

FERNANDO CORSINI *, PIERFRANCO LATTANZI *, GIUSEPPE TANELLI *

CONTENUTO IN Fe DELLE BLENDE DEL GIACIMENTO A SOLFURI DI Cu, Pb E Zn DI FENICE CAPANNE (MASSA MARITTIMA - TOSCANA): CONDIZIONI AMBIENTALI DI FORMAZIONE

RIASSUNTO. — Il deposito a solfuri di Fenice Capanne (Massa Marittima, Toscana) fa parte delle mineralizzazioni, della Toscana Marittima, associate a formazioni e/o a dislocazioni post-triassiche.

Le mineralizzazioni si presentano come filoni legati a due dislocazioni tettoniche nel fianco est dell'horst di Serrabottini. Le mineralizzazioni più a est sono completamente racchiuse nel complesso delle « Argille Scagliose », le altre si ritrovano sia lungo i contatti tettonici fra « Argille Scagliose » e formazioni del Verrucano e del Calcare Cavernoso sia lungo il contatto stratigrafico tra Verrucano e Cavernoso.

La blenda, che è il minerale più abbondante, è associata, principalmente, con galena e calcopirite ed anche con pirite, pirrotina, ematite, magnetite, bismuto, solfosali, hedenbergite, epidoto, quarzo e calcite.

Nella successione paragenetica è possibile distinguere due stadi di mineralizzazioni: quello a skarn, con l'associazione ematite e pirite, e quello a solfuri di Cu-Zn-Pb, con l'associazione magnetite, pirite, pirrotina.

Le relazioni di fase nel sistema Fe-S-O indicano che la trasformazione ematite-pirite in magnetite-pirite (pirrotina) è imputabile alla diminuzione della fugacità dello zolfo e/o dell'ossigeno nell'ambiente di formazione.

Lo studio spettrochimico del contenuto in Fe nelle blende dà, per l'ambiente chimico-fisico durante lo stadio a solfuri, i valori limite seguenti: $T = 300-550^{\circ}$; $f_{s_2} = 10^{-2} - 10^{-9}$ atm; $f_{O_2} = 10^{-17} - 10^{-32}$ atm.

ABSTRACT. — The Cu-Zn-Pb sulphide deposit of Fenice Capanne (Massa Marittima, Toscana) belongs to the Toscana Marittima mineralizations associated with sedimentary formations and/or tectonic dislocations post-triassic in age.

The Fenice Capanne ore bodies occur with a vein attitude linked to two tectonic dislocations in the east flank of Serrabottini horst. The eastern ore body is completely embedded in rocks of the « Argille Scagliose » complex, the other one occurs both at the tectonic contact between the previous mentioned rocks and the Verrucano and Calcare Cavernoso formations and along the stratigraphic contact between Verrucano and Calcare Cavernoso.

Sphalerite is the most abundant mineral and it is associated with galena, chalcopyrite and minor quantities of pyrite, pyrrhotite, hematite, magnetite, bismuth, bismuthinite, sulphosalts, hedenbergite, epidote, quartz and calcite.

In the whole paragenetic sequence it is possible to distinguish two stages of mineralization: the skarn stage, characterized by the assemblage hematite and pyrite and the Cu-Zn-Pb sulphide stage characterized by the magnetite, pyrite, pyrrhotite assemblage.

Considerations upon the phase relations in the system Fe-S-O and the field evidences of the deposit suggest the transformation hematite-pyrite into magnetite-pyrite (pyrrhotite) to be imputed to a decrease of the f_{s_2} and/or of f_{O_2} in the environment of formation.

The spectrochemical study of the Fe content in sphalerite enables to characterize the physical-chemical environment during the sulphide stage by the following limiting values:

$$T = 300-550^{\circ} \text{ C}; f_{s_2} = 10^{-2} - 10^{-9} \text{ atm}; f_{O_2} = 10^{-17} - 10^{-32} \text{ atm.}$$

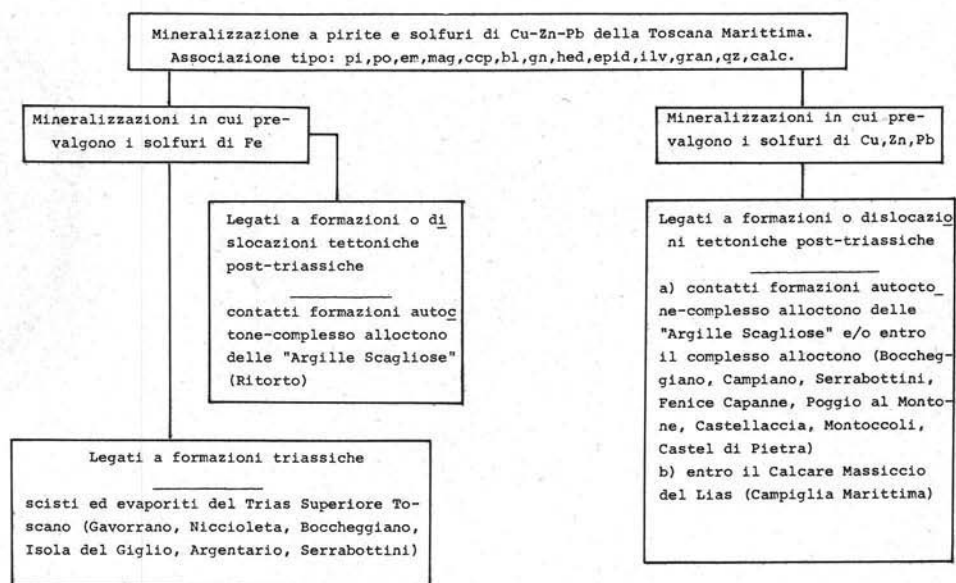
* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze.

Centro di studi per la Geochimica e Mineralogia dei sedimenti del CNR - Firenze.

