

ALBERTO BENCINI *, VITTORIO DUCHI *,
ANGELO MINISSALE *, GIUSEPPE TANELLI *

DISTRIBUZIONE DI ALCUNI ELEMENTI METALLICI NELLE ROCCE INTRUSIVE E CARBONATICHE ASSOCIATE ALLE MINERALIZZAZIONI A PIRITE DI GAVORRANO (GROSSETO)

RIASSUNTO. — Sono stati determinati, mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico i tenori di Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Pb e Zn in sei campioni di rocce e trentanove campioni di rocce carbonatiche associate alle mineralizzazioni a pirite di Gavorrano. I risultati sono confrontati con quelli già acquisiti per le rocce intrusive e carbonatiche associate alle mineralizzazioni polimetalliche (Cu, Pb, Zn) a skarn di Campiglia Marittima (Livorno).

Dai risultati emergono in particolare i seguenti fatti:

- a) il microgranito di Gavorrano, interpretato come prodotto tardivo della evoluzione magmatica dell'area, risulta impoverito rispetto alla quartzmonzonite in Cu (rispettivamente 5,5 ppm e 7,5 ppm), Pb (40 ppm; 59 ppm), Zn (41 ppm; 79 ppm), e soprattutto in Fe (0,57 %; 2,16 %) e Mn (172 ppm; 394 ppm);
- b) il Calcere Cavernoso metamorfico, a contatto dei corpi minerari a pirite di Gavorrano, è marcatamente arricchito rispetto al Calcere Cavernoso non metamorfico per quanto riguarda Fe (rispettivamente 1913 ppm; 327 ppm) e Mn (1843 ppm; 533 ppm).

La situazione riscontrata a Gavorrano si discosta profondamente da quella di Campiglia Marittima dove:

- a') le magmatiti più tardive (porfidi) associate alle mineralizzazioni a skarn sono arricchite in Fe, Mn, Cu, Pb, Zn rispetto alle rocce magmatiche più antiche;
- b') il Calcere Massiccio metamorfico, che incassa i corpi minerari a skarn di Campiglia, è impoverito in Fe e Mn rispetto allo stesso tipo formazionale non metamorfico.

La situazione riscontrata a Gavorrano e a Campiglia pare associabile a quei modelli genetici recentemente proposti, che vedono nelle mineralizzazioni a pirite di Gavorrano dei depositi pre-intrusivi, metamorfosati e mobilizzati durante la messa in posto delle magmatiti mio-plioceniche e nelle mineralizzazioni a Cu-Pb-Zn di Campiglia dei giacimenti post-intrusivi di sostituzione, formati dopo la messa in posto dei filoni di porfido.

ABSTRACT. — Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Pb and Zn content of six samples of the intrusive rocks (quartzmonzonite and microgranite) and of thirty nine samples of the carbonatic rocks (Calcere Cavernoso, Calcere a Rhaeticavicola, partly metamorphosed, and Calcere Massiccio) associated with the pyrite ore bodies of Gavorrano (Grosseto), have been determined by Atomic Absorption Spectrophotometry. The microgranite, which is interpreted to be a late product of the magmatic evolution of the area, is characterized by mean contents: Cu = 5.5 ppm, Pb = 40 ppm, Zn = 41 ppm, Mn = 172 ppm and Fe = 0.57 %, lower than those determined in the quartzmonzonite (Cu = 7.5 ppm, Pb = 59 ppm, Zn = 79 ppm, Mn = 394 ppm and Fe = 2.16 %). The metamorphosed Calcere Cavernoso in contact with

* Istituto di Mineralogia, Petrologia e Geochimica dell'Università di Firenze. Centro di Studio per la Mineralogia e la Geochimica dei sedimenti, via La Pira 4, Firenze. (Progetto Finalizzato C.N.R. Geodinamica, Publ. n. 363).

pyrite bodies, presents an Fe = 1913 ppm and Mn = 1843 ppm contents higher than the unmetamorphosed Calcare Cavernoso occurring far away from the mineralizations (Fe=327 ppm, Mn = 533 ppm).

The situation of the Gavorrano area appears to be opposite of the situation determined in the magmatic and carbonatic rocks associated with the post-intrusive skarn-sulphides bodies of Valle del Temperino (Campiglia M.). The phenomenology of Gavorrano seems to reflect the recently proposed genetic model, according to which the pyrite bodies represent pre-intrusive ore concentrations, metamorphosed and mobilized by the « granitic » rocks.

