

FRANCO CONTICINI*, SILVIO MENCHETTI*,
CESARE SABELLI**, RENZA TROSTI-FERRONI*

MINERALI DI ALTERAZIONE DEI GIACIMENTI A SOLFURI MISTI DI CAMPIGLIA MARITTIMA (TOSCANA)

RIASSUNTO. — I minerali di alterazione sono presenti a Campiglia M.ma in quantità modeste rispetto ai minerali primari. Il loro studio ha consentito una caratterizzazione dell'ambiente geochimico nel quale si sono formate le paragenesi osservate ed il riconoscimento di caratteristiche distribuzioni zonali: in particolare una zonazione verticale funzione essenzialmente della disponibilità di O_2 ed una orizzontale controllata dal pH e dalle concentrazioni delle specie solfatiche e carbonatiche.

Nei livelli più profondi è presente un'associazione rame nativo-calcosina che è tipica dell'« ambiente profondo » caratterizzato da condizioni francamente riducenti.

I livelli intermedi sono caratterizzati invece da condizioni ossidanti espresse da paragenesi a solfati prevalenti. La loro distribuzione (orizzontale) appare controllata essenzialmente dal pH e denota condizioni di acidità crescente procedendo dai calcari entro il corpo minerario (successione malachite-brochantite-antlerite-calcanthite).

Nelle zone più superficiali sono presenti carbonati (malachite, azzurrite) e silicati (chrysocolla, hemimorphite) che sono stabili in condizioni ossidanti con pH prossimo alla neutralità e generalmente caratteristici delle aree ossigenate più periferiche dei corpi minerari.

La paragenesi rame-cuprite-malachite ritrovata in alcune « ripiene » di età etrusca e romana appare caratteristica di condizioni « di transizione » tra un iniziale micro-ambiente riducente (probabilmente legato ad una locale tavola d'acqua sospesa) nel quale si è formato il rame nativo e le attuali condizioni ossidanti che lo destabilizzano con la conseguente formazione di cuprite e malachite.

Particolari ricerche sono state condotte su un solfato idrato di Cu e Mn le cui caratteristiche appaiono diverse da quelle degli altri solfati sinora noti.

ABSTRACT. — At Campiglia Marittima alteration minerals are found in small amounts with respect to primary minerals. Their study allowed the characterization of the geochemical environment where the observed parageneses took place as well as the recognizing of specific zonal distributions: namely a vertical zoning which is essentially a function of O_2 availability plus a horizontal one controlled by pH and by sulfate and carbonate concentrations.

In the lowermost levels a native copper-chalcocite association is found; it is typical of the « deep environment » characterized by clearly reducing conditions.

The intermediate levels instead show oxidizing conditions demonstrated by the prevailing sulfates. Their (horizontal) distribution results to be controlled mainly by pH and is an index of increasing acidity conditions from limestones towards the mineralized body (malachite-brochantite-antlerite-chalcanthite series).

In the uppermost areas carbonates (malachite, azurite) and silicates (chrysocolla, hemi-

* Istituto di Mineralogia dell'Università, via La Pira 4, Firenze. ** Centro di Studio per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti.

morphite) are present; they are stable in oxidizing conditions with pH close to neutral, and generally characteristic of the peripheral oxygenated areas of the ore bodies.

The copper-cuprite-malachite paragenesis found in some fillings of etruscan and roman age appears to be typical of transition conditions between a former reducing micro-environment (likely to be related to a limited water table) and the present oxidizing conditions. The reducing conditions allowed formation of native copper, while oxidation produces cuprite and malachite.

Particular research was undertaken on a Cu-Mn hydrated sulfate which appears to be different from any known sulfate.

Introduzione

Molti autori si sono occupati dei problemi geologici e giacimentologici del campigliese: ricordiamo in particolare l'ampio e dettagliato studio geologico condotto da GIANNINI (1955) al quale rimandiamo per l'estesa bibliografia precedente e gli studi giacimentologici di BERTOLANI (1958), BARTHOLOMÉ ed EVRARD (1970), GREGORIO et al. (1977). Sporadiche segnalazioni di alcuni minerali secondari identificati nella zona sono dovute principalmente ad autori della prima metà del Novecento: si possono ad es. ricordare l'auricalcite (D'ACHIARDI, 1897), la crisocola (MANASSE, 1905), l'adamina di Monte Valerio (ALOISI, 1907), la scorodite e l'anglesite di Monte Valerio (BERTOLANI, 1948). Manca tuttavia a tutt'oggi uno studio organico dei minerali secondari della zona.

Scopo del presente lavoro è quello di portare un contributo alla conoscenza di questi minerali, delle loro paragenesi e distribuzioni. È stata inoltre ricercata una caratterizzazione dell'ambiente geochimico nel quale tali minerali si sono formati.

È anche possibile evidenziare l'interesse di uno studio di questo tipo dal punto di vista della mineralogia sistematica per la presenza fra i prodotti di alterazione di antlerite, serpierite e siderotilo che, a quanto ci risulta non sono mai stati segnalati in Toscana ed inoltre di un solfato idrato di Cu e Mn le cui caratteristiche sembrano diverse da quelle degli altri solfati finora noti.

Inquadramento geologico e giacimentologico

L'assetto strutturale dell'area di Campiglia Marittima è caratterizzato da un horst calcareo limitato da due faglie normali aventi rispettivamente direzione N-S e NO-SE (fig. 1). Tale horst è attraversato da faglie ENE-OSO lungo le quali si sviluppano le vallate principali.

Le formazioni « miogeosinclinaliche » di tipo toscano presenti in affioramento sono costituite da calcari liassici (formazione del Calcare Massiccio e complesso dei Calcari Stratificati), da formazioni prevalentemente marnose di età compresa fra il Dogger e l'Eocene (Marne a Posidonia e Scisti Policromi) e dal flysch oligocenico, Macigno (GIANNINI, 1955; BORTOLOTTI et al., 1970).