Introduzione

Gli accumuli minerali a pirite e solfuri di Cu-Pb-Zn della Toscana Marittima possono essere distinti, in base alla loro giacitura, in due gruppi:

- 1) accumuli legati a formazioni triassiche (Verrucano s.l. e « Calcare Cavernoso »), tipo i vasti depositi a pirite di Niccioleta, Boccheggiano e Gavorrano;
- 2) accumuli legati a formazioni e dislocazioni di età post-triassica, tipo i giacimenti a solfuri misti di Campiglia Marittima, Massa Marittima, Boccheggiano-Campiano e il piccolo deposito a pirite di Ritorto.



Per le abbreviazioni dei minerali v. tabella I

Fig. 1. — Rappresentazione diagrammatica delle mineralizzazioni a pirite e solfuri misti della Toscana Marittima.

Come schematizzato in fig. 1, questa suddivisione trova in generale anche una corrispondenza nel diverso rapporto in cui blenda, galena e calcopirite da una parte e pirite dall'altra si associano nelle diverse mineralizzazioni.

TREFZGER (1954), ARISI ROTA e VIGHI (1971) e numerosi altri AA. per la bibliografia dei quali rimandiamo all'ultimo lavoro citato, considerano, secondo un modello genetico pirometasomatico, le mineralizzazioni dei due gruppi legate al magmatismo anatettico prevalentemente acido che ha interessato la Toscana Marittima nel Pliocene (MARINELLI, 1961; MARINELLI e MITTEMPERGHER, 1966; BARBERI et al., 1971). BODECHTEL (1965) e ZUFFARDI (1974), al contrario, considerano i corpi minerali associati alle formazioni triassiche come accumuli sinsedimentari, più o meno metamorfosati e mobilizzati dal magmatismo pliocenico.

In questo articolo sono riportati i risultati di uno studio ottico e spettrochimico sulla distribuzione del Fe nelle blende, relativamente alle mineralizzazioni a solfuri di Cu-Pb-Zn, legate a dislocazioni post-triassiche, di Fenice Capanne-Serrabottini (Massa Marittima). Esso è parte di un programma di ricerche in corso presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze avente lo scopo di raccogliere una serie di dati mineralogici, geochimici e petrografici atti alla definizione genetico-evolutiva delle mineralizzazioni della Toscana Marittima.

Caratteristiche geomineralogiche

La zona delle mineralizzazioni a solfuri di Cu-Pb-Zn di Fenice Capanne-Serrabottini è localizzata a circa 10 km a Sud di Massa Marittima (Toscana). La serie stratigrafica locale consiste alla base delle formazioni del Trias superiore della serie toscana: scisti quarzoso-sericitici con intercalazioni verso tetto di lenti anidritico-dolomitiche — Verrucano s.l., Norico; breccia ad elementi scistosi e calcareo-dolomitici in cemento carbonatico - Breccia di Tocchi; dolomie con anidrite e gesso - Calcare Cavernoso, Norico; calcari - Calcari Rhaetavicula contorta, Retico. A queste formazioni si sovrappongono tettonicamente i terreni flyschoidi in facies ligure del complesso delle « Argille Scagliose », in prevalenza rappresentati da argilloscisti fissili, alternati a spessi banchi calcareo-silicei a grana fine. Chiudono quindi la serie locale, discordanti sopra le formazioni precedenti: conglomerati lacustri del Miocene Superiore, argille con livelli ligniferi del Pliocene Medio-Inferiore, travertini, depositi alluvionali e detritici quaternari (fig. 2).

La struttura tettonica locale consiste di un horst limitato da due sistemi di faglie aventi direzione appenninica ed immersione verso Est e verso Ovest. Questa tettonica rigida interessa i sedimenti mio-pliocenici della zona e viene legata agli ultimi stadi della tettonica di ricoprimento delle « Argille Scagliose », le cui fasi iniziali sono attribuite all'Oligocene (VIGHI, 1966; BRANDI et al., 1968; ABBATE et al., 1970).

Le mineralizzazioni a Cu-Pb-Zn si ritrovano, in giacitura filoniana, legate alle due faglie principali del fianco orientale dell'horst di Serrabottini. Il corpo filoniano più orientale è completamente incluso entro il complesso delle « Argille Scagliose », che sono state manifestamente sostituite nelle loro parti carbonatiche (filone Fenice Capanne); le rocce incassanti del filone occidentale sono invece rappresentate da terreni sia della serie toscana che ligure. I corpi minerali sono caratterizzati da frequenti restringimenti ed allargamenti, con breccie mineralizzate, tessiture « a listato » e non mostrano di essere stati interessati da rilevanti dislocazioni. Nella zona sono state aperte in varie epoche e località numerose miniere, ed attualmente sono oggetto di coltivazione le masse ricche in blenda della parte meridionale dei filoni (Miniera dell'Accesa o Pesta del Carpignone) (LOTTI, 1893; BURTET FABRIS e OMENETTO, 1971).