Introduzione

Le mineralizzazioni a pirite e polimetalliche della Toscana meridionale, costituiscono il tema di un programma di ricerche, in parte afferenti al progetto CNR-Geodinamica, che da alcuni anni si stanno conducendo presso l'Istituto di

TABELLA 1

Contenuti in alcuni elementi metallici di vari litotipi di Campiglia Marittima

	Vulcaniti	Granito	Porfido Quarzomonzonitico	Porfido Giallo	Porfido Verde	Calcare Massiccio	Marmi	
Fe	n	3	3	6	3	6	17	31
	\bar{x}	1,89	0,18	1,32	1,54	5,73	423	155
	s	0,16	0,01	0,52	0,47	2,05	453	81
	C%	8	5	40	31	36	107	52
Mn	n	3	3	6	3	6	17	31
	\bar{x}	285	258	184	288	5239	528	235
	s	32,6	338,0	155,8	9,6	5484	603	249
	C%	11	131	84	3	105	114	106
Cu	n	3	3	6	3	6	17	31
	\bar{x}	12,3	9,7	11	47	12,2	7,4	5,6
	s	1,5	1,5	5,3	59,8	10,8	3,7	1,5
	C%	12	16	48	127	89	52	27
Pb	n	3	3	6	3	6		
	\bar{x}	75,0	52,3	44,4	100,0	56,2		
	s	13,2	6,8	8,2	60,0	27,5		
	C%	17	13	18	60	49		
Zn	n	3	3	6	3	6	16	31
	\bar{x}	78,0	70,7	54,8	368,0	117,2	9,1	21,8
	s	6,9	53,5	19,4	176,3	65,8	5,7	20,1
	C%	9	56	35	48	56	62	92

(Valori espressi in ppm, salvo quelli del Fe per le rocce magmatiche espressi in %) n = numero campioni analizzati; \bar{x} = valore medio; s = deviazione standard; C% = coeff. di variazione. Metodo analitico: spettrofotometria di assorbimento atomico, come descritto nel presente lavoro. Localizzazione dei campioni: vulcaniti (P.gio Castelluccio e P.gio al Lupo); granito (Botro ai Marmi); Porfido quarzomonzonitico (Valle delle Rozze e Valle S. Maria); Porfidi giallo e verde (Valle dell'Ortaccio); Calcare Massiccio e Marmi (cfr. DUCHI e SANTONI, 1978).

Mineralogia di Firenze in collaborazione con ricercatori delle Università di Pisa e Monaco di Baviera, e del Laboratorio Internazionale per le Ricerche Geotermiche del CNR di Pisa. Parte integrante di questo programma è la caratterizzazione geochemica, nei litotipi spazialmente associati ai corpi minerali, in particolare di

quegli elementi quali Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Sb, Hg e Sn che si ritrovano concentrati nei diversi giacimenti.

In questa nota viene riportata la distribuzione di Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Pb e Zn nelle magmatiti plioceniche, nelle rocce carbonatiche e nei loro prodotti metamorfici, associate alle mineralizzazioni a pirite di Gavorrano (Grosseto) che, come è noto (DAL LEGNO et al., 1979; BRALIA et al., 1979), sono oggetto di un largo dibattito genetico.

La situazione geochimica riscontrata a Gavorrano viene quindi confrontata con quella di Campiglia M., dove, come noto, sono presenti, entro il Calcere Massiccio metamorfico della Serie toscana ed in stretta relazione con magmatiti plioceniche, mineralizzazioni polimetalliche (Fe, Cu, Pb, Zn) a skarn le cui caratteristiche giaciture, mineralogiche e geochimiche le indicano come tipici « giacimenti post-magmatici a skarn di sostituzione » (TANELLI, 1977; CORSINI et al., 1980). I dati geochimici sulle magmatiti di Campiglia M., già oggetto di una comunicazione a congresso (BENCINI et al., 1978), sono riportati in Tabella 1. Nella stessa tabella sono stati altresì riportati i tenori medi in Fe, Mn, Cu e Zn nel Calcere Massiccio e nei marmi del Campigliese, ottenuti elaborando i dati di DUCHI e SANTONI (1978).

Caratteristiche geo-mineralogiche dell'area di Gavorrano

La struttura tettonica locale nella zona di Gavorrano è rappresentata da un horst allungato in direzione N-S ed interessato da tre sistemi principali di faglie a direzione meridiana, appenninica ed antiappenninica. La parte più settentrionale dell'horst è occupata dallo stock intrusivo di Gavorrano, correlato al magmatismo anatettico mio-pliocenico toscano (BARBERI et al., 1971; MARINELLI, 1975), ed in prevalenza costituito, in accordo con MARINELLI (1961), da quarzomonzonite con minori quantità di microgranito a tormalina, filoni porfirici ed aplitici. BARBERI et al. (1971) definiscono come granito il tipo magmatico principale di Gavorrano.