Le sequenze alloctone di « eugeosinclinale » (principalmente marne, argille e flysch calcareo di età compresa fra il Cretaceo e l'Eocene) appartenenti al complesso

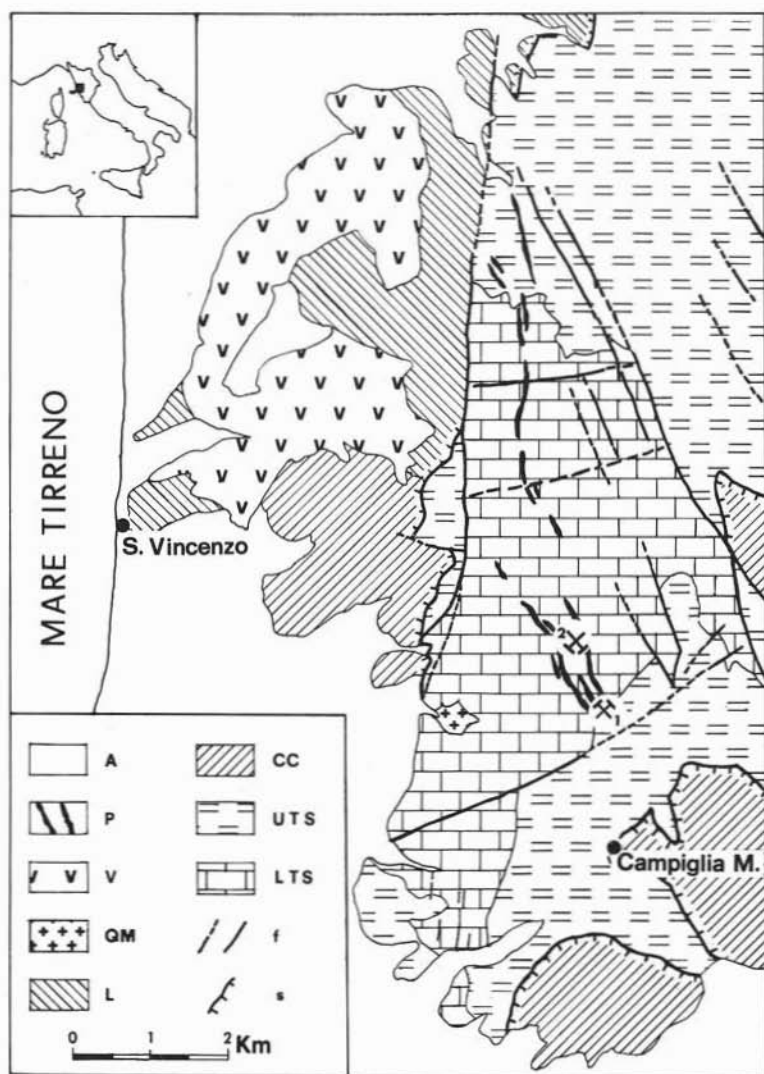


Fig. 1. — Schizzo geologico dell'area di Campiglia M.ma. - A: Quaternario; P: Porfidi; V: Vulcaniti quarzolatitiche; QM: intrusione quarzomonzonitica; L: Liguridi (formazioni dell'Antola e Argilloscisti a Palombini); CC: Complesso di Canetolo; UTS: Serie toscana, parte superiore (Marne a Posidonia, Scisti Policromi e Macigno); LTS: Serie toscana, parte inferiore (Calcare Massiccio e Calcari Stratificati); f: faglie; s: sovraccorrimenti tettonici. Secondo GIANNINI (1955).

di Canetolo ed ai supergruppi della Val di Vara e della Val di Trebbia, sono sovrascorse in età oligo-miocenica sulle formazioni di tipo toscano e sono adesso particolarmente ben sviluppate nelle aree che circondano l'horst (GIANNINI, 1955; ABBATE e SAGRI, 1970).

In età pliocenica la zona è stata interessata da alcuni episodi del magmatismo acido appenninico di origine anatettica e cioè:

- 1) intrusione di un corpo quarzomonzonitico (5,7 M.A.) affiorante nella zona di Botro ai Marmi che ha prodotto un metamorfismo di contatto di basso grado sui calcari incassanti;
- 2) messa in posto nell'horst calcareo di una serie di dicchi di porfidi monzonitici femici e quarzo-monzonitici aventi direzione N-S e NO-SE;
- 3) effusione di vulcaniti quarzolatitiche (4,7 M.A.) interessanti un'area di circa 10 km² a NE di S. Vincenzo (BARBERI et al., 1967; BORSI et al., 1967).

Le mineralizzazioni del Campigliese vengono tradizionalmente divise in tre gruppi ciascuno dei quali è caratterizzato da paragenesi e diffusione topografica distinte (STELLA, 1955; BERTOLANI, 1958):

- 1) a cassiterite e limonite prevalenti di Monte Valerio;
- 2) a solfuri misti di Valle del Temperino-Valle de' Lanzi;
- 3) ad ossidi ed idrossidi di Fe di Monte Spinosa, Monte Rombolo, S. Antonio, S. Carlo.

I soli depositi che attualmente rivestono una certa importanza economica e sono oggetto di coltivazione sono quelli a solfuri misti. Essi sono strettamente associati al porfido monzonitico femico; secondo BARTHOLOMÉ e EVRARD (1970) e CORSINI e TANELLI (1974) procedendo dal porfido verso l'esterno si osserva: una zona a magnetite (potente 0-1 m) presente solo in profondità, una zona ilvaica (potente 5-10 m) ed una zona pirossenica (potente fino a 30 m) in contatto con i marmi e costituita da termini prevalentemente a ferro della serie hedenbergite-johannsenite.

La calcopirite e piccole quantità di pirrotina sono principalmente concentrate nella parte interna della zona ilvaica; la sfalerite e la galena prevalgono nella zona a pirosseni mentre la pirite è diffusa in ambedue le zone. Altri minerali di ganga, oltre ad ilvaite e pirosseno, sono: il quarzo, la fluorite, l'andradite e l'epidoto.

Bande epidotiche (BERTOLANI, 1958) sono sviluppate laddove gli skarn sono venuti in contatto con il porfido granitico alcalino-potassico originato per metasomatismo potassico di un porfido quarzomonzonitico.

