

I GIACIMENTI DI CAOLINO DELLA ZONA DI SERRENTI-FURTEI (SARDEGNA MERIDIONALE). LE PIRITI DEI CAOLINI E IL LORO CONTENUTO IN Ni e Co QUALI INDICATORI GENETICI

MARIA IGNAZIA ASUNIS, ROSETTA PORCU, IVO URAS

Istituto di Giacimenti Minerari, Geofisica e Scienze Geologiche della Facoltà di Ingegneria
dell'Università, Piazza d'Armi, 09100 Cagliari

RIASSUNTO. — Il caolino dell'area di Serrenti-Furtei contiene, a zone, più o meno abbondante pirite sotto forma di cristallini isolati o riuniti in sciami. Il caolino, secondo gli Autori che se ne sono fin qui occupati e secondo gli estensori della presente nota, si è formato per un'azione idrotermale in lave e soprattutto piroclastiti. Le evidenze di campagna e di laboratorio sembrano indicare, in modo abbastanza netto, la stessa genesi per la pirite.

Partendo da questo assunto è parso interessante verificare la validità dell'analisi del contenuto in Co e Ni delle stesse piriti e del loro rapporto quale indicatore genetico. Secondo la letteratura infatti, esso permetterebbe di distinguere le piriti di origine sedimentaria da quelle idrotermali e da quelle vulcanico-esalative.

I valori del rapporto Co/Ni (media 2,6) ottenuti si inseriscono bene nel campo definito in letteratura come proprio delle piriti idrotermali. Trova così conferma, da un lato la validità del rapporto Co/Ni quale indicatore genetico e dall'altro si è aggiunto un nuovo dato per l'interpretazione del fenomeno di caolinizzazione dell'area.

ABSTRACT. — The Serrenti-Furtei area (Southern Sardinia) is characterized by kaolin deposits locally rich of pyrite. This pyrite may occur as isolated crystals or as swarms of fine-grained crystals.

According to the literature and the Authors of the present paper, the kaolin has been made by activity of hydrothermal fluids on lavas and piroclastic rocks.

Field and laboratory data seem to confirm the same genesis for the pyrite. From this preliminary hypothesis, the Authors used the Co and Ni contents and their ratios in the pyrite as genetic marker. These contents in fact allow to distinguish the sedimentary, hydrothermal and volcanic-exhalative origins of pyrite.

The ratios Co/Ni (average 2.6) confirm the hydrothermal origin of pyrite; thus the results remark the validity of Co/Ni contents as genetic marker, and furnish further data on the caolinization phenomena of the area.

1. Introduzione

L'area di Serrenti-Furtei, situata nella Sardegna meridionale sul bordo orientale della fossa tettonica del Campidano, è ampiamente costituita da vulcaniti e da piroclastiti da acide a neutre. Esse sono più o meno abbondantemente caolinizzate talvolta in modo tale da dar luogo a caolini sfruttabili industrialmente. Essi si presentano in modo discontinuo più o meno ricchi di pirite.

Il nostro studio intende verificare l'esistenza di una possibile correlazione tra il rapporto Co/Ni nella pirite e la sua genesi, partendo, come si è già detto, dall'assunto, sostenuto da molti Autori, che esso possa rappresentare un buon indicatore genetico.

BRALIA et alii (1979), riprendendo anche le teorie di PRICE (1972), vedono una relazione tra l'origine della pirite e le quantità di Co e Ni in essa presente e soprattutto il loro rapporto.

Secondo tali Autori:

- le piriti sedimentarie presentano valori molto bassi nel rapporto Co/Ni (media 0,63);
- le piriti di origine idrotermale mostrano contenuti di Co e Ni abbastanza variabili e un rapporto Co/Ni al di sotto di 5;
- le piriti di origine vulcanico-esalativa hanno tale rapporto in un range tra 5 e 50.

A considerazioni non dissimili erano precedentemente pervenuti HAWLEY (1952) e HAWLEY and NICHOL (1961) individuando