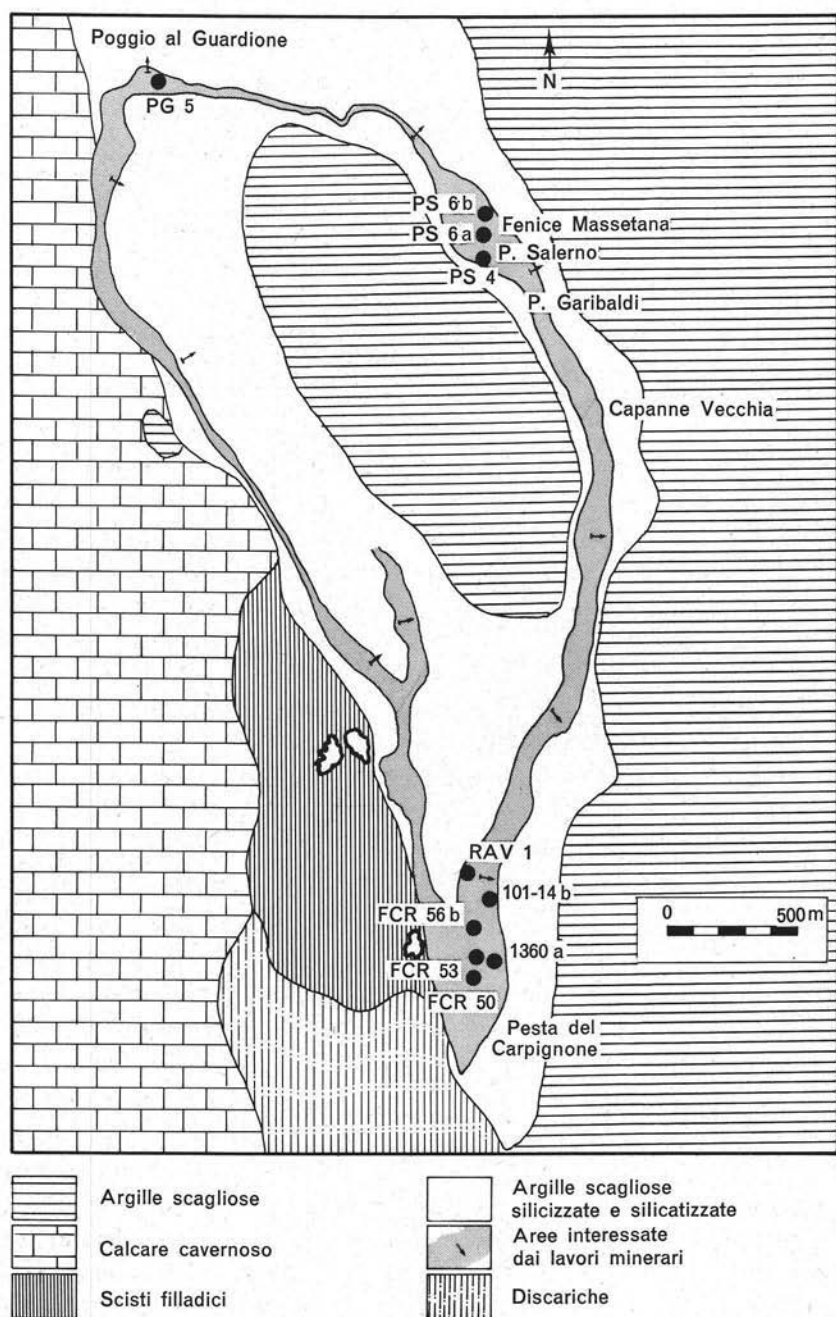


Fig. 2. — Schizzo geologico della zona mineraria Fenice Capanne-Serrabottini (da BURTET FABRIS e OMENETTO, 1971, semplificata) in cui sono localizzati i campioni studiati nel presente lavoro.

Nello svolgere il presente lavoro, avevamo a disposizione la campionatura completa di Burtet Fabris e Omenetto, per cui quanto riportato più avanti deriva dalle dettagliate descrizioni minerografiche di questi AA. oltrechè da nostre osservazioni dirette.

Alla scala dell'intero deposito la stretta associazione ematite lamellare-pirite, esistente, anche se in modeste quantità, in tutte le zone, si presenta come la prima associazione formatasi. Questi minerali sono associati (Pozzo Salerno, Pozzo Garibaldi e Accesa) a modeste quantità di silicati di skarn, costituiti in prevalenza da pirosseno salitico, hedenbergite manganesifera, epidoto e subordinatamente granato e ilvaite. I silicati appaiono più o meno sostituiti da quarzo, calcite e clorite; l'ematite è marcatamente trasformata in magnetite, e in particolare nella zona di Poggio al Guardione è sostituita da calcopirite, pirrotina e quarzo. Ai minerali di skarn segue un'associazione a solfuri in prevalenza di Cu-Pb-Zn, con minori quantità di pirite e pirrotina in ganga calcitico-quarzosa, caratterizzata da una marcata zonalità alla scala dell'intero corpo minerario. La calcopirite è la fase più importante nelle parti settentrionali e centrali del deposito, mentre la galena e la blenda prevalgono in quelle meridionali. Le relazioni tessiturali fra questi tre minerali sembrano indicare una cristallizzazione prioritaria della calcopirite, anche se vi sono segni di ricorrenti deposizioni e dissoluzioni. Si ritrovano inoltre quantità subordinate di arsenopirite, bismuto nativo, bismutinite, tennantite, bournonite, boulangerite, tetraedrite, enargite, mackinawite in tessiture di smescolamento con la calcopirite di Pozzo Salerno, siderite, fluorite, sericite, magnetite in granuli automorfi, pirite a tessitura colloforme, in framboidi, in aggregati con nucleo bravoitico, e modeste quantità di minerali supergenici come bornite, covellina, smithsonite e goethite.

Oltre alle mineralizzazioni filoniane sopra dette, sono stati individuati, mediante sondaggi a letto della faglia di Serrabottini, dei corpi minerali connessi con i contatti Verrucano-Calcare Cavernoso e con la parte basale delle lenti anidritico-dolomitiche incluse entro gli scisti quarzoso-sericitici. Le mineralizzazioni sono costituite da silicati di skarn (pirosseno, granati ed epidoto), pirite e quantità subordinate di solfuri di Cu-Pb-Zn (ARISI ROTA e VIGHI, 1971).

Metodi e risultati sperimentali

Sono state analizzate le blende presenti in dieci campioni provenienti dalle zone settentrionale (Poggio al Guardione), centrale (Pozzo Salerno) e meridionale (Accesa) del filone Fenice Capanne, operando una scelta fra un centinaio di campioni.