La serie stratigrafica locale è rappresentata alla base da un complesso metamorfico a prevalenti filladi e quarziti, i cui termini superiori sono tentativamente attribuiti da DALLEGNO et al. (1979) alle formazioni del Verrucano s.s. e delle Filladi di Boccheggiano (Trias-Paleozoico?). Al complesso filladico-quarzitico sono sovrapposti i terreni calcareo-dolomitici del Calcere Cavernoso, seguiti dai sedimenti carbonatici del Trias Superiore del Calcere a Rhaetavicula e quindi dalle altre formazioni della serie toscana fino al Macigno oligocenico. Nell'area di Gavorrano si ritrovano, altresì, i sedimenti alloctoni delle Liguridi e Subliguridi ed i terreni post-orogenici del Neoautoctono. I contatti fra lo stock granitico e le rocce incassanti appaiono in prevalenza di natura tettonica. Gli unici terreni che mostrano di avere subito un effetto termometamorfico sono rappresentati dalle filladi e quarziti del complesso di base e dalle sovrastanti formazioni carbonatiche del « Calcere Cavernoso » e del « Calcere Rhaetavicula ».

MARINELLI (1961), BARBERI et al. (1971) e DALLEGNO et al. (1979) ritengono che il metamorfismo termico abbia interessato i sedimenti per una limitata esten-

sione attorno al corpo intrusivo, inoltre DALLEGRO et al. fissano una pressione ed una temperatura massime di metamorfismo rispettivamente attorno a 500 bar e 530° C.

A Gavorrano sono stati coltivati fino dalla fine del secolo passato dei corpi minerali a pirite massiva, in scarsa ganga quarzoso-carbonatica, localizzati lungo il fianco occidentale dello stock granitico e posti sia al contatto fra complesso filladico-quarzitico e Calcere Cavernoso metamorfico, sia al contatto fra le metamorfiti e le magmatiti. La pirite è associata a ridottissime quantità di altri minerali metallici fra i quali predominano ematite, magnetite, pirrotina, calcopirite, sfalerite e galena. Modeste mineralizzazioni si ritrovano altresì lungo il fianco orientale dell'intrusione. Queste sono rappresentate dai modesti cappellacci limonitici di Monticello e dalle piccole concentrazioni di fluorite, marcasite, barite, realgar e stibina segnalate lungo il contatto tettonico granito-sedimenti. Agli estremi Nord (Fonte dell'Anguilla) e Sud (Fonte di Ravi) dello stock granitico si ritrovano vene calcedoniose contenenti modeste quantità di galena, sfalerite, calcopirite e pirite.

Varie e contrastanti ipotesi genetiche (segregazione magmatica, pirometamorfica, sedimentaria-metamorfica e per « celle convettive idrotermali ») sono state proposte da diversi autori per i giacimenti a pirite di Gavorrano. DALLEGRO et al. (1979), ai quali rimandiamo sia per una più dettagliata descrizione delle caratteristiche geo-mineralogiche dei giacimenti, sia per una più ampia bibliografia, nonché CORTECCI et al. (1980), ritengono che le mineralizzazioni a pirite presentino una fenomenologia giaciturale, minerografica ed isotopica tale da evidenziare azioni di metamorfismo e mobilizzazione subite dai corpi minerali durante la messa in posto delle plutoniti. BRALIA et al. (1979) sulla base del rapporto Co/Ni nella pirite ritengono che i giacimenti dell'area di Gavorrano siano interpretabili come originari accumuli vulcano-sedimentari successivamente interessati dal magmatismo mio-pliocenico.

Campionamento e procedure analitiche

Nel presente lavoro sono stati analizzati un totale di 45 campioni di rocce, carbonatiche (39) e magmatiti (6), prelevati, sia in affioramento che in sottosuolo, nell'area mineralizzata di Gavorrano. I 38 campioni prelevati in affioramento sono rappresentati da: 15 campioni di calcari metamorfici posti a contatto dell'intrusione; 8 campioni di « Calcere Cavernoso » non metamorfico; 8 campioni di « Calcere a Rhaetavicula » non metamorfico; 4 campioni di « Calcere Massiccio »; 2 campioni di quarzomonzonite; 1 campione di microgranito a tormalina. I campioni prelevati in sottosuolo sono stati raccolti al livello -200 della zona di Pozzo Impero (Massa Boccheggiano) e sono rappresentati da 4 campioni di calcere metamorfico e da 3 campioni di microgranito.