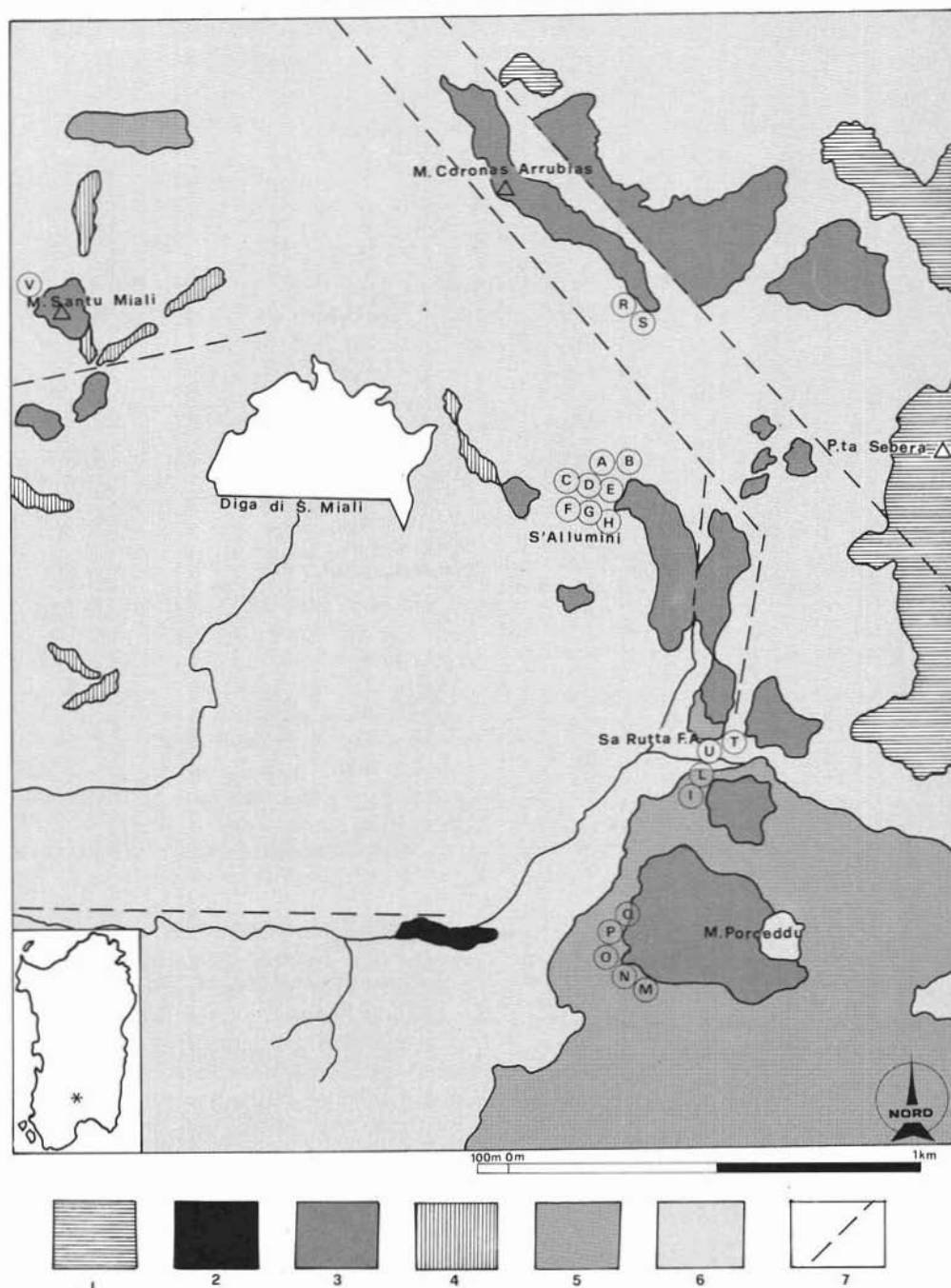


Fig. 1. — Schema geologico. - *Legenda*: 1) conglomerato ad Ostree e calcari (Miocene); 2) calcari selciosi (Miocene?); 3) crostone siliceo; 4) filoni silicei; 5) tufi e caolini in tufi; 6) andesiti, breccie andesitiche e caolini in andesiti; 7) faglie.

una relazione tra tenori in Co e Ni delle piriti, la temperatura di formazione e la profondità.

Ancora prima AUGER (1941) aveva notato un rapporto tra il Co e il Ni delle piriti e la profondità di prelievamento dei campioni.

GOLDSCHMIDT (1954) e LOFTUS-HILLS and SOLOMON (1967) stabilirono delle relazioni tra tenori in Ni e Co e tipi magmatici, nel senso che entrambi decrescono all'aumentare dell'acidità. Il Ni però decresce più rapidamente in quanto, durante la cristallizzazione, tende a passare nella fase solida mentre il Co tende a concentrarsi nei residui fluidi.

L'origine della roccia in cui si è formata la pirite influisce sul valore del rapporto Co/Ni secondo MOOKERJEE and PHILIP (1979), i quali fanno notare come le pirite di formazioni sedimentarie, quelle di filoni vulcanico-idrotermali e quelle di vulcaniti metamorfosate, presentino rapporti Co/Ni distinti.

L'argomento della presente nota, che ci è sembrato meritevole di una comunicazione e di una discussione a sè, verrà comunque ripreso in un lavoro generale sui depositi caolinici della zona, attualmente in corso, che prenderà in esame in modo dettagliato il meccanismo dell'alterazione caolinica e la distribuzione del Co e Ni nelle facies litologiche da sane ad alterate, sino a completamente caolinizzate.

2. Notizie geopetrografiche e minerogenetiche

Il vulcanismo oligo-miocenico che ha interessato buona parte del bordo orientale della fossa tettonica del Campidano, caratterizzata da una serie di faglie disposte parallelamente e con direttrice principale NW-SE, ha messo in posto lungo queste discontinuità tettoniche una serie di vulcaniti a chimismo variabile. La zona di Serrenti-Furtei nella quale le formazioni effusive sono prevalentemente di tipo andesitico, s'inserisce in questo contesto geologico e si differenzia dalle aree circostanti per i fenomeni di caolinizzazione che in essa si sono sviluppati dopo la messa in posto delle vulcaniti.

In effetti, nell'area in esame, semplificando, si riconoscono due episodi nell'attività vulcanica: il primo caratterizzato dall'emissione di lave di tipo andesitico che hanno generato una morfologia a domi vulcanici, il secondo di tipo piroclastico con deposizione di materiali dapprima grossolani e poi sempre più sottili, con morfologia tabulare. Essi giacciono comunemente a tetto delle lave.

Le lave sono rappresentate per lo più da andesiti anfiboliche. Secondo il CAVINATO (1935) al microscopio presentano una struttura porfirica con tessitura isotropa e una paragenesi caratterizzata dalla presenza di orneblenda verde e un plagioclasio di tipo andesinico.

Durante la deposizione dei tufi, in alcune zone dovevano essere presenti piccoli bacini lacustri nei quali si è avuta la deposizione delle piroclastiti. Di tale ambiente fanno fede i livelli con tracce di organismi vegetali e sostanza carboniosa che si rinvencono intercalati alle bancate più francamente tufacee. Non è neppure da escludere in via di ipotesi, che il materiale tufaceo sia stato in parte rimaneggiato forse ad opera delle acque meteoriche e risedimentato nelle depressioni lacustri.

Alla fase principale dell'attività vulcanica ha fatto seguito una fase idrotermale con infiltrazione di acque sulfuree lungo fratture (diaciasi di raffreddamento e faglie) che hanno mobilizzato la silice, i metalli alcalini e alcalino-terrosi e il ferro presente nelle rocce vulcaniche (ROSSETTI, 1963). In particolare la silice è andata concentrandosi nelle fratture generando vene calcedoniose oppure ha silicizzato la roccia, o ancora ha formato un caratteristico crostone. Il crostone siliceo è potente alcuni metri nel rilievo di M. Coronas Arrubias mentre normalmente ha uno spessore di circa mezzo metro; esso si è formato principalmente in seguito a processi di tipo idrotermale.

