

BURTET FABRIS B., OMENETTO P.: *Osservazioni sulla mineralizzazione ad ossidi e solfuri del M. Argentario (Grosseto).*

Vengono riferiti in forma sintetica i risultati di uno studio reso possibile dalla cortesia della Società Mineraria dell'Argentario (S.M.A.) e condotto sulle carote dei sondaggi profondi eseguiti dalla stessa Società al M. Argentario, in provincia di Grosseto (Toscana), in un'area comprendente la zona di Poggio Mortaio-Poggio Polveriera e parte dell'antistante Laguna di Levante, 2,5 km a SSW di Orbetello. Dal punto di vista geologico l'area in questione, ricoprente alcuni km², si caratterizza per la presenza (LAZZAROTTO, MAZZANTI e MAZZONCINI, 1964) di una serie *stratigraficamente continua*, di cui tipici costituenti sono i termini inferiori della serie toscana (*Verrucano* e *calcare cavernoso*) nelle loro appendici d'affioramento più meridionali. Dal punto di vista geominerario la zona era nota anche prima della campagna di ricerche effettuate dalla S.M.A. (OLIVERO, 1965; ARISI ROTA e VIGHI, 1972) per l'avvenuta coltivazione a cielo aperto di ammassi di minerale ferro-manganesifero nel calcare cavernoso e per le risultanze di ulteriori lavori minerari (sondaggi, pozzi e gallerie) che avevano accertato la presenza, a letto di quelle ferro-manganesifere (da 100 sino a 400 metri sotto il livello del mare), di mineralizzazioni a solfuri misti nel calcare cavernoso e di mineralizzazioni a pirite e magnetite al contatto con il sottostante Verrucano.

Inquadramento geologico.

La serie stratigrafica locale è costituita dai terreni del Complesso I di LAZZAROTTO, MAZZANTI e MAZZONCINI (1964), rappresentati dal basso all'alto da: a) scisti filladici di probabile età paleozoica (scisti inferiori); b) anageniti, quarziti e filladi del Verrucano (Carnico); c) calcare cavernoso (Norico-Retico). Secondo la ricostruzione degli autori citati, gli scisti inferiori costituiscono una serie da epi- a francamente continentale, con un'interruzione della sedimentazione, probabilmente dovuta a deboli movimenti epigenetici, prima della deposizione del Verrucano trasgressivo. Quest'ultima formazione può essere ritenuta una tipica serie transizionale fra l'ambiente continentale e quello marino evaporitico: consta di scisti argillosi ed arenacei cui nella parte di tetto si intercalano frequenti livelli di quarziti ed anageniti. Nella serie si distingue un orizzonte inferiore (scisti grigio-viola, originari sedimenti argilloso-ferruginosi derivanti dall'erosione di aree continentali ad alterazione lateritica) ed un orizzonte superiore (scisti grigio-verdi) indicante un ambiente

di sedimentazione a concentrazione salinare sempre più elevata, cui ben si riconnette la successiva deposizione della *sabkha* costiera rappresentata dalla formazione evaporitica (calcare cavernoso). Per quanto concerne quest'ultima formazione, al di sotto della parte superficiale trasformata dagli agenti esogeni i sondaggi hanno attraversato una sequenza di sedimenti calcareo-dolomitici, brecciati e vacuolari soprattutto alle quote superiori, di colore grigio e grigio nocciola con tratti di colore più scuro, nei quali si ritrovano frequenti intercalazioni di argilliti grigie o nere, marne e soprattutto di livelli di breccie a cemento carbonatico o argilloso, verso la base argilloscistoso, in concomitanza, in quest'ultimo caso, con la comparsa di argilloscisti grigio-verdi verso il contatto con il Verrucano. Termine tipico di transizione è la Breccia di Tocchi, che sottolinea il passaggio Verrucano-calcare cavernoso, costituita da frammenti di rocce sericitiche in una matrice calcareo-dolomitica.

In questa serie stratigrafica, i cui termini presentano giacitura oscillante intorno a NW con immersione a NE, si inseriscono in condizioni di generale concordanza tre orizzonti metalliferi sovrapposti, a caratterizzazione geochemica ben definita, ad ognuno dei quali la distribuzione delle anomalie relative conferisce una geometria grossolanamente lenticolare. Per conseguenza, detti orizzonti formano una sequenza completa (*per un massimo di 300 metri di serie attraversata*) solo in alcuni sondaggi raggruppati nella fascia centrale dell'area mineralizzata. Nel caso più favorevole, tutta la serie evaporitica sino al contatto con il Verrucano può essere ritenuta sede di un'anomalia pressochè continua nei diversi metalli-base, la zonalità verticale sopra indicata individuandosi in modo chiaro solo per l'addensarsi dei valori massimi dei tenori entro determinati intervalli stratigrafici. La ripartizione dei tre orizzonti metalliferi, nel caso ottimale di massima estensione verticale degli stessi (intorno al centinaio di metri per ognuno) risulta quindi la seguente:

orizzonte 1): a Fe-Mn, nella parte superiore del calcare cavernoso;

orizzonte 2): a Zn, Pb e Fe, nella parte media ed inferiore del calcare cavernoso;

orizzonte 3): a pirite e magnetite dominanti, nella fascia di transizione calcare cavernoso-Verrucano.