Come detto precedentemente, blenda, pirite e pirrotina si ritrovano in diverse parti del filone, ma solo per i campioni provenienti dall'Accesa si osserva la stretta associazione fra queste tre fasi; negli altri l'associazione è limitata a blenda e pirite. Tutte le blende sono caratterizzate da inclusi, talvolta orientati, di calcopirite e,

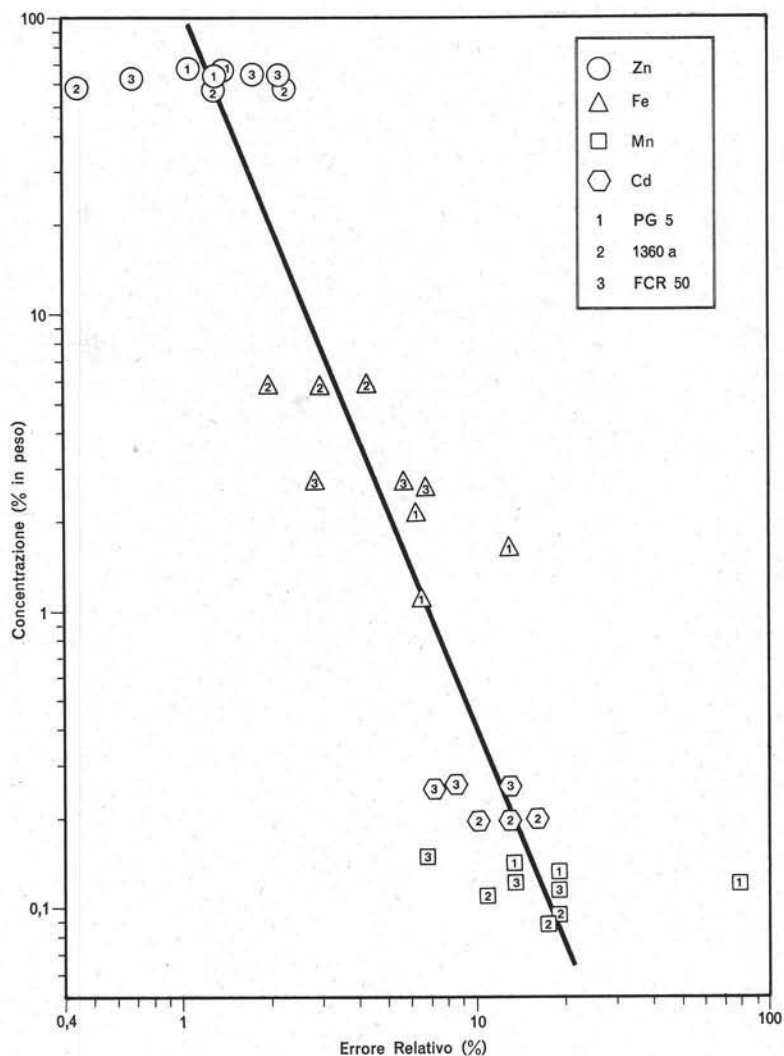


Fig. 3.

per quelle provenienti dall'Accesa, anche di pirite e pirrotina. Questa pirrotina, in base ai saggi di attacco eseguiti con soluzione saturata di CrO_3 e HI al 47 %, è risultata pirrotina esagonale (UYTENBOGAARDT e BURKE, 1971; VAUGHAN et al., 1971).

I campioni sono stati preparati per le analisi spettrochimiche secondo le tecniche normalmente in uso, e sono stati analizzati presso l'Istituto di Mineralogia di Firenze con la microsonda Philips-Norelco AMR/3. Sono state eseguite in via preliminare delle indagini sulla distribuzione lineare di Fe e Zn, e dalle informazioni ottenute sono state eseguite analisi puntuali in numero variabile a seconda del grado di disomogeneità riscontrato. In ciascun punto è stato determinato il contenuto di Zn, Fe, Cd e Mn; inoltre per alcuni punti è stato determinato anche

il contenuto in Cu, per verificare se eventuali interferenze degli inclusi di calcopirite portassero ad una determinazione non corretta del Fe nelle blende. Le intensità emergenti sono state corrette per tempo morto, deriva del filamento e fondo, e le concentrazioni apparenti per numero atomico, assorbimento e fluorescenza, scartando tutte le analisi la cui chiusura, espressa in solfuri, era maggiore di 102

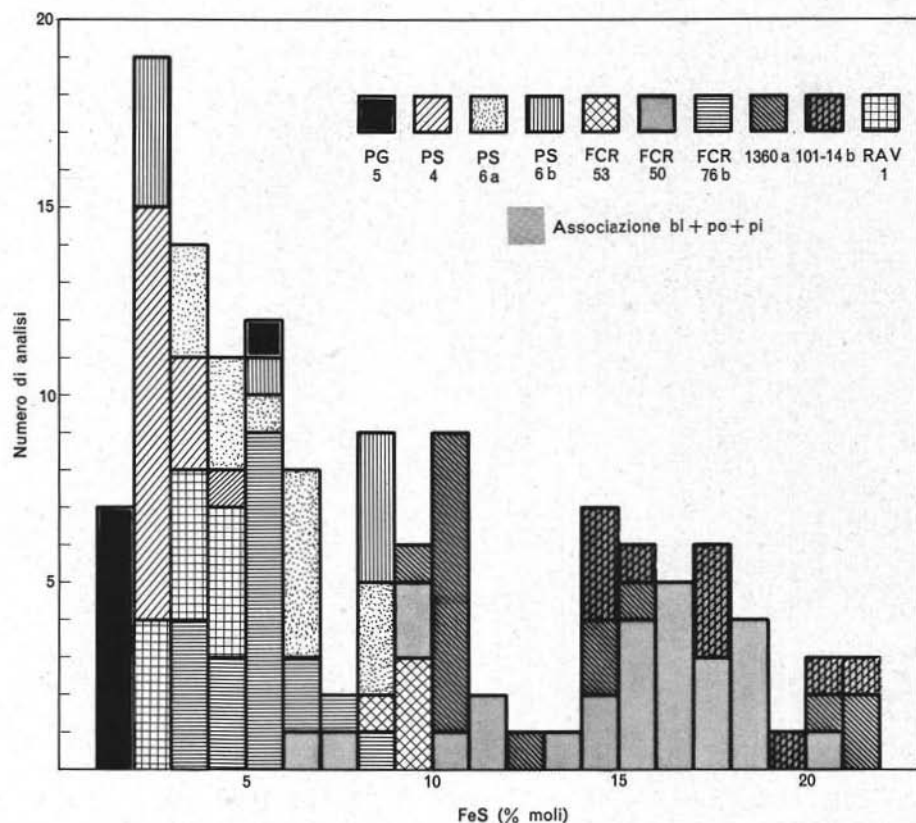


Fig. 4. — Istogramma punti analizzati-concentrazione in FeS% moli nelle blende di Fenice Capanne.