La copertura sedimentaria miocenica costituita da un conglomerato ad Ostree e da un calcare organogeno, ricopre i rilievi vulcanici nel bordo orientale dell'area presa in considerazione (PECORINI, 1966) (fig. 1).

Arrivando alla pirite, oggetto del nostro studio, diremo che essa si presenta dispersa sotto forma di piccoli cristalli che solo eccezionalmente raggiungono dimensioni di qualche mm. Le facies piritose si rinvencono indistintamente sia nei caolini prodotti per alterazione di tufi (M. Porceddu) che in quelli formati in rocce andesitiche (S'Allumini e M. Coronas Arrubias) e si riconoscono in loco per il loro colore grigio chiaro. La giacitura di queste facies è abbastanza caratteristica e conferma l'origine della pirite ad opera dei fluidi risalenti idrotermali. Per-



Fig. 2. — Cristalli cubici di pirite dispersi nel caolino (campione SF 125, sezione lucida, N //, X 110).



Fig. 3. — Cristalli di pirite concentrati all'interno dei fantasmi dei minerali femici (campione SF 215, sezione lucida, N //, X 40).

tanto il caolino piritoso si concentra in plaghe cupoliformi, con la pirite in concentrazione maggiore nelle zone più interne.

Questa giacitura è evidente a M. Coronas Arrubias, a S'Allumini e nella zona di M. Porceddu dove le plaghe di caolino piritoso appaiono discordanti rispetto alla giacitura delle colate e dei banchi di tufo.

I cristalli di pirite che hanno nel caolino una distribuzione abbastanza varia, possono apparire:

- 1) dispersi piuttosto omogeneamente in certe parti del caolino (fig. 2);
- 2) concentrati in aggregati che frequentemente si trovano all'interno dei fantasmi dei minerali femici (fig. 3);
- 3) concentrati in piccole vene (fig. 4).

L'analisi al microscopio a luce riflessa ha anche evidenziato l'habitus della pirite che

si presenta in cristalli cubici oppure in mascherelle (URAS, 1971).

Oltre che nei caolini è stata individuata la presenza di pirite nelle andesiti alterate del rilievo di M. Santu Miali. Anche qui la pirite, oltre a trovarsi dispersa nella roccia in singoli cristalli o in aggregati all'interno dei femici, si trova in venule talvolta accompagnata da calcite e/o quarzo.

La pirite associata ai caolini dell'area di Serrenti-Furtei è stata oggetto di studio da parte di diversi Autori che l'hanno sempre collegata ai fenomeni di caolinizzazione che in quest'area si sono sviluppati (VARDABASSO e GRIMALDI, 1935; COCCO e MELONI, 1948; ROSSETTI, 1963; URAS, 1971; URAS, 1974).

ROSSETTI (1963) attribuisce ad un episodio idrotermale conseguente alla messa in posto delle lave oligo-mioceniche, la pre-

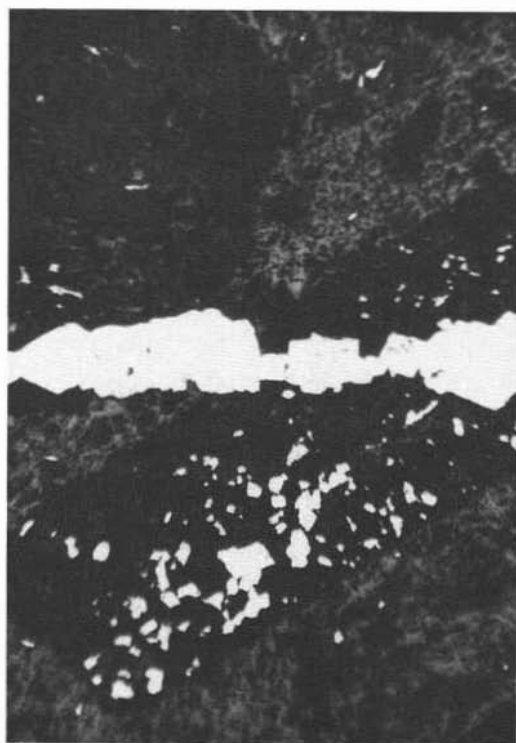


Fig. 4. — Pirite in venette (campiono SF 215, sezione lucida, N //, X 40).

senza di pirite nei caolini di Serrenti e ad essa assegna un'«importanza fondamentale nei processi che hanno generato la caolinizzazione».

L'origine idrotermale della pirite viene ribadita da URAS (1971) il quale ipotizza che questa si sia formata per reazione del ferro dilavato dai minerali femici e dalla magnetite con l'idrogeno solforato contenuto nella fase idrotermale e fumarolica che ha fatto seguito alla messa in posto delle lave.

Alterandosi, la pirite può produrre solfati, zolfo, ossidi ed idrossidi di ferro. In particolare ROSSETTI e STZIA (1958) hanno riconosciuto nell'area di Serrenti-Furtei una serie di minerali, principalmente: pisanite, boothite, alunogeno, mendozite, mirabilite ed epsomite.

I campioni presi in esame in questo lavoro (tab. 4) sono stati scelti in maniera tale che non presentassero minerali di alterazione o comunque fenomeni di alterazione. Tutti, tranne il campione SF 215, sono relativi a piriti di caolini. Questo rappresenta invece

TABELLA 1
Condizioni strumentali
per le analisi al Plasma

PLASMA 100 85245-03 5 NOV 81

PF WP PWR NAMEI
1 0 3 CO NI

ML/M POLY HG STAT #ANAL #RDG
2.0 25 1 1 0 3

#	EL	NM	MM	#D	UNIT	BC	SEC
1	CO	228.61	14	3	PPM	0	3.0
2	NI	231.60	14	3	PPM	3	5.0

pirite proveniente da un'andesite alterata di M. Santu Miali e più precisamente da piccole venette piritose in associazione, come si è precedentemente indicato, con calcite e quarzo. Ogni cura è stata presa durante il campionamento onde evitare inquinamenti con piriti ossidate o con ossidi vari di ferro. A maggior garanzia sono stati eseguiti sui materiali prelevati anche dei controlli mediante analisi al microscopio e ai raggi X.