Caratteristiche paragenetiche e tessiturali delle mineralizzazioni.

Ad esclusione di quella «ferro-manganesifera» di carattere secondario, a limonite ed idrossidi di manganese, dell'orizzonte 1), di cui non è stato eseguito lo studio, l'esame di dettaglio delle mineralizzazioni a Zn, Pb, Fe e a pirite-magnetite ha permesso di accertare quanto segue:

a) l'orizzonte 2) è risultato sede di una mineralizzazione disseminata a carattere singenetico, a prevalenti solfuri di Zn, Pb e Fe, la cui espressione

più tipica alla scala del campione si riscontra entro livelli caratteristici di breccie, costituite da frammenti calcareo-dolomiti ed argillitici, spesso anche da frammenti di minerale più o meno massiccio, cementati da un sedimento ancora carbonatico, che può essere sterile o contenere a sua volta quantità variabili di minerali metallici;

b) i minerali metallici dell'orizzonte 2) si sono formati durante le varie fasi della evoluzione diagenetica del sedimento che li include, e non si accompagnano ad alcuna « ganga » caratteristica. Indicatori di uno stadio di diagenesi poco avanzata sono gli ubiquitari ed abbondantissimi framboidi di pirite, cui si associano aggregati scheletrici e zonati, « clusters » e coccarde (mono- e polinucleari) di melnicovite-pirite, marcasite e bravoite. Le concrezioni di solfuro di ferro presentano, con frequenza in taluni casi non lontana dalla regola, un nucleo costituito da germi di blenda e in minor misura di galena. Blenda e galena si sviluppano sia in cristalli nella matrice carbonatica, sia in aggregati « coalescenti » con pirite. Caratteristica è la mancanza di inclusioni, se si eccettuano rare diffusioni submicroscopiche di calcopirite nella blenda e tracce di solfosali d'argento nella galena. Tipica di questa paragenesi è la presenza di magnetite con tessiture colloformi e zonate, oppure diffusa in lamelline microfratturate, a « ferro di lancia », di forma e genesi problematiche. In tracce si osservano arsenopirite, calcopirite, tetraedrite, antimonite ed ematite;

c) nella zona di transizione dall'orizzonte 2) all'orizzonte 3), e nella parte di tetto dell'orizzonte 3) le caratteristiche tessiturali della mineralizzazione, ove aumentano decisamente la pirite e la magnetite, si mantengono simili a quelle dell'orizzonte 2). Procedendo tuttavia verso il contatto con il Verucano e parallelamente all'aumentare delle intercalazioni di scisti grigio-verdi quarzoso-cloritici, mineralizzati e/o alternanti con livelli mineralizzati, un graduale ma generale processo di trasformazione (ricristallizzazione + mobilizzazione *p.p.*) appare aver interessato la mineralizzazione a pirite e magnetite. Fra i più significativi effetti di questo processo elenchiamo i seguenti:

- ricristallizzazione della pirite in aggregati a limiti intergranulari mostranti frequenti condizioni di equilibrio;
- aumento della percentuale di pirrotina a spese della pirite verso la base dell'orizzonte 3);
- generale « mushketovitizzazione », con generazione di magnetite lamellare pseudomorfa su originaria ematite;
- associazioni di « alta temperatura » nei minerali accessori: blenda con smistamenti complessi di calcopirite + mackinawite + pirrotina; calcopirite con inclusioni di mackinawite, rara cubanite e stelle di blenda; stannite associata a blenda e calcopirite, che giustifica, assieme alla cassiterite (re-

litta?) sporadicamente disseminata, un certo tenore in Sn caratterizzante la parte inferiore dell'orizzonte; tracce di wolframite, ilvaite e metalli nativi (Au);