I campioni, previa frantumazione mediante mulino a ganasce, sono stati polverizzati ed omogeneizzati in mortaio di agata; quindi sono stati trattati con HCl 3N alla temperatura di 60° C per 30 minuti secondo la procedura descritta da

TABELLA 2

*Riproducibilità e precisione metodologica:
analisi di campioni di rocce standard dell'U.S.G.S. e di Gavorrano*

Elemento	Granito G2	Granodiorite GSP1	Andesite AGV1	Quarzomonzonite 3qm	Calcare a Rhaeticavicula 17re
	n 2	2	2	4	4
	\bar{x} 1,87 (1,85)	2,93 (3,03)	4,74 (4,73)	2,36	653 (ppm)
Fe (%)	s 0,02	0,03	0,02	0,02	154 (ppm)
	C% 1,3	1,2	0,4	1,1	2,4
	n 3	3	3	4	4
	\bar{x} 0,43 (0,46)	0,60 (0,56)	0,92 (0,92)	0,80	0,92
Mg (%)	s 0,01	0	0,01	0,01	0,01
	C% 3,4	0	1,5	1,5	1,3
	n 3			4	4
	\bar{x} 1,39 (1,37)			0,84	22,25
Ca (%)	s 0,02			0,01	0,41
	C% 1,4			1,7	1,8
	n 2	2	2	4	
	\bar{x} 3,02 (3,02)	2,03 (2,08)	3,21 (3,16)	2,40	
Na (%)	s 0,02	0,05	0,04	0,04	
	C% 0,7	2,6	1,1	1,8	
	n 2	2	2	4	
	\bar{x} 3,69 (3,74)	4,52 (4,59)	2,41 (2,40)	3,70	
K (%)	s 0,08	0,11	0,02	0,03	
	C% 2,1	2,5	1,0	0,9	
	n 4	4	4	4	4
	\bar{x} 264 (260)	328 (331)	784 (763)	400	521
Mn (ppm)	s 5,6	11,1	8,1	9,1	6,9
	C% 2,1	3,4	1,0	2,3	1,3
	n 2	2	2	2	2
	\bar{x} 8,2 (12)	25 (33)	44 (60)	10	4,8
Cu (ppm)	s 0,3	1,4	1,4	0,9	0,1
	C% 4,3	5,6	3,2	9,1	3,0
	n 2	2	2	4	4
	\bar{x} 45 (31)	67 (51)	44,5 (35)	68	25,3
Pb (ppm)	s 2,2	1,4	2,1	1,5	3,4
	C% 5,1	2,1	4,8	2,2	13,5
	n 3	3	3	4	4
	\bar{x} 91 (85)	106 (98)	103 (84)	96	20
Zn (ppm)	s 2,0	5,0	4,9	3,5	1,0
	C% 2,2	4,7	4,8	3,7	5,0

I valori riportati fra parentesi sono quelli di FLANAGAN (1973). Per gli altri simboli vedi Tab. 1.

BENCINI e TURI (1974). Nelle soluzioni provenienti dall'attacco sia delle rocce intrusive che carbonatiche sono stati determinati, mediante spettrofotometro di assorbimento atomico Perkin Elmer 303, i seguenti elementi: Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Pb, Zn.

I campioni di rocce intrusive sono stati altresì trattati, in crogiuoli di platino, con HF e HClO₄ conc. alla temperatura di circa 90° C. Sulle soluzioni sono stati dosati, oltre agli elementi riportati precedentemente, anche Na e K. La riproducibilità dei metodi analitici usati è (Tab. 2) è stata verificata analizzando differenti aliquote di uno stesso campione di roccia standard (G2, GSP1, AGV1) del U.S.G.S., nonchè di un campione di quarzomonzonite (3qm) ed uno di Calcare a Rhae-

tavicola (17re) di Gavorrano. Nella stessa Tab. 2, sono stati riportati, ai fini di una stima della precisione analitica, accanto ai risultati da noi ottenuti per le rocce standard del U.S.G.S. quelli riportati da FLANAGAN (1973).

Risultati analitici e discussione

In Tabella 3 sono riportati i risultati relativi ai campioni di quarzomonzonite e microgranito analizzati nel presente lavoro. Dalla tabella possiamo rilevare come il microgranito sia impoverito, rispetto alla quarzomonzonite, in tutti gli elementi a meno di quelli alcalini (principalmente Na). In particolare per quanto riguarda

TABELLA 3

Risultati analitici per i campioni di quarzomonzonite e di microgranito di Gavorrano

N. campione	Na (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Fe (%)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Res. (%)
Quarzomonzonite										
2 (a)	2,40 (0,02)	3,70 (0,15)	0,84 (0,14)	0,81 (0,18)	2,36 (0,53)	400 (85)	96 (17)	68 (6,3)	10 (4,5)	(97,22)
39 (a)	1,94 (0,01)	3,90 (0,12)	0,67 (0,31)	0,63 (0,13)	1,96 (0,47)	388 (114)	63 (18)	50 (5,7)	5 (2)	(96,67)
\bar{x}	2,17	3,80	0,75	0,72	2,16	394	79	59	7,5	
s	0,32	0,14	0,12	0,12	0,28	8,5	23,3	12,7	3,5	
C%	15	4	16	17	13	2	29	22	47	
Microgranito										
2 (a)	3,04 (0,02)	4,16 (0,03)	0,16 (0,16)	0,078 (0,006)	0,48 (0,01)	217 (55)	34 (10,5)	34 (4,3)	5 (1,7)	(99,23)
21 (b)	3,44 (0,03)	3,36 (0,03)	0,24 (0,26)	0,14 (0,025)	0,51 (0,03)	116 (53)	36 (6)	46 (5,2)	5 (1,5)	(98,65)
22 (b)	2,98 (0,03)	3,92 (0,03)	0,34 (0,37)	0,15 (0,017)	0,59 (0,03)	140 (70)	54 (10,5)	34 (8,5)	4 (1,3)	(98,41)
23 (b)	2,96 (0,03)	3,84 (0,04)	0,35 (0,32)	0,13 (0,024)	0,71 (0,07)	215 (71)	41 (6)	46 (6,7)	8 (11,5)	(98,19)
\bar{x}	3,11	3,82	0,27	0,125	0,57	172	41,3	40	5,5	
s	0,22	0,33	0,09	0,032	0,10	51,0	9,0	6,9	1,7	
C%	7	9	33	26	17	30	22	17	31	

