (1976) - *Géothermie et théories métallogénétiques*. Ann. Mines Belg., 12, 1067-1074.
- ROEDDER E. (1977) - *Changes in ore fluid with time, from fluid inclusion studies at Creede, Colorado*. In: *Problems of ore deposition, IV Symposium of IAGOD, Varna 1974*, 179-185.
- ROEDDER E. & DWORNIK E. J. (1968) - *Sphalerite color banding: lack of correlation with iron content, Pine Point, NW Territories, Canada*. Am. Mineral., 53, 1523-1529.
- SCOTT S. D. (1974) - *The Fe-S system, and the Fe-Zn-S system*. In: P. H. RIBBE ed., *Sulfide mineralogy*. Mineral. Soc. Am. Short Course, 2, CS 21-CS 57.
- SCOTT S. D. (1976) - *Applications of the sphalerite geobarometer to regionally metamorphosed terrains*. Am. Mineral., 61, 661-670.
- SCOTT S. D. & KISSIN S. A. (1973) - *Sphalerite composition in the Fe-Zn-S system below 300° C*. Econ. Geol., 68, 475-479.
- STANTON R. L. (1972) - *Ore petrology*. McGraw-Hill, New York, 713 pp.
- TANELLI G. (1970) - *Ricerche sui minerali del gruppo dell'enargite*. Per. Mineral., 39, 561-583.
- TANELLI G. (1977) - *I giacimenti a skarn della Toscana*. Rend. Soc. It. Miner. Petr., 33, 865-893.
- TANELLI G. (1978) - *Non-porphyry skarn deposits of Tuscany (Italy)*. Geol. Soc. Am. Abstr. Progr., 10, 149-150.
- TOSO P. (1912) - *Sul modo di formazione dei principali giacimenti metalliferi aventi la forma di irregolari ammassi o di strati coltivati in Toscana e in altre regioni d'Italia*. Boll. R. Com. Geol. d'It., 43, 168-178.
- VIGHI L. (1971) - *Il nuovo giacimento a pirite e solfuri misti di Campiano presso Boccheggiano nella Maremma Toscana*. Boll. Ass. Min. Subalp., 8, 117-138.