3. Parte sperimentale

3.1. Campionatura e metodo analitico

Sono stati presi in considerazione 20 campioni di caolino o roccia caolinizzata da diverse cave dell'area in studio, di cui 8 nella cava di S'Allumini (SA), 7 a M. Porceddu (MP), 2 a M. Coronas Arrubias (CA), 2 a Sa Rutta F.A. (SRFA) e uno a M. Santu Miali (SM).

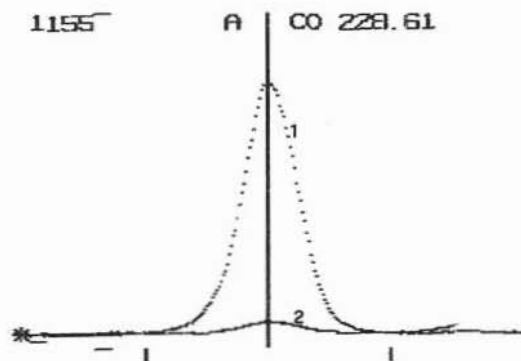


Fig. 5. — Condizioni analitiche del Co: il plot 1 corrisponde allo standard di 10 ppm di Co in soluzione acquosa, il plot 2 allo standard costruito a 0,5 ppm di Co in soluzione acida contenente il 25% in Fe e 0,1 ppm in Ni.

TABELLA 2

I valori in Fe, Co e Ni di tre standard costruiti confrontati con i valori strumentali ottenuti permettono di stimare errori percentuali accettabili

STANDARD COSTRUITI	Fe			Co			Ni		
	OTTENUTO	NOMINALE	ERRORE	OTTENUTO	NOMINALE	ERRORE	OTTENUTO	NOMINALE	ERRORE
	%	%	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%
I	42.78	42.00	+1.9	1.52	1.50	+1.3	0.18	0.20	-10
II	37.76	37.00	+2.1	1.04	1.00	+4.0	0.46	0.50	-8
III	24.44	25.00	-2.2	0.57	0.50	+14.0	0.11	0.10	+10

I campioni sono stati frantumati fino a raggiungere una granulometria di 0,25 mm e la pirite è stata separata dal caolino con ioduro di metilene (densità $3,26 \pm 0,01$). Quindi si è proceduto all'analisi chimica della pirite.

Si sono pesati da 0,25 a 0,5 grammi di campione essiccato a 105°C , poi si è proceduto all'attacco acido con acqua regia, portando a volume in soluzione cloridrica al 10%. La determinazione del Fe è stata ese-

guita con uno Spettrofotometro A.A. Perkin Elmer Mod. 430. Per quanto riguarda il Fe sono stati trovati valori compresi tra il 34 e il 45% corrispondenti ad un contenuto in pirite oscillante tra il 69 e il 91%. Non è stato possibile ottenere purezze maggiori perchè, pur avendo raggiunto dimensioni granulometriche basse, alcuni granuli presentavano ancora misti pirite-caolino. D'altra parte spingendo oltre la macinazione si rischiava di pregiudicare la separabilità con liquidi pesanti. Il Co e il Ni sono stati determinati con uno Spettrometro ICP Plasma 100 della Instrumentation Laboratory che presenta limiti di rivelabilità migliori dell'A.A.S., perchè una buona parte dei nostri campioni presentavano contenuti assai bassi in Ni e Co.

È stato fatto anche un confronto tra i valori ottenuti con entrambi i metodi, quando la concentrazione lo permetteva, ottenen-

TABELLA 3

Si riportano i valori in Co, Ni e Fe e i relativi parametri statistici riferiti al campione SFD 4 analizzato sette volte onde verificare il metodo di analisi applicato

	Co ppm	Ni ppm	Fe %
D ₄ ₁	279	138	40.89
D ₄ ₂	277	136	40.89
D ₄ ₃	278	139	40.89
D ₄ ₄	282	143	40.89
D ₄ ₅	289	144	40.89
D ₄ ₆	277	139	39.55
D ₄ ₇	284	141	40.89
\bar{x}	281	140	40.70
σ_{n-1}	4.45	2.8	0.51
$\sigma_{\%}$	1.47	1.86	1.15

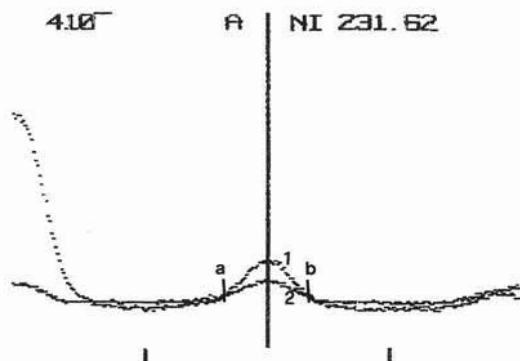


Fig. 6. — Condizioni analitiche per il Ni: il plot 1 corrisponde allo standard di 1 ppm in soluzione acquosa, il plot 2 rappresenta lo standard costruito a 0,5 ppm in soluzione acida contenente il 37% in Fe e 1 ppm in Co. Confrontando le loro linee di base si nota l'esigenza di apportare una correzione del fondo contrassegnata con a e b.