e minore di 98 %. Gli standards utilizzati sono stati Zn, Cd, Mn, Fe e Cu puri. La riproducibilità della metodologia è stata verificata ripetendo per tre volte, a considerevole distanza di tempo, le analisi di sei punti ravvicinati e assunti equicomposizionali nelle blende PG5, 1360a e FCR76b (TANELLI, 1969, 1970; CORSINI e TANELLI, 1974).

In fig. 3 sono riportate le medie di ciascuna serie di sei misure, in funzione dell'errore relativo percentuale calcolato in base al doppio della deviazione standard per ciascuna serie di misure. La precisione analitica riportata in tab. 1 è stata calcolata sulla base della curva sopra detta.

TABELLA 1

FeS (% moli) nella blenda di Fenice Capanne

Campione	FeS(% moli)			Associazione
	media	min.	mass.	
PG 5	2,2	1,7±0,1	5,6±0,1	pi,ccp,gn,td,cc,em,qz
PS 6a	8,8	3,2±0,1	8,8±0,1	pi,ccp,gn,td,qz
PS 4	2,6	2,0±0,1	4,7±0,1	pi,ccp,gn,cv,qz,calc
PS 6b	5,7	2,2±0,1	8,7±0,1	pi,ccp,gn,td,cv,lim,qz
FCR 50	14,7	7,1±0,1	20,5±0,3	pi,po,ccp,gn,ars,mar,em,mag,qz
FCR 53	9,3	8,5±0,1	9,9±0,1	pi,ccp,gn,ars,mar,td,qz
FCR 76b	5,3	3,3±0,1	8,1±0,1	pi,ccp,gn,td,cv,bm,ars (?),qz
1360a	13,4	9,5±0,1	21,8±0,3	pi,po,ccp,gn,em,mag,qz
101-14b	17,2	14,4±0,2	21,2±0,3	pi,po,ccp,gn,qz
RAV 1	3,6	2,2±0,1	4,8±0,1	pi,ccp,gn,cv,td,bm,qz

pi=pirite;po=pirrotina;ccp=calcopirite;gn=galena;td=tetraedrite;cc=calcosina;cv=covellina;ars=arsenopirite;mar=marcasite;bm=bismutinite;em=ematite;mag=magnetite;lim=limonite;calc=calcite;qz=quarzo;bl=blenda;hed=hedbergite;epid=epidoto;ilv=ilvaite;gran=granato;bor=bornite;wurt=wurtzite;iss=soluzione solida intermedia del sistema Cu-Fe-S

Lo studio spettrochimico delle blende ha messo in evidenza:

- un basso contenuto in Mn e Cd, praticamente costante in tutte le zone del deposito, e tale che il valore CdS+MnS oscilla attorno a 0,5 % moli;
- una profonda disomogeneità del contenuto in Fe, sia alla scala dell'intero corpo minerario (tab. 1 - fig. 4), sia a quella del singolo campione (fig. 5).

Interpretazione dei risultati analitici e delle relazioni tessiturali

Sulla base delle informazioni tessiturali precedentemente riportate possiamo distinguere, alla scala dell'intero giacimento, due stadi di mineralizzazione, senza apparente soluzione di continuità tra l'uno e l'altro. Il primo è caratterizzato dall'associazione pirite-ematite con silicati di skarn, il secondo dall'associazione solfuri di Cu-Pb-Zn con magnetite, pirite e ridotte quantità di pirrotina. Possiamo attribuire alle associazioni ematite-pirite e magnetite-pirite-(pirrotina), tenuto conto dei loro