Distribuzione dei minerali di alterazione

Campioni di minerali secondari sono stati raccolti in superficie ed in galleria nelle mineralizzazioni a solfuri misti attualmente accessibili. Sono stati in particolare esplorati affioramenti, discariche e gallerie compresi tra i pozzi Earle e Gowet nella Valle del Temperino ed i lavori minerari ormai abbandonati della «grotta della johannsenite» e della «cava del piombo» nella Valle de' Lanzi.

L'identificazione mineralogica è stata normalmente condotta tramite diffrattometria X su polveri eventualmente integrata da analisi per fluorescenza di raggi X. Solo in un caso si è dovuti ricorrere ad indagini più approfondite.

Vediamo adesso in dettaglio la distribuzione dei minerali secondari nelle varie località studiate.

Valle de' Lanzi

La galleria detta «grotta della johannsenite» (fig. 2) attraversa calcari metamorfosati, uno skarn johannsenitico mineralizzato prevalentemente a blenda, galena, pirite ed una epidosite con clorite contenente limitate quantità di pirite. Minerali di alterazione si sono sviluppati in corrispondenza di ciascuno dei tre tipi litologici sopra ricordati. In una bancata limonitica potente circa 1 m compresa nei calcari e costituita da goethite e da altri ossidi ed idrossidi di Fe amorfi sono presenti, presso dei livelli nettamente manganesiferi (riconoscibili per il colore nero), scarse e sottili incrostazioni di malachite.

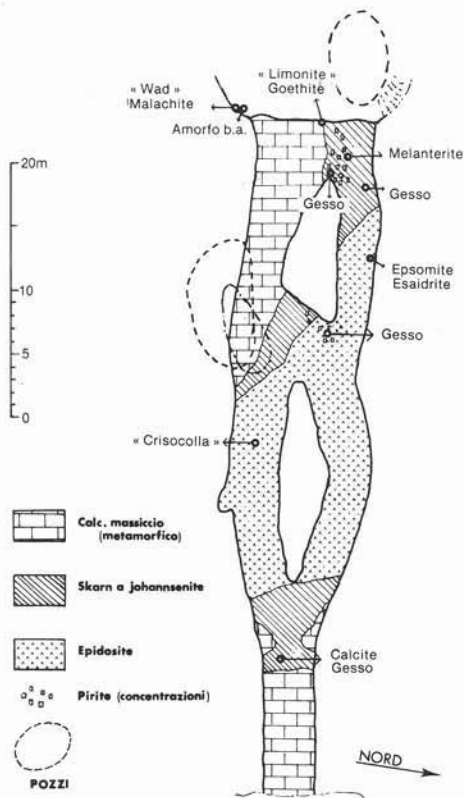


Fig. 2. — Distribuzione dei tipi litologici e dei minerali secondari nella galleria detta «Grotta della johannsenite» (Valle de' Lanzi). I circoletti indicano le località di campionamento.

notevole vicinanza (2-3 m) dell'ambiente esterno cui è proprio un grado di umidità minore di quello tipico di galleria con acque percolanti. Segnaliamo infine la presenza, tra i detriti posti in corrispondenza della epidosite, di hexaidrite ed epsomite in delicate e fragili incrostazioni bianche costituite dall'aggregazione parallela di singoli individui aciculari.

Il solo prodotto secondario campionato alla cava del piombo è stato il gesso. In passato tuttavia, quando maggiore era l'accessibilità alle gallerie ed ancora non

Altri minerali presenti sono la calcite ed il gesso; incrostazioni di calcite si trovano soltanto sui calcari o a brevissima distanza da questi, mentre il gesso, in aggregati arborescenti di cristallini millimetrici di aspetto sporco per la presenza di ossidi di ferro e di un termine della serie jarosite-natrojarosite, è ampiamente diffuso in tutta la galleria e particolarmente abbondante in corrispondenza delle maggiori concentrazioni di pirite. Oltre a tracce di siderite e smithsonite in piccole incrostazioni rinvenute su alcuni detriti, segnaliamo la presenza di: un amorfo azzurro (crisocolla s.l.) che forma piccole efflorescenze e stalattiti in via di deposizione sulla volta della galleria da parte delle acque percolanti; piccole quantità di melanterite sviluppatesi sullo skarn mineralizzato a pirite e mostranti superficialmente un colore biancastro per parziale disidratazione con conseguente trasformazione in siderotilo.

La disidratazione appare possibile per la

completa l'asportazione della mineralizzazione a galena, è stata segnalata fra l'altro (BERTOLANI, 1958) la presenza di limonite, calamina (hemimorfite) e cerussite.

Valle del Temperino

Sul calcare massiccio in affioramento, presso il contatto con il porfido monzonitico femico, sono presenti sottili incrostazioni di malachite ed hemimorfite mentre nei clasti delle circostanti discariche sono stati riconosciuti gesso, malachite, azzurrite, crisocolla ed hemimorfite.