- ricristallizzazione in aggregati isodiametrici delle paragenesi complesse (ad esempio: pirite + pirrotina + arsenopirite + blenda + magnetite + quarzo);

d) nella mineralizzazione ora descritta di interesse essenziale appare la presenza statisticamente costante, sebbene con frequenza progressivamente decrescente verso la base del corpo minerario, di *relict* delle associazioni paragenetiche caratteristiche dell'orizzonte 2) e della fascia di transizione tra gli orizzonti 2) e 3): framboidi di pirite, aggregati zonari di pirite-bravoite, plaghe di pirite colloformi, talora associata a marcassite, lamelline lanceolate di ossido di ferro inglobate e parzialmente sostituite dalla pirite cristallina di neoformazione. La presenza costante di solfuri di Zn e Pb conferma, dal punto di vista paragenetico oltre che tessiturale, la graduale transizione originaria fra l'orizzonte a pirite-blenda-galena (+ magnetite) e l'orizzonte a pirite e magnetite;

e) il carattere relict delle paragenesi colloformi, di «bassa temperatura», conduce ad ammettere per conseguenza che esse non appartengono ad una fase teletermale isterogenetica (OLIVERO, 1965, p. 485), ma ad una mineralizzazione preesistente sottoposta successivamente ad un generale processo di trasformazione metamorfica. LAZZAROTTO, MAZZANTI & MAZZONCINI (1964, p. 44), indicano in un effetto termico, probabilmente dovuto all'esistenza «a non grande profondità» di una cupola intrusiva granitica analoga a quella della vicina Isola del Giglio, i deboli effetti metamorfici riscontrabili negli scisti inferiori e negli scisti argillosi ed arenacei del Verrucano. E' verosimilmente a questo termometamorfismo che si deve far risalire la ricristallizzazione ed eventuale mobilitazione delle mineralizzazioni profonde a solfuri ed ossidi di ferro, con generazione di paragenesi che, tradizionalmente considerate «di alta temperatura», richiedono tuttavia, per formarsi, temperature senz'altro inferiori a quelle dei silicati delle facies metamorfiche di grado più basso, come numerosi studi minerografici e sperimentali hanno recentemente confermato. Dell'intensità nonostante tutto relativa di tale processo di trasformazione, oltre alla diffusione delle paragenesi relict, testimoniano tuttavia anche la pratica assenza di skarn, e quindi la persistenza di una «ganga» formata essenzialmente da quarzo e clorite, costituenti fondamentali della paragenesi attuale degli scisti incassanti, nonchè le diffusioni, evidentemente singenetiche, di pirite (e pirrotina) negli scisti grigio-verdi al letto del corpo minerario ad alto tenore.

Conclusioni.

L'insieme dei fatti ora esposti ha condotto gli scriventi ad ammettere che le mineralizzazioni incontrate dai numerosi sondaggi e lavori minerari sino ad oggi affettuati al M. Argentario siano del tipo « legato agli strati », con caratteristiche geochemiche variabili nello spazio e nel tempo in rapporto con l'evoluzione dell'ambiente paleogeografico e delle caratteristiche deposizionali della serie sedimentaria incassante, ed in parte (orizzonte profondo a pirite e magnetite) sottoposte ad un processo di trasformazione termometamorfica di collocazione cronologica nettamente più recente. Questa interpretazione suggerisce la possibilità che una ricerca mineraria rivolta alla definizione di altre aree della Toscana con caratteristiche analoghe dai punti di vista geologico-stratigrafico, paleogeografico e geochemico, possa condurre al ritrovamento di giacimenti metalliferi economicamente coltivabili in condizioni logisticamente più favorevoli.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI ESSENZIALI

- ARISI ROTA F. & VIGHI L. (1972) - *Le mineralizzazioni a pirite ed a solfuri misti della Toscana meridionale*. Rendic. Soc. It. Miner. Petrol., 27 (Fasc. Spec.), 368-423.
- LAZZAROTTO A., MAZZANTI R. & MAZZONCINI F. (1964) - *Geologia del Promontorio Argentario (Grosseto) e del Promontorio del Franco (Isola del Giglio - Grosseto)*. Boll. Soc. Geol. It., 83, 2, 1-124, 48 figg., 9 tab., 1 carta geologica al 25.000.
- OLIVERO S. (1965) - *Su alcune caratteristiche di composizione e struttura della mineralizzazione profonda del giacimento di Monte Argentario (Provincia di Grosseto)*. Symposium A.M.S., Cagliari-Iglesias, 481-493.

(Il lavoro dettagliato verrà pubblicato nel Volume XXXI° delle Memorie degli Istituti di Geologia e Mineralogia dell'Università di Padova).

CATTI M., FERRARIS G., FRANCHINI-ANGELA M.: *Legame idrogeno nello stato cristallino. Struttura cristallina di $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$* .

Nell'ambito di un programma di ricerche sul legame idrogeno nello stato cristallino sono state risolte le strutture di $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, che cristallizza nel gruppo spaziale Pbcn con $Z = 8$ e cella elementare

$$a = 16,857 \quad b = 10,356 \quad c = 6,603 \text{ \AA}$$