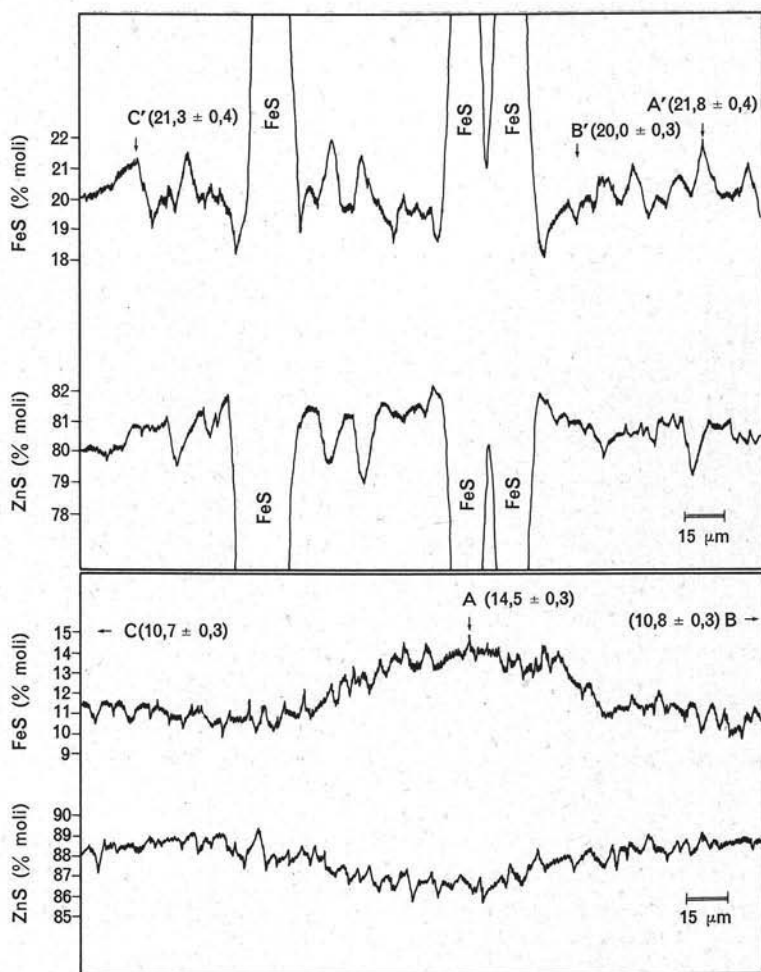


Fig. 5. — Distribuzione lineare del Fe e Zn nel campione 1360a. Le lettere localizzano i punti analizzati per lo Zn, Fe, Mn, Cd e Cu lungo i due profili riportati. Il profilo in alto si riferisce ad una zona particolarmente ricca di inclusi di pirrotina esagonale. Si noti come il contenuto in Fe nelle blende diminuisca e quello in Zn aumenti nelle parti a contatto con la pirrotina. Il profilo in basso è stato eseguito su un granulo di blenda di circa 600 μm di diametro esente da inclusi e otticamente omogeneo.

rapporti quantitativi rispetto alle altre fasi, il ruolo di « indicatori geoambientali », come descritto da BARTON e SKINNER (1967, pag. 246).

Premesso ciò, sulla base dei risultati sperimentali di TAYLOR e KULLERUD (1971):

ematite + pirite $\xrightarrow{550^\circ \text{ C}}$ pirrotina + magnetite + SO_2 (a volume costante);

ematite + pirite $\xrightarrow{700^\circ \text{ C}}$ pirite + magnetite $\xrightarrow{726^\circ \text{ C}}$ pirrotina + liq. ($P = 1 \text{ kbar}$);

l'evoluzione osservata potrebbe essere interpretata sulla base di:

- aumento della temperatura;
- diminuzione della pressione;

- c) variazione del chimismo del sistema, che modellisticamente possiamo indicare come diminuzione della f_{S_2} e/o f_{O_2} .

Come accennato nell'introduzione, la messa in posto delle mineralizzazioni nella zona di Massa Marittima è correlabile al magmatismo acido anatectico pliocenico, le cui manifestazioni più vicine si ritrovano a Campiglia Marittima (5,7-4,3 m.a.), Gavorrano (4,9 m.a.), Roccastrada (3,5-2,3 m.a.) e Castel di Pietra (BARBERI et al., 1971; ARISI ROTA e VIGHI, 1974). Considerazioni basate sulla potenza delle formazioni della zona (BRANDI et al., 1968), sulla giacitura e profondità dei corpi minerari, inquadrati nella storia geologica regionale, indicano una debole profondità di formazione delle mineralizzazioni, orientativamente fissabile in 200 m per le coltivazioni più profonde e uno sviluppo di esse in un quadro paleogeografico non diverso a grandi linee dall'attuale.

In conseguenza di ciò, non è plausibile che l'evoluzione osservata sia dovuta ad un evento di metamorfismo di contatto, e neppure alla trasformazione retrograda connessa alla diminuzione di pressione di un deposito formatosi ad alte temperature e pressioni, per cui noi riteniamo che essa sia principalmente da attribuire ad un cambiamento dell'ambiente chimico di deposizione. Un possibile modello genetico può prevedere un sistema inizialmente chiuso verso la superficie e caratterizzato da un'alta f_{O_2} , inserito in un ambiente riducente quale potrebbe essere la zona al di sotto della falda freatica (stadio a skarn) e successivamente un'apertura del sistema verso l'ambiente esterno cosicchè nella zona di deposizione si ristabiliscano le condizioni riducenti ambientali (stadio a solfuri).

Un simile modello che prevede una fuoriuscita dei componenti più volatili, in particolare SO_2 , verso la superficie può rendere ragione della presenza nella zona Serrabottini-Accesa di vasti depositi di alunite i quali appaiono essersi formati per sostituzione delle rocce del complesso flyschoidale.

Per quanto riguarda lo stadio a solfuri, la distribuzione profondamente irregolare del contenuto in Fe nelle blende è in accordo con una genesi a piccole profondità, in un ambiente cioè in cui rapidi e differiti scambi con l'ambiente esterno possono determinare ripetute ed irregolari fluttuazioni del chimismo.

Nel diagramma di fig. 6 sono state riportate le curve di solfurazione di alcuni minerali presenti a Fenice Capanne insieme con le curve che esprimono il contenuto di FeS nelle blende in funzione della temperatura e della f_{S_2} a basse pressioni. Si può notare come, in accordo con le informazioni tessiturali, il campo delimitato dalle curve 1 e 22 % moli, corrispondenti ai limiti minimo e massimo del contenuto in FeS riscontrato nelle blende analizzate, corrisponda a valori di f_{S_2} e T per la maggior parte dei quali l'associazione magnetite-pirite è l'associazione stabile nel sistema Fe-S-O.

Fra le curve di solfurazione rivestono un particolare interesse, ai fini di quanto segue, quelle: famatinite-tennantite, enargite-tetraedrite e tennantite-skinnerite