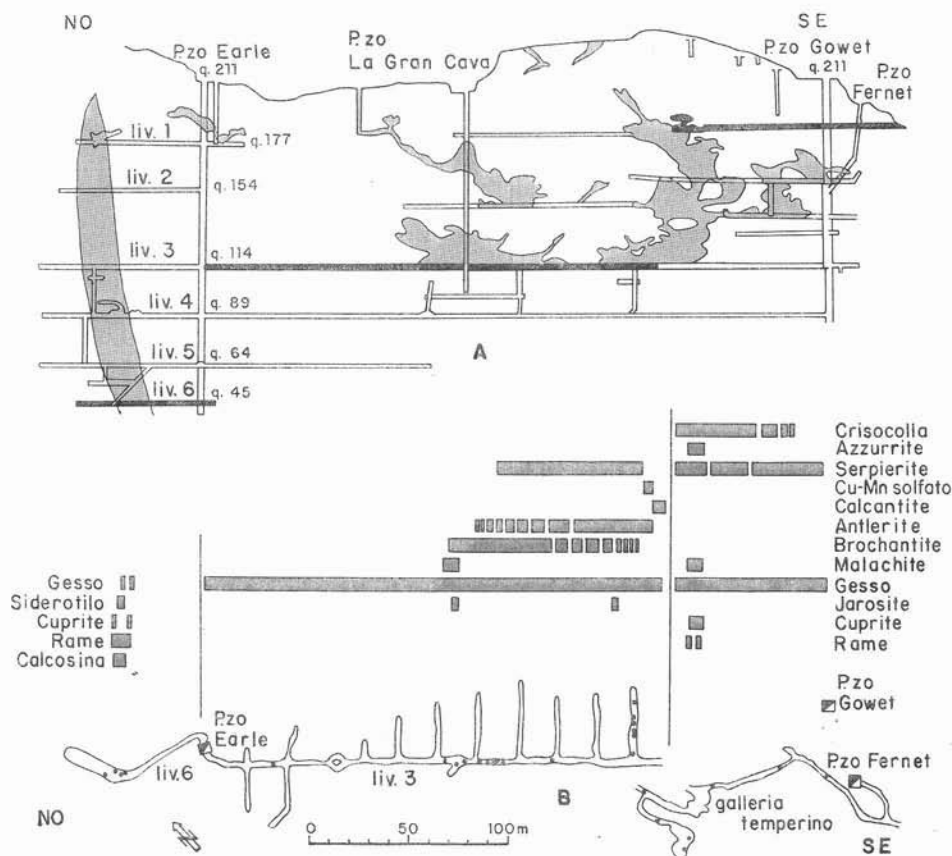


Fig. 3. — Sezione longitudinale della miniera del Temperino (A) passante per i pozzi Earle e Gowet. In retinato sono schematicamente indicati i vuoti di coltivazione, in nero i livelli campionati riportati anche in planimetria (B) ove i punti neri rappresentano le località di campionamento. Al centro è schematizzata la distribuzione dei minerali secondari.

I dati più interessanti sulla distribuzione dei minerali di alterazione nel giacimento sono comunque emersi dal campionamento eseguito nel sottosuolo nell'area compresa tra il pozzo Earle ed il Gowet: sono stati esplorati tre livelli scelti in modo da essere rappresentativi delle parti più profonde (livello 6 Earle), inter-

medie (livello 3 Earle) e più vicine alla superficie (livello 1 Gowet) delle mineralizzazioni.

Una planimetria dei livelli campionati (riportati in nero) e dei punti di campionamento, è data in fig. 3 unitamente ad una sezione passante per i pozzi Earle e Gowet; in retinato sono indicati i vuoti di coltivazione che ovviamente sono in corrispondenza delle maggiori concentrazioni minerarie. Al centro della figura sono inoltre rappresentate le distribuzioni dei minerali di alterazione, indicando il tratto continuo la presenza e il tratteggio una quantità decrescente del minerale rappresentato.

6E - Nel livello più profondo la quantità di minerali secondari è decisamente modesta: essi si riducono in pratica al rame nativo presente con andamento quasi filoniano in corrispondenza delle fratture poste circa parallele e immediatamente al tetto di un filone di porfido monzonitico-femico. Accompagnano il rame: quarzo, talvolta calcosina, scarsissima cuprite e tracce di gesso. Segnaliamo inoltre il rinvenimento di piccole quantità di siderotilo.

3E - Maggiore è l'abbondanza e varietà dei prodotti secondari ritrovati al terzo livello.

Abbiamo esaminato la galleria ultimata nel 1904 (Riv. DEL SERV. MIN., 1905) che dal pozzo Earle procede verso il pozzo Gowet attraversando ammassi di solfuri a calcopirite, pirite, blenda, galena, pirrotina, ecc.. Il gesso è anche qui il minerale più diffuso.

Dal punto nel quale la galleria lascia i marmi addentrandosi nello skarn, fanno la loro comparsa i sali ossigenati di rame disposti, all'allontanarsi del contatto con i calcari, nell'ordine: malachite, brochantite, antlerite, calcantite. Altri solfati sono la serpierite, ampiamente diffusa entro il corpo minerario, ed un solfato di Cu e Mn (vedi Appendice) riconosciuto esclusivamente in un breve tratto di una galleria laterale in corrispondenza di skarn ilvaítico. È presente inoltre, pur in modestissime quantità, la jarosite.

1G - Nella galleria più superficiale campionata ritroviamo ancora la serpierite oltre a diverse paragenesi di sali di rame; questi sono particolarmente sviluppati in corrispondenza di antiche ripiene di età storica, etrusca e romana, che sono state nuovamente incontrate ed attraversate dai lavori della fine del secolo scorso. Ritroviamo qui abbondante crisocolla verde o azzurra, incrostazioni di azzurrite, malachite e gesso ed una interessante paragenesi a rame, cuprite, malachite, calcedonio.

Ritorneremo più avanti sul significato delle paragenesi incontrate.

Paragenesi e caratteristiche ambientali

Come illustrato da GARRELS e CHRIST (1965) e da SATO (1960) un ambiente geochimico può essere espresso convenientemente in maniera quantitativa in termini di Eh, pH e concentrazioni delle specie in soluzione. Attraverso calcoli termo-

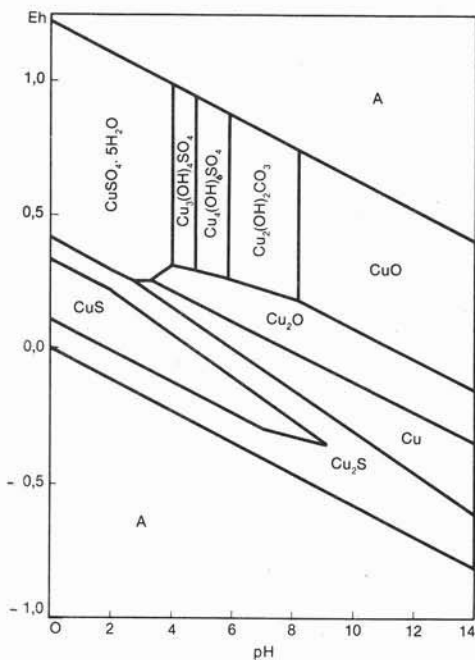


Fig. 4. — Diagramma Eh-pH dei più diffusi composti di rame per una concentrazione dei carbonati (intendendo con questo termine, qui e nel testo, la somma di tutte le specie carbonatiche) di 10^{-3} e delle specie di S di 10^{-1} a 25° C e 1 atm. Da SCHMITT (1962), ridisegnato.