(a) = affioramento; (b) = liv. — 200 Pozzo Impero. I dati fra parentesi si riferiscono ad attacchi con HCl 3 N, gli altri ad attacchi totali HF-HClO₄.

Ca, Mg, Fe, Na e K la variazione di chimismo fra quarzomonzonite e microgranito è imputabile, in accordo con MARINELLI (1961), sia ad un diverso rapporto fra minerali femici e sialici, sia ad una diversa composizione dei termini plagioclasici presenti nei due litotipi.

I tenori in Fe sia nella quarzomonzonite (valore medio = 2,16 %) e nel microgranito (valore medio = 0,57 %) di Gavorrano che nelle magmatiti acide di Campiglia Marittima (valori medi compresi fra 0,18 e 1,89 %) sono sensibilmente più bassi del valore di 2,7 % indicato da GRANIER (1973), quale contenuto medio in Fe nelle rocce ignee acide.

Il tenore eccezionalmente basso di Fe nel granito di Campiglia M. (\bar{x} = 0,18 %), il quale sulla base di considerazioni petrologiche e misure di età assolute (BARBERI

et al., 1967; BORSI et al., 1967) rappresenta il primo prodotto della evoluzione magmatica del Campigliese, può essere interpretato in accordo con FERRARA (1962) come una caratteristica secondaria legata ai fenomeni di alterazione subiti dal granito ad opera di soluzioni idrotermali ricche in alcali. L'alterazione idrotermale porta, fra l'altro, alla sostituzione pressochè totale della biotite con flogopite, albite e ridotte quantità di titanite. Lo stesso FERRARA rilevando come tutti i costituenti della biotite, escluso il ferro, si ritrovino a far parte dei minerali di trasformazione, ritiene probabile che il ferro lisciviato delle biotiti abbia contribuito ad arricchire almeno in parte le soluzioni da cui si formarono i giacimenti a skarn.

A Gavorrano, al contrario, i tenori in Fe del microgranito ($\bar{x} = 0,57\%$) sembrano imputabili ad una caratteristica primaria della roccia. In accordo con MARINELLI (1961) infatti, la scarsa biotite del microgranito appare sostituita da mica chiara associata a titanite e magnetite, il che sembra escludere una rilevante mobilizzazione del ferro durante i fenomeni di alterazione.

Il microgranito di Gavorrano è geneticamente interpretato come il prodotto della granitizzazione di rocce permocarbonifere del basamento toscano ad opera di liquidi magmatici ricchi in alcali residui della cristallizzazione della quarzomonzonite (MARINELLI, 1961) oppure, dato il carattere filoniano che sembra talvolta assumere, come prodotto della differenziazione tardiva dello stesso magma anatectico che portò alla formazione della quarzomonzonite. In entrambi i casi sembra poco probabile individuare nelle soluzioni residuali della cristallizzazione magmatica la sorgente del ferro degli accumuli a pirite (circa 25 milioni di tonnellate di minerale coltivato), senza che ciò abbia una sua manifestazione nel microgranito.

A Campiglia Marittima le masse di skarn più ricche in Fe si ritrovano spazialmente e temporalmente associate a filoni di « porfido verde » (CORSINI et al., 1980), i quali presentano un contenuto medio in Fe uguale a 5,73 % (BENCINI et al., 1978), sensibilmente più alto dei contenuti medi delle altre magmatiti della zona.

Per quanto riguarda lo Zn, i contenuti di questo elemento nella quarzomonzonite (valore medio 79 ppm) e nel microgranito (valore medio 41 ppm) di Gavorrano sono in accordo con quelli indicati nella letteratura per litotipi analoghi (GRANIER, 1973) ed appaiono in genere sensibilmente più bassi di quelli misurati per le magmatiti di Campiglia M., dove nei campioni di « porfido giallo » e di « porfido verde » presenti nelle aree mineralizzate sono stati trovati contenuti medi in Zn rispettivamente di 368 ppm e 117 ppm (v. Tab. 1).