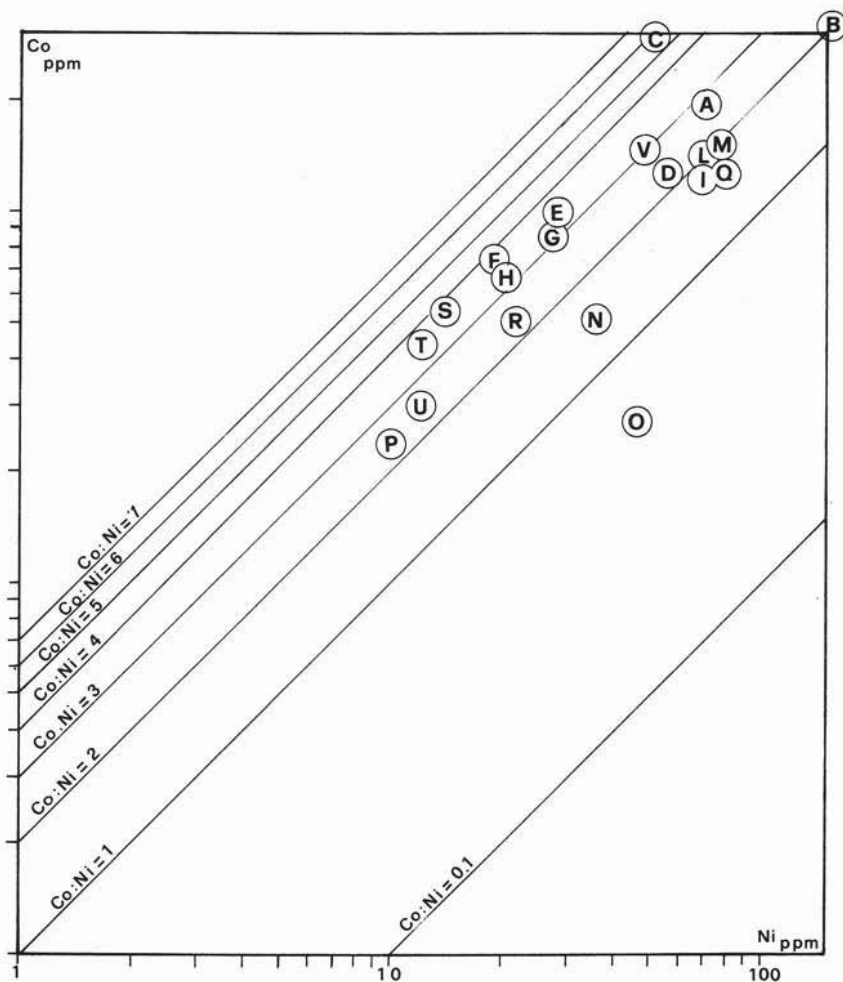


Fig. 7. — Diagramma dei valori in Co-Ni di ciascun campione. Per la provenienza dei campioni si rimanda alla tab. 4.

do coincidenze più che buone.

In tab. 1 sono riassunte le condizioni operative del Plasma ICP relative all'analisi del Co e del Ni; da essa si può vedere che il livello di potenza della torcia (*PWR*) è 3, equivalente a 1,2 Kw, che la velocità di aspirazione della pompa peristaltica (*ML/L*) è di 2,0 ml/min. e che il tempo di aspirazione rapida del campione (*PDLY*) è di 25 sec.. La stessa tab. 1 indica che il valore della quantità di Co e Ni rappresenta la media di tre letture sequenziali (*RDG*) date in ppm (*UNIT*) alle lunghezze d'onda (*NM*) 228,61 nanometri per il Co e 231,60 nanometri per il Ni. *MM* rappresenta l'altezza della torcia espressa in millimetri e *SEC* i tempi di in-

tegrazione.

È da notare che mentre per il Co non è stato necessario introdurre il correttore di fondo ($BC = 0$) (vedi fig. 5), per il Ni è stata effettuata la correzione del fondo sia a destra che a sinistra del picco ($BC = 3$) (vedi fig. 6).

3.2. Verifica dello strumento

La precisione della misura dello strumento è stata verificata costruendo degli standards rispecchianti la matrice dei nostri campioni, pesando quantità note di Fe_2O_3 spepure (*SMC*) e portandoli in soluzione come i campioni. A queste soluzioni, acide al 10 %

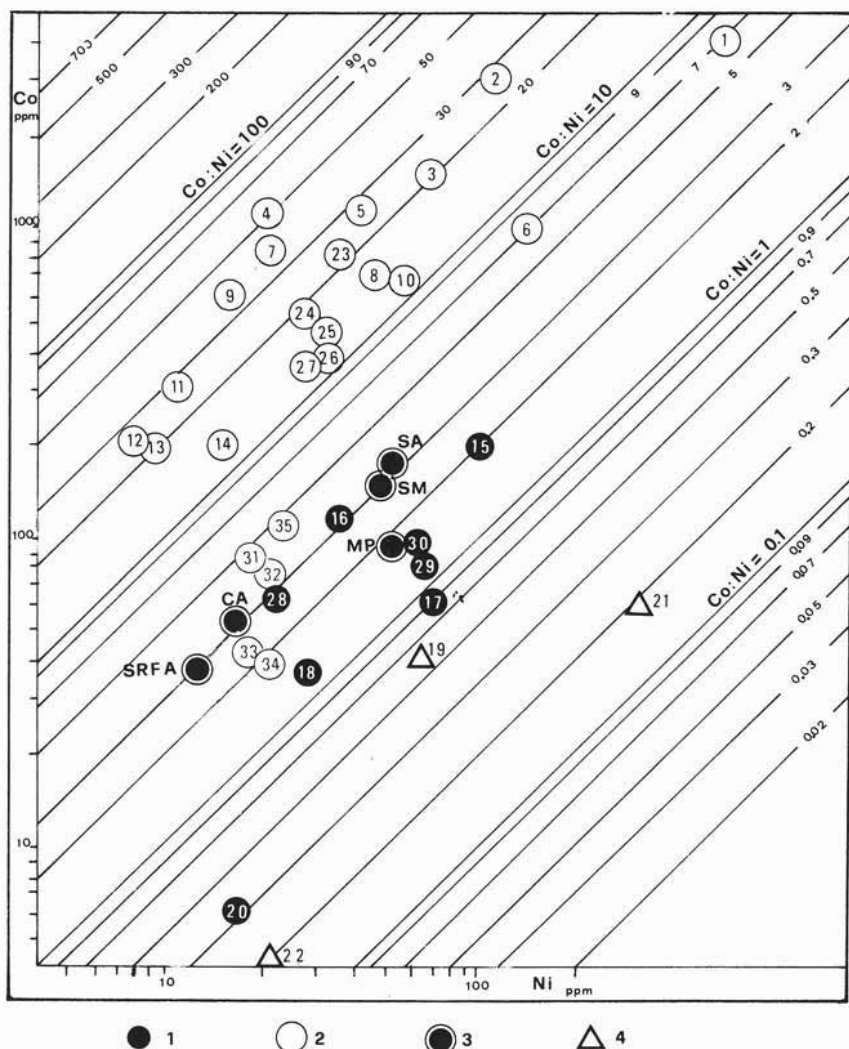


Fig. 8. — *Legenda:* 1) piriti in vene, 2) piriti digiacimenti massivi, 3) piriti nei caolini di Serrenti-Furtei, 4) piriti sedimentarie.