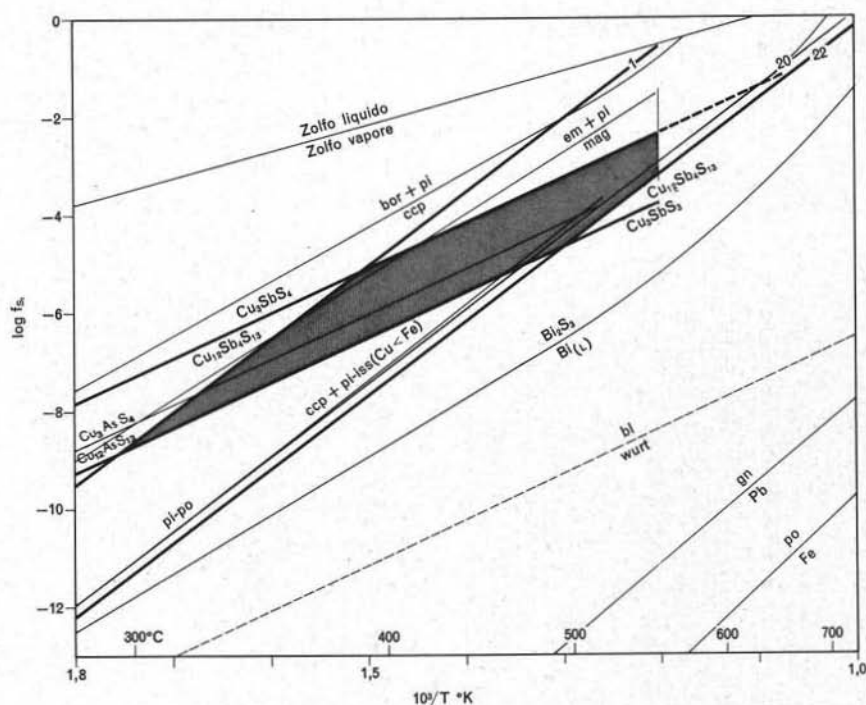


Fig. 6. — Curva di equilibrio per le blendhe contenenti 1 % e 22 % moli FeS e curve di solfurazione di alcuni solfuri, solfosali e ossidi presenti nelle mineralizzazioni di Fenice Capanne in funzione di $\log f_{S_2}$ e T . L'andamento delle curve per i solfosali e la galena è stato calcolato sulla base delle espressioni di ΔG_T forniti da CRAIG e BARTON (1973). Le altre curve sono state riportate da: TOULMIN e BARTON (1964), BARTON e TOULMIN (1966), BARTON e SKINNER (1967), BARTON (1970), BARTON (1973) e SCOTT e BARNES (1971).

La zona tratteggiata definisce le più probabili condizioni ambientali durante lo stadio a solfuri.

Per le abbreviazioni v. tab. 1. Il segno meno prima di una fase indica la sua localizzazione al di sotto della curva.

(Cu_3SbS_3), il cui andamento è stato calcolato sulla base delle espressioni di ΔG_T di CRAIG e BARTON (1973), riferiti ai composti puri.

Il composto Cu_3SbS_3 venne sintetizzato in due modificazioni polimorfe da SKINNER et al. (1972) durante lo studio del sistema condensato Cu-Sb-S. In queste condizioni di sintesi il composto è instabile sotto i 359° C e si smescola in calcostibite, tetraedrite e antimonio. Inoltre durante il processo di quenching subisce una trasformazione polimorfa a 122° C, passando da una forma rombica (fase B) ad una forma monoclinica (fase B'). Quest'ultima è stata recentemente segnalata in natura (skinnerite) da KARUP-MØLLER e MAKOVICKY (1974).

Nelle mineralizzazioni di Fenice Capanne non è stata osservata la presenza né di famatinite, né di skinnerite, né dell'associazione calcostibite-tetraedrite-antimonio, che possa far presumere l'esistenza di skinnerite ad alte temperature. Possiamo inoltre presupporre che:

1) le fasi del sistema Cu-Sb-As-S e la blenda cristallizzarono più o meno nelle

stesse condizioni chimico-fisiche e l'equilibrio a lunga scala così determinato non è stato modificato da eventi post-deposizionali;

- 2) i dati termochimici di dette fasi, che si riferiscono ai composti puri, sono validi con buona approssimazione anche per le relative soluzioni solide.

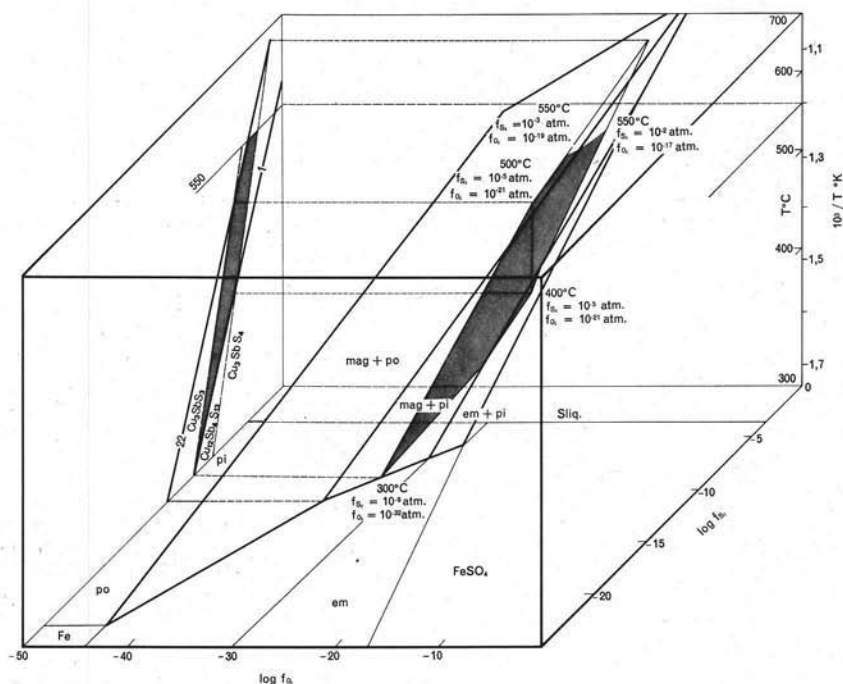


Fig. 7. — Diagramma $\log f_{S_2}$ - $\log f_{O_2}$ - T . Nel diagramma sono stati indicati, utilizzando i dati termochimici di HOLLAND (1959, 1965), i campi di stabilità: magnetite-pirrotina, magnetite-pirite e ematite-pirite, sopra i quali è stato delimitato, utilizzando i dati in f_{S_2} e T , riportati in fig. 6, il campo di più probabile formazione dei minerali dello stadio a solfuri.