Il Pb presenta un contenuto medio uguale a 59 ppm nella quarzomonzonite e 40 ppm nel microgranito di Gavorrano. Questi valori appaiono notevolmente più elevati del valore di 2 ppm indicato da GRANIER (1973) quale valore medio delle rocce ignee acide, pur restando più bassi dei valori massimi in Pb delle magmatiti del Campigliese, relativamente ai quali BENCINI et al. (1978) riportano valori medi fino a 100 ppm in campioni di « porfido giallo ».

Il Cu infine è contenuto in termini medi di 7,5 ppm nella quarzomonzonite e 5,5 ppm nel microgranito. Questi valori sono confrontabili con i valori medi più bassi di litotipi analoghi per i quali sono riportati in letteratura (WEDEPOHL, 1978)

TABELLA 4

Risultati analitici relativi ai campioni di rocce carbonatiche dell'area di Gavorrano

N. Camp.	Ca (%)	Mg (%)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Res. (%)
Calcari Cristallini								
8 ccG	34	1,6	344	132	16,5	21,5	3,5	8,80
14 ccG	28,92	6,72	526	614	16	23	3	3,09
15 ccG	34,25	1,14	1994	6175	14	23,2	3	7,36
24 ccG	32,37	4,42	403	1203	16,5	24,2	3,4	1,05
25 ccG	32,93	4,15	358	640	19	28	3	2,04
41 ccG	23,75	9,6	878	134	12,5	25,4	3,5	5,80
42 ccG	34,35	0,5	558	239	15	27	3,5	8,64
43 ccG	33,75	2,05	940	660	24	21,8	3,5	6,73
44 ccG	36,33	0,8	569	993	46,5	24,8	4,2	1,2
18 ccM	22,25	12,25	1118	462	18,5	24	3	2,3
19 ccM	30,50	3,9	3540	3760	25,5	26	3	7,46
20 ccM	25	4 57	1585	1065	39,5	28	2,3	19,8
45 ccM	36,5	0,43	1412	2085	16,5	34,5	3,2	5,4
27 ccR	21,5	12,7	406	1645	19	24,3	3,8	1,92
29 ccR	32,52	3,76	632	2590	30	25,5	3	2,46
30 ccR	36,75	0,86	618	2150	50	33,8	4,2	4,37
31 ccR	22	12,85	491	1125	32,5	22,2	2	1,4
32 ccR	26,5	8,96	745	1715	14	21,8	3	2,23
35 ccR	25,75	9,85	290	1100	16,5	23,8	2	1,49
Calcarea Cavernosa								
5 cv	22,5	12,4	186	143	17	22,1	2,6	0,43
6 cv	30,1	6,4	195	53	19	25,8	4	3,46
7 cv	36,25	0,37	1118	125	19	25,3	4,6	7,65
9 cv	23,05	12,15	261	475	14	22,2	3	0,41
10 cv	29,87	7,38	445	896	16,5	25,5	2,9	0,46
11 cv	38,75	0,36	165	2245	15	25,3	3	0,65
12 cv	38,95	0,35	73	64	15	23,2	3	0,17
13 cv	38,82	0,12	176	260	15	24,7	3,5	1,59
Calcarea Rhaetavicularia								
4 re	24,9	10,4	515	484	19	25,8	3,5	1,80
16 re	23,3	11,53	413	440	14,5	20	2,8	1,16
17 re	38,5	0,92	653	521	20	25,3	4,8	1,53
26 re	38,85	0,27	208	188	19	25,5	4,3	2,53
28 re	27,5	8,13	950	1280	25	22,8	3	2,64
33 re	24,75	10,12	720	1290	13	21	2,8	1,81
34 re	23	11,75	550	1425	12	21,8	2,8	2,15
37 re	22	13,15	252	280	11,5	19,5	1,8	0,21
Calcarea Massiccio								
1 cm	39,15	0,40	503	4150	16,5	23,8	4,1	0,67
36 cm	38,5	0,23	55	85	14	24	3	0,32
38 cm	39,5	0,32	80	120	12,5	22,3	3	0,34
40 cm	35,25	0,24	600	1070	13,5	21,8	3,7	5,4

NOTE: ccG = calcare cristallino di Gavorrano; ccM = calcare cristallino di miniera; ccR = calcare cristallino di Ravi; cv = Calcarea Cavernosa; re = Calcarea a Rhaetavicularia; cm = Calcarea Massiccio.

valori medi fino a 34 ppm. Il confronto fra i dati di Gavorrano e quelli di Campiglia Marittima evidenzia in particolare l'alto contenuto in Cu del « porfido giallo » di Campiglia M. ($\bar{x} = 47$ ppm) rispetto alle altre magmatiti della stessa area ed a quelle di Gavorrano.