In figura: 1 - Ingladhah, India, 21 campioni (MOOKHERJEE and PHILIP, 1979); 2 - Chibougamau, Canada, 4 campioni (HAWLEY and NICHOL, 1961); 3 - Shirataki, Giappone, 77 campioni (ITO, 1971 b); 4 - Sulitjelma, Norvegia, numero dei campioni non precisato (GEHRISH et alii, 1975); 5 - Noranda, Canada, 8 campioni (HAWLEY and NICHOL, 1961); 6 - Texasgulf, Canada, 30 campioni (FARKAS, 1973 in MERCER, 1976); 7 - Quemont, Canada, 4 campioni (HAWLEY and NICHOL, 1961); 8 - Bathurst Newcastle, Canada, 7 campioni (SUTHERLAND, 1967); 9 - Normethal, Canada, 12 campioni (HAWLEY and NICHOL, 1961); 10 - Flin Flon, Canada, 3 campioni (HAWLEY and NICHOL, 1961); 11 - Manitowadge, Canada, 8 campioni (HAWLEY and NICHOL, 1961); 12 - Mount Read, Tasmania, 1 campione (LOFTUS-HILLS and SOLOMON, 1967); 13 - Yanahara,

Giappone, 19 campioni (YAMAMOTO et alii, 1968 in MERCER, 1975); 14 - Cipro, numero dei campioni non specificato (JOHNSON, 1972); 15 - Nigadoo, Canada, 1 campione (SUTHERLAND, 1967); 16 - Agnese, Italia (Toscana meridionale), 6 campioni (DILL, 1979); 17 - Lyell occidentale, Tasmania, 8 campioni (LOFTUS-HILLS and SOLOMON, 1967); 18 - Accesa, Italia (Toscana meridionale), 11 campioni (DILL, 1979); 19 - media delle piriti sedimentarie (PRICE, 1972); 20 - Sulitjelma, Norvegia, numero di campioni non specificato (GEHRISH et alii, 1975); 21 - Que River, Australia, 9 campioni (LOFTUS-HILLS and SOLOMON, 1967); 22 - Zeehan Queen, Australia, 7 campioni (LOFTUS-HILLS and SOLOMON, 1967); 23 - Valmaggione, Italia (Toscana meridionale), 2 campioni (BRALIA et alii, 1979); 24 - Campiano, Italia (Toscana me-

per HCl, sono state aggiunte diverse quantità a contenuto noto di Co e Ni. I risultati sono riportati in tab. 2. L'esame di questa permette di concludere che la precisione dello strumento è più che buona ed in essa trovano pertanto conforto i nostri dati sperimentali.

3.3. Verifica del metodo

Per controllare l'esattezza del metodo è stato preso in esame il campione SFD 4. Si sono fatte 7 pesate, ciascuna delle quali è stata attaccata con l'attacco acido precedentemente descritto.

Il Fe è stato determinato con lo spettrofotometro ad assorbimento atomico mentre il Co e Ni col Plasma ICP. I parametri statistici ricavati (σ_{n-1} = deviazione standard, $\sigma\%$ = coefficiente di correlazione) hanno dimostrato la validità e la ripetibilità del metodo (vedi tab. 3).

3.4. Discussione dei dati sperimentali

Prima di discutere i risultati è necessario specificare che non essendo stata raggiunta nei nostri campioni la purezza assoluta come pirite per i diversi motivi precedentemente indicati, i tenori in Co e Ni ottenuti e riportati in tab. 4 (1^a e 2^a colonna) sono stati ricalcolati riportando a 100 il tenore in FeS₂ (6^a e 7^a colonna). In colonna 5 si riporta il tenore in FeS₂ corrispondente al tenore in Fe determinato sperimentalmente, riportato in colonna 4. In colonna 3 si riportano invece i valori del rapporto Co/Ni. Nella tab. 4 si può notare come i tenori in Co* nei campioni esaminati oscillino tra 24 e 341 ppm con un valore medio di 112 ppm mentre i tenori in Ni* sono più bassi e oscillano in un range più ristretto: tra 10 e 170 ppm con un valore medio di 47 ppm.

Un esame dei risultati suddivisi per aree mostra per le zone di S'Allumini, un tenore

medio in Co* di 159 ppm contro 56 ppm in Ni*; per la zona di M. Porceddu si sono registrati tenori medi di 91 ppm in Co* e 55 ppm in Ni*.

È pertanto possibile notare come per le due zone sopra indicate il tenore medio in Ni* si è mantenuto all'incirca costante, mentre il Co* nelle pirite provenienti dalla cava di S'Allumini si è rivelato più alto. Dai valori del rapporto Co/Ni calcolati sui dati delle colonne 1^a e 2^a della tab. 4 e riportati come si è detto nella colonna 3^a, si può desumere:

- 1) per la zona di S'Allumini il rapporto Co/Ni oscilla tra 2,00 e 5,47 con una media di 3,27;
- 2) per la zona di M. Porceddu il rapporto Co/Ni presenta un range tra 0,58 e 2,42 con una media di 1,68;
- 3) per tutta l'area in esame, e quindi comprensiva anche delle zone non citate ai precedenti punti 1 e 2, il rapporto Co/Ni ha un range che va da 0,58 a 5,47 con una media di 2,6.

3.5. Considerazioni sui risultati

In fig. 7 i tenori in Co* dei campioni di pirite sono stati riportati in ordinate, quelli in Ni* in ascisse e sono state individuate le rette corrispondenti ai diversi valori nel rapporto Co/Ni.