dinamici è possibile la definizione dei limiti dei campi di stabilità di un certo numero di specie chimiche in funzione dei parametri sopra riportati opportunamente scelti e tra loro combinati; questi campi sono solitamente rappresentati in forma grafica in diagrammi cartesiani a due o tre dimensioni. È evidente l'utilità di questi diagrammi: essi permettono infatti da una parte, di prevedere le associazioni minerali che sono stabili in un certo tipo di condizioni ambientali, dall'altra (ed è il caso che più ci interessa) di riconoscere le caratteristiche geochimiche dell'ambiente nel quale si sono formate le paragenesi osservate in campagna. I limiti maggiori di tali metodi sono dovuti al limitato numero di variabili e di fasi rappresentabili contemporaneamente e alla accuratezza dei dati termodinamici (ΔF° , variazione standard di energia libera) sui quali i calcoli sono basati. Precedenti lavori dimostrano tuttavia che è possibile pervenire ad un buon accordo fra le previsioni ricavate

da calcoli di questo tipo e la distribuzione delle paragenesi osservate in natura (CLIFFORD, 1957; BLAIN e ANDREW, 1977).

I diagrammi utilizzati nel presente lavoro sono stati ripresi dalla letteratura, ovvero costruiti direttamente facendo uso nel calcolo dei valori del ΔF° riportati da GARRELS e CHRIST. Questi diagrammi riguardano i principali minerali secondari identificati a Campiglia e per i quali erano disponibili i necessari dati termodinamici.

In fig. 4 è riportato un diagramma (SCHMITT, 1962) che mostra i campi di stabilità dei principali composti di rame in funzione di Eh e pH per valori delle concentrazioni delle specie carbonatiche e delle specie di S prefissati a 10^{-3} e 10^{-1} rispettivamente. Le zone contrassegnate con la lettera «A» sono quelle convenzionalmente considerate al di fuori delle possibili variazioni naturali.

Un'analisi dettagliata di diagrammi di questo tipo è stata sviluppata, tra gli

altri, da GARRELS e CHRIST (1965). Fra le informazioni deducibili, quelle di maggior interesse ai fini del presente lavoro sono le seguenti:

- 1) i sali ossigenati di rame bivalente sono stabili ai maggiori valori dell'Eh;
- 2) il pH controlla l'equilibrio fra questi sali ossigenati (l'influenza delle concentrazioni dei carbonati e dei solfati su questi equilibri sarà analizzata nei diagrammi di fig. 5);
- 3) al diminuire dell'Eh divengono stabili la cuprite e, successivamente, il rame nativo; tali fasi non sono stabili in condizioni di forte acidità;
- 4) in condizioni ancora più riducenti compare il campo di stabilità della calcosina.

Sulla base di quanto appena osservato, è possibile dare un inquadramento in termini di condizioni ambientali alle paragenesi osservate.

Il maggior numero di specie e le distribuzioni zonali più significative sono state incontrate nelle gallerie della miniera del Temperino. In particolare, nei livelli 5 e 6 del pozzo Earle sono presenti rame nativo e calcosina in quantità consistenti, tali da testimoniare condizioni di formazione relativamente riducenti. Si può ipotizzare che la paragenesi Cu-Cu₂S si sia formata sotto la tavola d'acqua e che questa si sia successivamente abbassata all'attuale livello posto circa 40 m al di sotto del « tetto » del rame nativo. L'assenza di una sensibile alterazione del rame sembra testimoniare che l'abbassamento è avvenuto in tempi geologicamente recenti. Le condizioni quanto meno poco ossidanti dei livelli 5 e 6 sono tra l'altro confermate anche dalla scarsità di sali ossigenati (tracce di cuprite, siderotilo e gesso).

Paragenesi tipiche di un ambiente francamente ossidante sono invece quelle osservate al liv. 3 del pozzo Earle. Per quanto riguarda le specie secondarie, di rame in particolare, è caratteristica, oltre alla completa assenza di rame nativo, la comparsa in relativa abbondanza di solfati e carbonati.

I limiti dei campi di stabilità di queste specie compaiono nei diagrammi di fig. 5, che sono stati calcolati imponendo come costante la concentrazione del solfato (5a) o delle specie carbonatiche (5b). Dall'esame comparato dei due diagrammi è possibile, tra l'altro, evidenziare che:

- 1) al crescere della [SO₄⁼], a parità di altre condizioni, divengono stabili, nell'ordine, malachite, brochantite, antlerite e calcantite. Il controllo operato dalla [SO₄⁼] è stato tra l'altro confermato per altra via dagli studi sperimentali di sintesi mineralogica condotti da POSNJACK e TUNELL (1929);
- 2) un controllo ancora più marcato sugli equilibri tra le specie mineralogiche appena viste è operato dal pH; in particolare, per un'acidità crescente, ritroviamo la successione: malachite, brochantite, antlerite, calcantite;
- 3) i carbonati tendono ad essere stabili in condizioni relativamente più basiche rispetto a quelle proprie dei campi dei solfati. Il loro campo di stabilità si va, ovviamente, ampliando al crescere della concentrazione delle specie carbonatiche. L'azzurrite, il cui equilibrio con la malachite è condizionato dalla concentrazione carbonatica e dal pH, appare generalmente più stabile a maggiori valori della concentrazione dei carbonati.

I diagrammi appena descritti consentono una soddisfacente interpretazione della distribuzione mineralogica e delle paragenesi riconosciute al liv. 3.