Nella Tabella 4 sono riportati i risultati analitici relativi ai campioni di rocce carbonatiche analizzati in questo lavoro e nella Tabella 5 sono riportati i valori medi, le deviazioni standard ed i coefficienti di variazione per le diverse classi di campioni.

Il confronto fra i valori medi e i coefficienti di variazione per Ca e Mg, riportati in Tabella 5, relativamente al Calcare Cavernoso, al Calcare a Rhaetavicula ed ai Calcari Cristallini porta a ritenere, in accordo con le osservazioni di campagna,

TABELLA 5
*Dati statistici degli elementi determinati nei campioni
di rocce carbonatiche di Gavorrano*

litotipo n. campioni	cv 8	re 8	cm 4	ccG 9	ccM 4	ccR 6	
Ca	\bar{x} (%)	32,29	27,85	38,10	32,29	28,62	27,50
	s	6,93	6,88	1,94	3,78	6,22	6,01
	C%	21	25	5	11	22	21
Mg	\bar{x} (%)	4,93	8,28	0,30	3,44	5,38	8,16
	s	5,38	4,96	0,08	3,09	4,80	4,87
	C%	109	60	26	90	90	60
Fe	\bar{x} (ppm)	327	532	309	730	1913	530
	s	336,9	245,8	282,4	520,2	1101	166
	C%	102	46	91	71	57	31
Mn	\bar{x} (ppm)	533	738	1356	1119	1843	1721
	s	747,3	504,7	1917	1902	1442	580,6
	C%	140	68	141	158	78	33
Zn	\bar{x} (ppm)	16,3	16,7	14,1	20,0	25,0	27,0
	s	1,9	4,7	1,7	10,5	10,4	13,5
	C%	12	28	12	52	42	50
Cu	\bar{x} (ppm)	3,3	3,3	3,5	3,4	2,9	3,0
	s	0,7	0,9	0,5	0,4	0,4	0,9
	C%	20	29	16	10	14	30
Pb	\bar{x}	24,3	22,7	23,0	24,3	28,1	25,3
	s	1,5	2,5	1,2	2,2	4,5	4,4
	C%	6	11	5	9	16	17

Per il significato dei simboli vedi tabelle precedenti.

che i Calcari Cristallini di Gavorrano e quelli di miniera siano associabili al metamorfismo di sedimenti della formazione del Calcare Cavernoso, mentre quelli di Ravi sembrano associabili a tipi litologici appartenenti ai Calcari a Rhaetavicula.

Per quanto riguarda gli altri elementi analizzati, possiamo rilevare come i contenuti in Fe, Mn e Zn nei Calcari Cristallini siano sensibilmente più elevati di quelli del Calcare Cavernoso e del Calcare a Rhaetavicula non metamorfici. Una caratteristica questa che distingue nettamente la situazione di Gavorrano da quella di Campiglia M., dove i marmi appaiono impoveriti in particolare di Fe, Mn rispetto al Calcare Massiccio dal quale essi derivano (DUCCHI e SANTONI, 1978). Possiamo altresì notare come il Fe risulti particolarmente arricchito nei Calcari Cristallini che derivano dal metamorfismo del Calcare Cavernoso (ccG e ccM), mentre contenuti simili si ritrovano nel calcare a Rhaetavicula e nel loro prodotto metamorfico (ccR).

Per quanto riguarda Cu e Pb la loro distribuzione nelle rocce carbonatiche di Gavorrano appare molto omogenea, non prestandosi pertanto a considerazioni di carattere metallogenico. I valori medi per il Cu compresi fra 2,9 e 3,5 ppm tendono ad avvicinarsi ai valori medi più bassi forniti dalla letteratura (compresi fra 3,3 e 13,7 ppm, WEDEPOHL, 1978; 10 ppm, FLANAGAN, 1973). Il Pb al contrario presenta dei valori medi compresi fra 22,7 e 28,1 ppm, sensibilmente più alti del contenuto medio riportato in letteratura per le rocce carbonatiche (7 ppm, FLANAGAN, 1973 e attorno alle 10 ppm, WEDEPOHL, 1978).

Conclusioni

Lo studio sulla distribuzione di Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Pb e Zn nelle rocce intrusive e carbonatiche nell'area mineralizzata di Gavorrano, ha fra l'altro evidenziato i seguenti punti:

- a) il microgranito risulta impoverito rispetto alla quarzomonzonite in Cu, Pb, Zn e soprattutto Fe;
- b) il Calcare Cavernoso metamorfico, al quale sono strettamente associati i corpi minerali a pirite è arricchito in Fe, Mn e Zn rispetto al Calcere Cavernoso non metamorfico.