È stato così possibile notare come un solo campione presenti un valore del rapporto Co/Ni inferiore a 1, mentre per la maggior parte dei campioni tale rapporto è compreso tra 1 e 4. È stato inoltre possibile individuare 2 campi:

- 1) Co/Ni < 2 per la quasi totalità dei campioni provenienti dalla zona di M. Porceddu;
- 2) Co/Ni > 2 per tutti i campioni provenienti dalle altre zone e precisamente S'Allumini, M. Coronas Arrubias e Sa Rutta F.A..

ridionale), 15 campioni (BRALIA et alii, 1979); 25 - Gavorrano, Italia (Toscana meridionale), 8 campioni (BRALIA et alii, 1979); 26 - Rigoloccio, Italia (Toscana meridionale), 3 campioni (BRALIA et alii, 1979); 27 - Niccioleta, Italia (Toscana meridionale), 9 campioni (BRALIA et alii, 1979); 28 - Bocchegiano, Italia (Toscana meridionale), 4 campioni (BRALIA et alii, 1979); 29 - Toscana meridionale, Italia, 6 campioni (BRALIA et alii, 1979); 30 - Toscana meridionale, Italia, 8 campioni (BRALIA et

alii, 1979); 31 - Molognioni, Italia (Toscana meridionale), 63 campioni (BRALIA et alii, 1979); 32 - Ballarino, Italia (Toscana meridionale), 89 campioni (BRALIA et alii, 1979); 33 - Botroni, Italia (Toscana meridionale), 68 campioni (BRALIA et alii, 1979); 34 - Baciolo, Italia (Toscana meridionale), 65 campioni (BRALIA et alii, 1979); 35 - Ritorto, Italia (Toscana meridionale), 107 campioni (BRALIA et alii, 1979).
Da BRALIA et alii (1979) modificato ed integrato.

TABELLA 4

I tenori in Co, Ni e Fe di ciascun campione analizzato si riportano rispettivamente in 1^a, 2^a e 4^a colonna. Nella 3^a colonna viene messo in evidenza il valore del rapporto Co/Ni; la provenienza di ciascun campione viene invece riportata in colonna 8

SERIE	N.	1 Co ppm	2 Ni ppm	3 Co/Ni	4 Fe %	5 FeS ₂ %	6 Co* ppm	7 Ni* ppm	8 provenienza	
A	SF	3	158	59	2.67	40.40	81.72	193	72	SA
B	SFD	4	281	140	2.00	40.70	82.33	341	170	SA
C	SF	5	246	45	5.47	41.80	84.56	291	53	SA
D	SFD	7	102	46	2.22	40.46	81.85	125	56	SA
E	SF	219	79	23	3.43	40.40	81.72	97	28	SA
F	SF	220	58	15	3.87	39.18	79.26	73	19	SA
G	SF	221	69	22	3.14	40.00	80.91	85	27	SA
H	SF	222	54	16	3.37	40.40	81.72	66	20	SA
I	SF	225	104	61	1.70	42.32	85.61	122	72	MP
L	SF	226	123	63	1.95	44.00	89.00	138	71	MP
M	SF	227	119	60	1.98	39.18	79.26	150	76	MP
N	SF	229	41	29	1.41	40.00	80.91	51	36	MP
O	SF	231	18	31	0.58	33.12	67.00	27	46	MP
P	SF	232	17	7	2.42	35.60	72.01	24	10	MP
Q	SF	233	88	52	1.69	34.00	68.78	128	76	MP
R	SF	211	42	19	2.21	41.80	84.56	50	22	CA
S	SF	217	47	12	3.92	42.82	86.62	54	14	CA
T	SF	223	39	11	3.54	44.00	89.00	44	12	SRFA
U	SF	224	27	11	2.45	44.00	89.00	30	12	SRFA
V	SF	215	119	40	2.97	40.44	81.80	145	49	SM

SA = S'Allumini, MP = Monte Porceddu, CA = M. Coronas Arrubias, SRFA = Sa Rutta Franciscu Acca, SM = Monte Santu Miali.

Nel secondo campo si possono individuare tre gruppi:

- il primo con tenori in Co* e Ni* elevati e relativi ai campioni provenienti dalla zona di S'Allumini e M. Santu Miali,
- il secondo con tenori in Co* e Ni* intermedi propri dei campioni provenienti da M. Coronas Arrubias,
- il terzo con tenori in Co* e Ni* bassi per campioni provenienti da Sa Rutta F.A..

Un confronto tra il rapporto Co/Ni dei campioni in esame e i valori ottenuti per di-

versi giacimenti da altri AA., ha permesso di pervenire a certe conclusioni. Si è notato appunto, come i nostri campioni si inseriscono nel campo delle pirite definite idrotermali da BRALIA et alii (1979) con tenori in Co piuttosto bassi e rapporti Co/Ni inferiori a 5.

Essi si distinguono da quelli con tenori in Co alti e rapporti Co/Ni maggiori di 5 provenienti da giacimenti a solfuri massivi, oltre che da quelli di origine sedimentaria aventi un rapporto Co/Ni inferiore a 1 (fig. 8).

4. Conclusioni

In base ai risultati ottenuti si possono pertanto ipotizzare le seguenti conclusioni.

1. Le pirite associate ai depositi caoliniferi di Serrenti-Furtei presentano un valore medio dei rapporti Co/Ni di 2,6 che si inserisce nel gruppo dei depositi di pirite di origine idrotermale (BRALIA et alii, 1979).

2. È stato possibile notare come le pirite dei caolini della zona di M. Porceddu presentino rapporti Co/Ni inferiori a quelli dei giacimenti caoliniferi di S'Allumini e M. Coronas Arrubias. Ciò è dovuto non tanto ad un impoverimento in Ni quanto ad un arricchimento in Co dei secondi rispetto ai primi.

3. I rapporti Co/Ni ottenuti in questo lavoro, confrontati con i risultati ottenuti da altri AA., hanno confermato il fatto che il metodo del rapporto Co/Ni offre possibilità di risalire all'ambiente genetico dei giacimenti di pirite.

4. La genesi idrotermale della pirite tro-

va conferma anche nelle considerazioni fatte in campagna e al microscopio che mettono in evidenza come questo minerale sia secondario rispetto ai minerali formati durante la cristallizzazione del magma e si formi talvolta all'interno dei femici dopo alterazione.