Al contatto con i calcari, una grande quantità di carbonati presenti in soluzione ed un sensibile effetto tampone indotto dai calcari stessi, rendono stabile il carbonato di rame (malachite). Quanto più si procede entro lo skarn mineralizzato, tanto meno sensibile, per la distanza, è il controllo operato dai calcari sul pH; contemporaneamente, la produzione di H_2SO_4 , dovuta all'ossidazione dei solfuri — calcopirite, blenda, galena, ma soprattutto pirite (STAGER e DESJARDINS, 1978) — induce un abbassamento del pH ed un incremento della $[SO_4^{=}]$. All'addentrarsi della galleria (3E) entro il corpo mineralizzato, incontriamo così, in ottimo accordo con quanto previsto dai diagrammi di fig. 5, la successione: malachite, brochantite,

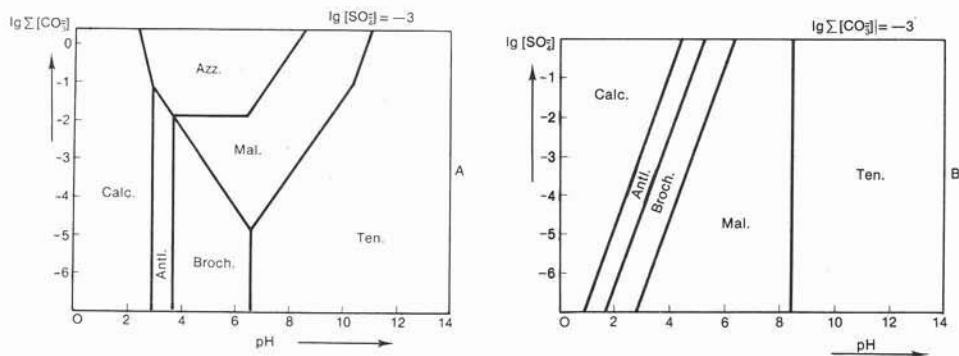


Fig. 5. — Diagrammi di stabilità di alcuni composti ossigenati di rame a 25° C e 1 atm.

anterite, calcantite. È interessante notare che, quando sono presenti due solfati contemporaneamente, è abbastanza frequente poter osservare antlerite su (dunque successiva a) brochantite e calcantite su antlerite, ma mai viceversa. Questo fatto può essere dovuto ad un mutamento nel tempo delle condizioni ambientali avvenuto nel senso di una crescente acidità e disponibilità di solfato. Il mutamento è con tutta probabilità riconducibile all'apertura dei lavori minerari che, portando, con l'aereazione, ad una maggiore disponibilità di O_2 , ha indotto una più massiccia alterazione dei solfuri, con una produzione di H_2SO_4 conseguentemente crescente nel tempo. Si è così passati, in un certo punto del giacimento, da condizioni proprie, per esempio, del campo di stabilità dell'antlerite, a condizioni più acide e con maggiore $[SO_4^{=}]$, proprie del campo di stabilità della calcantite.

Le aree più superficiali e periferiche dei depositi a solfuri (liv. 1 Gowet, affioramenti del Temperino, grotta della johannsenite) sono caratterizzate dall'assenza di solfati di Cu e dalla maggiore diffusione di carbonati (malachite, azzurrite) e silicati (crisocolla, hemimorfite). Le paragenesi osservate sono in ottimo accordo con quanto previsto dai diagrammi teorici per le aree più periferiche e marginali, ove minore è il condizionamento operato dai solfuri in alterazione, mentre ben più rilevante è l'effetto tampone e la disponibilità di carbonati, provenienti dai calcari incassanti. La diffusione di silicati amorfi, di composizione estremamente va-

ribile (crisocolle s.l.) è probabilmente favorita, oltre che dalla bassa acidità, anche dalla maggiore abbondanza e disponibilità di composti organici ed acidi umici, che sembrano assumere un ruolo importante nella formazione dei composti colloidali (PEREL'MAN, 1967). Crisocolle con composizioni fortemente variabili sono del resto caratteristiche anche in altri giacimenti (es.: Chuquicamata) di zone «low acid», marginali rispetto alle maggiori concentrazioni minerarie (BANDY, 1938; COOK, 1978).

Particolare attenzione merita l'interessante paragenesi a rame-cuprite-malachite, propria delle ripiene etrusco-romane attraversate dal liv. 1 del pozzo Gowet. Sulla base di quanto noto dal diagramma Eh-pH di fig. 4 e dalla tessitura, mostrante la cuprite pseudomorfa sul rame nativo e superficialmente alterata in malachite, possiamo ipotizzare:

- 1) l'iniziale formazione di rame nativo in un micro-ambiente riducente, legato ad una locale tavola d'acqua sospesa (essendo quella generale di almeno 100 m più profonda), instauratasi in corrispondenza delle ripiene, che costituivano corpi estremamente permeabili compresi nei calcari parzialmente impermeabili;
- 2) la distruzione di questo micro-ambiente, operato dalla coltivazione moderna che ha incontrato, con gallerie e scavamenti, la parte inferiore delle antiche ripiene, agendo quindi da drenaggio e instaurando condizioni ben più ossidanti che hanno portato alla quasi totale trasformazione del rame in cuprite pseudomorfa e all'alterazione superficiale di questa in malachite.

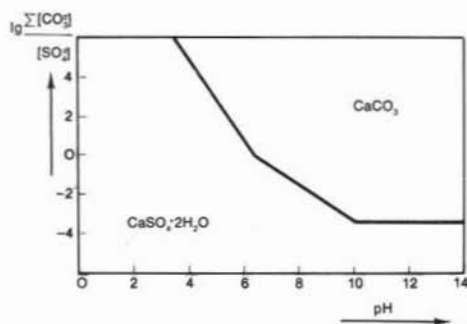


Fig. 6. — Diagramma di stabilità per i sali di calcio a 25° C e 1 atm.

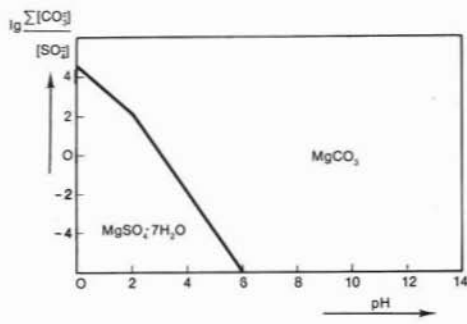


Fig. 7. — Diagramma di stabilità per i sali di magnesio a 25° C e 1 atm.