La situazione riscontrata a Gavorrano si discosta profondamente da quella rilevata nell'area mineralizzata di Campiglia Marittima dove i tipi magmatici tardivi ai quali le mineralizzazioni polimetalliche a skarn sono associate appaiono arricchiti in Fe, Cu, Pb e Zn rispetto alle magmatiti più antiche, e dove il Calcere Massiccio metamorfico risulta impoverito in Fe e Mn rispetto allo stesso tipo formazionale non metamorfico.

Questi fatti, a nostro parere, riflettono la diversa fenomenologia genetica che in accordo a CORSINI et al. (1980), CORTECCI et al. (1980) e DALLEGNO et al. (1979) caratterizza le mineralizzazioni a pirite di Gavorrano e quelle polimetalliche a skarn di Campiglia M.

I giacimenti a skarn di Campiglia Marittima rappresentano dei depositi post-intrusivi, formati dalla evoluzione di un sistema che vide quali prodotti finali di cristallizzazione il porfido prima e le mineralizzazioni a skarn poi.

I giacimenti a pirite di Gavorrano rappresentano, al contrario, dei depositi pre-intrusivi metamorfosati e parzialmente mobilizzati durante la messa in posto delle magmatiti. I fenomeni di mobilizzazione si concretizzano oltre che nella formazione di modesti corpi minerali con evidente giacitura epigenetica, nell'arricchimento in Fe, Mn e Zn nelle rocce carbonatiche interessate dai fenomeni metamorfici e poste nell'immediato intorno delle mineralizzazioni pre-intrusive.

BIBLIOGRAFIA

- BARBERI F., INNOCENTI F., MAZZUOLI R. (1967) - *Contributo alla conoscenza chimico petrografica delle rocce intrusive, vulcaniche e filoniane del Campigliese (Toscana)*. Soc. Geol. It., Mem., 6, 643-681.
- BARBERI F., INNOCENTI F., RICCI C. A. (1971) - *Il magmatismo*. In: *La Toscana Meridionale*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 27, 169-210.
- BENCINI A., TURI A. (1974) - *Mn Distribution in the Mesozoic carbonate rocks from Lima Valley, Northern Apennines*. Jour. Sedim. Petrol., 44, III, 774-782.
- BENCINI A., MARTINI M., REBEZZI P., TANELLI G. (1978) - *Osservazioni preliminari sulla distribuzione di Fe, Mn, Ti, Li, Cu, Pb, Zn nelle rocce magmatiche del Campigliese (Campiglia Marittima, Toscana)* (Riass.). Rend. Soc. It. Min. Petr., 34, 197.
- BORSI S., FERRARA G., TONGIORGI E. (1967) - *Determinazione con il metodo K/Ar dell'età delle rocce magmatiche della Toscana*. Soc. Geol. It., Boll., 86, 403-410.
- BRALLIA A., SABATINI G., TROJA F. (1979) - *A reevaluation of the Co/Ni Ratio in Pyrite as Geochemical Tool in Ore Genesis Problems. Evidences from Southern Tuscany Pyritic Deposit*. Mineralium Deposita, 14, 353-374.
- 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 M., Tuscany, Italy*. Econ. Geology, 75, 83-96.
- CORTECCI G., LATTANZI P., LEONE G., POCHINI A., TANELLI G. (1980) - *Gli isotopi dello zolfo dei giacimenti a pirite di Niccioleta, Gavarrano, Boccheggiano e Ritorto, Toscana Meridionale*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 36, 261-277.
- DALLEGNO A., GIANNELLI G., LATTANZI P., TANELLI G. (1979) - *Pyrite deposits of the Gavarrano area, Grosseto*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. (A), 86, 127-165.
- DUCHI V., SANTONI S. (1978) - *Metamorphism and Metal Mobilization in Calcareous Rocks from Campiglia Marittima Mineralized Area*. Atti Accademia Naz. dei Lincei, Rend., Vol. LXV - 2° sem., Fasc. 5, I Nota, 190-195; II Nota, Fasc. 6, 324-331.
- FERRARA G. (1962) - *Nuovi dati sull'intrusione terziaria del Campigliese*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Serie (A), 69, 559-583.
- FLANAGAN F. J. (1973) - *1972 Values for International Geochemical Reference Samples*. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 1189-1200.
- GRANIER C. (1973) - *Introduction à la prospection géochimique des gites métallifères*. Masson et C.ie, Paris.
- MARINELLI G. (1961) - *L'intrusione terziaria di Gavarrano*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. (A), 68, 117-194.
- MARINELLI G. (1975) - *Magma Evolution in Italy*. In: *Geology of Italy*; Ed. C. H. Squyres; Pub. The Earth Sc. Soc. of the Libyan Arab Republic, Tripoli, pp. 165-219.
- TANELLI (1977) - *I giacimenti a skarn della Toscana*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 33, 865-893.
- WEDEPHOL K. H. (1978) - *Handbook of Geochemistry*, Vol. II-3 e II-5, Berlin-Heidelberg-New York, Springer Verlag.