5. Si è notato per le pirite dei caolini della zona di M. Porceddu rapporti Co/Ni inferiori a quelli del giacimento caolinifero di S'Allumini e M. Coronas Arrubias. Si pensa che ciò sia da riferire all'influenza sul rapporto Co/Ni della roccia madre, diversa per le due zone. Ci si propone comunque di tornare su questo argomento nel lavoro sistematico sui depositi della zona, attualmente in corso, con uno studio dettagliato dell'alterazione caolinica e della distribuzione Co/Ni nelle diverse facies litologiche da sane ad alterate sino a completamente caolinizzate.

Ricerca eseguita nell'ambito dei contributi ministeriali per la ricerca, titolare Prof. IVO URAS, presso l'Istituto di Giacimenti Minerari, Geofisica e Scienze Geologiche della Facoltà di Ingegneria di Cagliari.

BIBLIOGRAFIA

- AUGER P.E. (1941) - *Zoning and district variations of minor elements in pyrite of Canadian gold deposits*. Econ. Geol., 36, 401-423.
- BRALIA A., SABATINI G., TROJA F. (1979) - *Revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems*. Mineral. Deposita, 14, 353-374.
- CAVINATO A. (1935) - *Studi petrografici sulla Sardegna sud-orientale*. Padova, Soc. Cooperat. Tip.
- COCCO G., MELONI M. (1948) - *Il caolino di Serrenti-Furtei (Sardegna)*. Rend. Sem. Sc. Univ. Cagliari, XVIII Fasc. Unico, pp 84-95.
- DILL H. (1979) - *Lagerstättenkundlichen Untersuchungen zur Entstehung der Pyritführenden Blei-Kupfer-Zink-Lagerstätten Accessa (SW-Toskana)*. Mineral. Deposita, 14, 57-80.
- FARKAS A. (1973) - *A trace element study of the Texas Gulf Orebody Timmings, Ontario*. Thesis Univ. of Alberta, 148 pp., unpublished.
- GEHRISCH W., MAUCHER A., NIELSEN H. (1975) - *Sulfur-isotope and trace elements analyses from Sulitjelma orebodies, Northern Norway*. Mineral. Deposita, 10, 57-69.
- GOLDSCHMIDT V.M. (1954) - *Geochemistry*. London, Oxford Univ. Press, 730 p.
- HAWLEY J.E. (1952) - *Spectrographic studies of pyrite in some Eastern Canadian gold mines*. Econ. Geol., 47, 260-304.
- HAWLEY J.E., NICHOL I. (1961) - *Trace elements in pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite of different ores*. Econ. Geol., 56, 467-486.
- Itoh S. (1971 b) - *Minor elements in sulphide minerals from Shirataki mine, Kochi Prefecture, Japan*. Bull. Geol. Surv. Japan, 22, 367-384.
- JEFFERY P.G. (1970) - *Chemical methods of rock analysis*. Pergamon Press.
- JOHNSON A.E. (1972) - *Origin of the Cyprus pyrite deposits*. Int. Geol. Congr. 24th Sess., Montreal, Sect. 4, Miner. Deposits, pp. 291-298.
- LOFTUS-HILLS G., SOLOMON M. (1967) - *Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis*. Mineral. Deposita, 2, 228-242.
- MERCER W. (1976) - *Minor elements in metal deposits in sedimentary rocks - a review of the recent literature*. In: *Handbook of strata-bound and Stratiform Ore Deposits*. Wolf K.H. (ed.), vol. 2, pp. 1-28, Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier.
- MOOKHERJEE A., PHILIP R. (1979) - *Distribution of copper, cobalt and nickel in ores and host-rocks, Ingadhal, Karnataka, India*. Mineral. Deposita, 14, 33-55.
- PECORINI G. (1966) - *Sull'età « oligocenica » del vulcanismo al bordo orientale della fossa tettonica del Campidano (Sardegna)*. Accad. Naz. Lincei, Rend. Sc. fis. mat. e nat., Vol. XL.
- PINTA M. (1971) - *Spectrometrie d'absorption atomique*. Tome II, Masson et Cie Orstom.

- PRICE B.G. (1972) - *Minor elements in pyrites from the Smithers Map area, B.C. and exploration applications of minor elements studies*. Thesis Univ. of British Columbia, 270 pp., unpublished.
- ROSSETTI V., SITZIA (1958) - *Su alcuni solfati naturali di Serrenti-Furtei (Cagliari)*. Rend. Sem. Fac. Sci. Univ. Cagliari, XXVIII, fasc. 3-4.
- ROSSETTI V. (1963) - *Il caolino di Serrenti-Furtei (Cagliari). Influenza dei solfuri metallici sulla sua genesi*. Rend. Sem. Fac. Sci. Univ. Cagliari, XXXIII.
- SUTHERLAND J.K. (1967) - *The chemistry of some New Brunswick pyrites*. *Cand. Mineral.*, 9, 71-84.
- URAS I. (1971) - *Giacimenti di caolino in Sardegna. Contributo al problema della genesi*. Atti del 1° Convegno naz. Gruppo Italiano A.I.P.E.A. (Venezia-Faenza, 16-19 maggio).
- URAS I. (1974) - *Notizie sui caolini e le argille della Sardegna*. *La Ceramica*, 1, 17-26.
- VARDABASSO L., GRIMALDI G. (1935) - *I giacimenti di caolino di Serrenti-Furtei*. *Res. Ass. Min. Sarda* n. 4, 19-29.
- VAUGHAN D.J. (1976) - *Sedimentary geochemistry and mineralogy of the sulfides of lead, zinc, copper and iron and their occurrence in sedimentary ore deposits*. *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*. Elsevier, vol. 2, 317-363.
- YAMAMOTO M., OGUSHI N., SAKAI H. (1968) - *Distribution of sulphur isotopes, selenium and cobalt in the Yanahara ore deposits*. *Okayama-Ken, Japan. Geochem. J. Japan*, 2, 137-156.