Si può notare tra l'altro l'accordo esistente tra la successione rame-cuprite-malachite, prevista dal diagramma di fig. 4 per crescenti disponibilità di O_2 in condizioni di pH prossime alla neutralità, e quanto realmente osservato in miniera.

La diffusione estremamente ampia del gesso, quale specie secondaria di calcio in un giacimento interamente compreso entro un calcare ricristallizzato, è ben giustificata dal diagramma di stabilità da noi calcolato e riportato in fig. 6. Appare evidente dal diagramma come, mentre il gesso, con un rapporto carbonato/solfato sufficientemente piccolo, può essere stabile in ogni condizione di pH, la calcite non è mai stabile in condizioni di acidità notevole ($\text{pH} < 4$) quali quelle che, nel

nostro caso, possono essere dovute, come già ricordato, all'ossidazione dei solfuri. Così infatti al liv. 3, ove le alte concentrazioni di solfuri incrementano la $[\text{SO}_4^-]$, abbassando fortemente il pH, il solo minerale secondario di calcio riscontrato è il gesso; la calcite secondaria, nelle aree da noi esplorate, compare soltanto direttamente sui calcari o presso il contatto calcari-skarn alla grotta della johannsenite.

Il diagramma di fig. 7 mostra, infine, come il solfato eptaidrato di magnesio, presente tra i detriti posti in corrispondenza della epidosite nella grotta della johannsenite, appaia caratteristico di condizioni francamente acide, localmente attribuibili a concentrazioni di pirite in alterazione.

La disponibilità di magnesio appare strettamente legata alla clorite presente nella epidosite: anche in laboratorio, infatti, questa clorite, il cui spettro di diffrazione X è in buon accordo con quello dell'aphrosiderite (varietà a Mg della daphnite), sviluppava rapidamente, al contatto con soluzioni debolmente acide per H_2SO_4 , delle incrostazioni di epsomite.

Appendice: solfato di Cu e Mn

In una galleria laterale del liv. 3 del pozzo Earle sono stati raccolti alcuni campioni di uno skarn ilvaítico, abbastanza ricco di litoclasti al cui interno sono presenti vari minerali secondari in cristalli sempre inferiori al mm: si tratta di anterite, brochantite, gesso e piccoli gruppi raggiati di sottilissimi aghetti appiattiti di color azzurro pallido, con sfumature verdi.

In un primo momento era sembrato di poter identificare gli aghetti azzurrini con la « woodwardite » del Carnarvonshire (Galles). Questo minerale è un solfato basico idrato di Cu e Al, del quale sono ancora ignote, fra l'altro, le costanti reticolari, il gruppo spaziale e la struttura; inoltre, secondo NICKEL (1976), anche il nome non è appropriato in quanto la « woodwardite » del Carnarvonshire costituisce una specie mineralogica diversa dalla woodwardite della Cornovaglia, che ne è la località tipo.

Comunque, il tentativo di identificazione basato su una certa somiglianza fra il diffrattogramma di polvere eseguito sul minerale di Campiglia (tab. 1) e il debyeogramma riportato dal JCPDS per la « woodwardite » del Carnarvonshire non è stato confermato dal confronto dei dati chimici. L'analisi chimica del minerale di Campiglia ha infatti mostrato trattarsi di un solfato di Cu e Mn, con Zn in sott'ordine, privo di Al, la cui formula dovrebbe essere abbastanza vicina a $\text{Mn}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Rame, manganese, zinco e zolfo sono stati determinati alla microsonda elettronica con notevoli problemi causati dall'estrema piccolezza dei cristalli e dal fatto che i medesimi si decomponivano sotto il pennello elettronico. Gli ossidrili sono quelli necessari a bilanciare la formula, mentre il numero di molecole di H_2O è stato dedotto per via empirica, sulla base del rapporto fra volume della cella elementare e numero di ossigeni presenti. È infatti ben accertato che in composti di questo tipo ogni ossigeno ha a disposizione circa 21 \AA^3 . Sulla base di quanto ora specificato, è chiaro che la formula precedente-

mente scritta potrà subire lievi modifiche in seguito ad ulteriori analisi o alla determinazione della struttura, ma non ci sono dubbi sul fatto che il minerale di Campiglia non può essere identificato con la « woodwardite » del Carnarvonshire.

Il manganese, caratteristico del materiale di Campiglia, è evidentemente legato alla ilvaite nelle cui fratture si è formato il solfato. Secondo un'analisi di RODOLICO (1931), l'ilvaite di Campiglia ha infatti un contenuto di MnO del 9,5 %, che è uno dei più alti segnalati per questo minerale.

TABELLA 1

Spettro di polveri del solfato basico idrato di Cu e Mn del Temperino

h	k	l	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{oss.}}$	I
2	0	0	10,678 A	10,68	100
4	0	0	5,339	5,34	60
$\bar{4}$	0	2	4,239	4,26	1
$\bar{7}$	1	2	4,126	4,13	1
6	0	0	3,559	3,56	44
$\bar{6}$	0	2	2,272	3,28	1
0	0	4	2,766	2,768	2
0	2	2	2,670	2,673	5
8	0	0	2,670		
2	0	4	2,568	2,570	2
$\bar{4}$	2	2	2,475	2,478	1
4	0	4	2,294	2,295	1
10	0	0	2,136	2,136	1
12	0	0	1,780	1,781	2
$\bar{2}$	2	6	1,600	1,595	1
0	2	6	1,578	1,578	1
14	0	0	1,525	1,524	2
0	4	0	1,524		

dalle birifrangenze principali (52,3"). L'indice di rifrazione medio, calcolato sulla base della relazione di Gladstone-Dale ($\bar{n} = 1,632$) è quasi identico a quello medio osservato, che è pari a 1,631. Nell'applicazione della relazione di Gladstone-Dale sono stati utilizzati i valori delle costanti dati da MANDARINO (1976) e il valore della densità calcolata, che è di 3,06 g · cm⁻³.

Ringraziamenti. — Desideriamo ringraziare il sig. S. DE CASSAI, direttore della Miniera di Campiglia S.p.A., per averci accordato il permesso di accesso ai lavori sotterranei. Vivissimi ringraziamenti vanno inoltre al dr. N. CIPRIANI (Università di Firenze) per la collaborazione nelle determinazioni ottiche sul solfato di rame e manganese nonché al prof. S. CAPEDEI e al dr. G. GARUTI (Università di Modena) per la collaborazione nell'utilizzo della sonda elettronica.

Con lo studio a cristallo singolo sono stati determinati i valori delle costanti reticolari, in base ai quali sono stati indicizzati gli effetti di diffrazione presenti nello spettro di polvere. Si tratta quasi esclusivamente di riflessi della serie h00, ma sono stati sufficienti per determinare le costanti reticolari con il metodo dei minimi quadrati; esse sono: $a = 21,707$ (1); $b = 6,098$ (2); $c = 11,245$ (1) Å; $\beta = 100,3$ (1)°. I gruppi spaziali compatibili con le estinzioni sistematiche sono il C2/m o il Cm o il C2. Lo studio strutturale è attualmente in corso.

Al microscopio polarizzatore i cristalli appaiono birifrangenti biassici, con segno ottico negativo. Gli indici di rifrazione misurati per la luce del sodio sono i seguenti: $nX = 1,589$; $nY = 1,645$; $nZ = 1,659$. L'angolo degli assi ottici, misurato al tavolino universale, $2V_x = 51^\circ$, è in buon accordo con quello calcolato

BIBLIOGRAFIA

- ABBATE E., SAGRI M. (1970) - *The eugeosynclinal sequences*. Sed. Geol., Spec. Issue, 4, 251-340.
- ALOISI P. (1907) - *Adamina di Monte Valerio*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Proc. Verb., 16, 4-8.
- BANDY M. C. (1938) - *Mineralogy of three sulphate deposits of northern Chile*. Am. Min., 23, 669-760.
- BARBERI F., INNOCENTI F., MAZZUOLI R. (1967) - *Contributo alla conoscenza chimico-petrografica e magmatologica delle rocce intrusive, vulcaniche e filoniane del campigliese*. Mem. Soc. Geol. It., 6, 643-681.
- BARTHOLOMÉ P., EVRARD P. (1970) - *On the genesis of the zoned skarn complex at Temperino, Tuscany*. In: POUBA Z., STEMPROK M. (editors) - *Problems of hydrothermal ore deposition*, 53-57.
- BERTOLANI M. (1948) - *Sulla presenza della scorodite e dell'anglesite a Monte Valerio (Campiglia M.ma)*. Rend. Acc. Naz. Linc., Cl. Sc. Mat. Fis. Nat., Ser. VIII, 4, 451-456.
- BERTOLANI M. (1958) - *Osservazioni sulle mineralizzazioni metalifere del campigliese*. Per. Min., 17, 311-352.
- BLAIN C. F., ANDREW R. L. (1977) - *Sulphide weathering and the evaluation of gossans in mineral exploration*. Min. Science and Engineering, 9, 119-150.
- BORSI S., FERRARA G., MAZZUOLI R., TONGIORGI E. (1967) - *Determinazione col metodo K/Ar dell'età delle rocce magmatiche della Toscana*. Boll. Soc. Geol. It., 86, 403-410.
- BORTOLOTTI V., PASSERINI P., SAGRI M., SESTINI G. (1970) - *The miogeosynclinal sequence*. Sed. Geol., Spec. Issue, 4, 341-444.
- CLIFFORD F., ITO J. (1957) - *Geochemistry of germanium in the oxidized zone of the Tsumeb Mine, SW-Africa*. Am. Min., 42, 743-753.
- COOK R. B. (1978) - *Chuquicamata, Chile*. The Min. Rec., 9, 321-333.
- CORSINI F., TANELLI G. (1974) - *Analisi alla microsonda elettronica delle blende del giacimento della Valle del Temperino*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 30, 205-221.
- D'ACHIARDI G. (1897) - *Sulla auricalcite di Campiglia e Vald'Aspra*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., 16, 3-17.
- GARRELS R. M. (1954) - *Mineral species as functions of pH and red-ox potentials*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 5, 153-168.
- GARRELS M., CHRIST C. L. (1965) - *Solutions, minerals and equilibria*. Harper and Row, New York.
- GREGORIO F., LATTANZI P. F., TANELLI G. (1977) - *A contribution to a genetic knowledge of the skarn-sulphides deposit of Valle del Temperino (Campiglia M.ma, Toscana): sphalerite, pyrite and pyrrhotite assemblage*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 33, 125-134.
- GIANNINI E. (1955) - *Geologia dei monti di Campiglia M.ma*. Boll. Soc. Geol. It., 74, 219-296.
- MANASSE E. (1906) - *Crisocolla di Campiglia*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Proc. Verb., 15, 24-26.
- MANDARINO J. A. (1976) - *The Gladstone-Dale relationship. Part 1: derivation of new constants*. Canad. Min., 14, 498-502.
- NICKEL E. H. (1976) - *New data on woodwardite*. Min. Mag., 43, 644-647.
- PEREL'MAN A. (1967) - *Geochemistry of epigenesis*. Plenum press, New York.
- RIVISTA DEL SERVIZIO MINERARIO NEL 1904 (1905) - Roma, 21, 177.
- RODOLICO F. (1931) - *Osservazioni cristallografiche sulla ilvaite*. Per. Min., 2, 122-132.
- SATO M. (1960) - *Oxidation of sulphide ore bodies, I-II*. Ec. Geol., 55, 928-961-1202-1232.
- SCHMITT H. H. (ed.) (1962) - *Equilibrium diagrams for minerals at low temperature and pressure*. The geological club of Harvard, Cambridge, Massachusetts.
- STAGER H. F., DESJARDINS L. E. (1978) - *Oxidation of sulphide minerals. 4. Pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite*. Chem. Geol., 23, 225-237.
- STELLA A. (1955) - *La miniera di stagno di Monte Valerio*. Boll. Soc. Geol. It., 74, 115-215.