In queste condizioni, la sovrapposizione della fascia 1-22 % moli FeS con la fascia delimitata dalle curve famatinitite-tennantite e tennantite-skinnerite viene a caratterizzare il campo di formazione dello stadio a solfuri. Questo campo, in base alle condizioni di stabilità dell'associazione ematite-pirite definite da TAYLOR e KULLERUD (1971) e HOLLAND (1959), può essere limitato termicamente alla temperatura di 550° C. Lo stadio a solfuri risulta quindi caratterizzabile da una temperatura di formazione compresa fra 300 e 550° C e una f_{S_2} compresa fra 10^{-2} e 10^{-9} atm. Sulla base di ciò, utilizzando la procedura e i dati termochimici di HOLLAND (1959, 1965), i valori limite della f_{O_2} , sono stati calcolati in 10^{-17} e 10^{-32} atm., come riportato in fig. 7. Nella stessa figura è stato delimitato il campo di formazione dello stadio a solfuri in funzione della f_{S_2} , f_{O_2} e T .

Conclusioni

I corpi minerali di sostituzione e riempimento del sistema filoniano Fenice Capanne-Serrabottini sono legati a dislocazioni tettoniche di età mio-pliocenica. Le mineralizzazioni sono associabili geneticamente al magmatismo acido anatettico pliocenico toscano, le cui manifestazioni più prossime sono datate tra i 5,7 e i 2,3 m.a. Dette mineralizzazioni si sono sviluppate, a piccola profondità e con scambi verso l'ambiente esterno in un ambiente riducente, a partire da un sistema caratterizzato da un'alta f_{O_2} . Si è determinata così una paragenesi caratterizzabile inizialmente dall'associazione ematite-pirite (stadio a skarn), e quindi dall'associazione magnetite-pirite-(pirrotina) (stadio a solfuri). Le condizioni di formazione dello stadio a solfuri sono orientativamente così indicabili: temperatura compresa fra 300 e 550° C, f_{S_2} compresa fra 10^{-2} e 10^{-9} atm., f_{O_2} compresa fra 10^{-17} e 10^{-32} atm. Le mineralizzazioni non sono state interessate da significativi fenomeni post-deposizionali.

L'analogia mineralogica fra i giacimenti della Toscana Marittima legati a formazioni o dislocazioni triassiche e post-triassiche, ed in particolare l'associazione ematite-magnetite-pirite-pirrotina comune ad entrambi i tipi di deposito, rende plausibile che il modello genetico-evolutivo, in cui la funzione di controllo sulla paragenesi viene attribuita alla f_{S_2} e alla f_{O_2} più che alla T, proposto per Massa Marittima, sia estensibile agli altri giacimenti a pirite e solfuri misti della Toscana Marittima. Possiamo cioè accomunarli nell'evoluzione di un sistema tipo da mettere in relazione, almeno per quanto riguarda l'apporto energetico, ai fenomeni che determinarono la messa in posto dei corpi intrusivi terziari.

BIBLIOGRAFIA

- ABBATE E., BORTOLOTTI V., PASSERINI P., SAGRI M. (1970) - *Introduction to the Geology of the Northern Apennines*. In: Development of the Northern Apennines Geosyncline. Sediment. Geol., 4, 207-249.
- ARISI ROTA F., VIGHI L. (1971) - *La Toscana Meridionale*. Rend. Soc. It. Min. Petr., XXVII, fasc. speciale, 370-422.
- ARISI ROTA F., VIGHI L. (1974) - *Segnalazione del ritrovamento di un plutone di tipo granitico con due sondaggi perforati a Castel di Pietra, in provincia di Grosseto*. LXVII Congresso della Soc. Geol. It. Parma.
- BARBERI F., INNOCENTI F., RICCI C.A. (1971) - *La Toscana Meridionale*. Rend. Soc. It. Min. Petr., XXVII, fasc. speciale, 169-210.
- BARTON P. B. Jr., SKINNER B. J. (1967) - *Sulfide mineral stabilities*. In: Genesis of Hydrothermal Ore Deposits. Holt, Rinehart e Winston, New York, 236-333.
- BARTON P. B. Jr. (1970) - *Sulfide petrology*. Mineral Soc. Amer. Spec. Pap. 3, 187-198.
- BARTON P. B. Jr. (1973) - *Solid solutions in the system Cu-Fe-S*. Parte I: *The Cu-S and Cu-Fe-S joins*. Econ. Geol., 68, 455-465.
- BARTON P. B. Jr. e TOULMIN P. III (1966) - *Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system*. Econ. Geol. 61, 815-849.
- BODECHTEL J. (1965) - *Zur Genese der Eisenerze der Toskana und der Insel Elba*. N. Jb. Miner. Abh., 103, 2, 147-162.

- BORTOLOTTI V., PASSERINI P. (1970) - *Magmatic Activity*. In: Development of the Northern Apennines Geosyncline. Sediment. Geol., 4, 599-624.
- BRANDI G. P., DALLAN L., LAZZAROTTO A., MAZZANTI R., SQUARCI P., TAFFI L., TREVISAN L. (1968) - *Note illustrative della carta geologica d'Italia alla scala 1 : 100.000. Foglio 119 « Massa Marittima »*. Servizio Geologico d'Italia. Roma.
- BURTET FABRIS B., OMENETTO P. (1971) - *Osservazioni sul giacimento filoniano a solfuri di Zn, Pb, Cu di Fenice Capanne presso Massa Marittima (Toscana)*. Rend. Soc. It. Min. Petr., XXVII, 393-435.
- CABRI L.J. (1973) - *New data on phase relations in the Cu-Fe-S system*. Econ. Geol., 68, 443-454.
- CRAIG J.R., BARTON P. B. Jr. (1973) - *Thermochemical approximation for sulfosalts*. Econ. Geol., 68, 493-506.
- CORSINI F., TANELLI G. (1974) - *Analisi alla microsonda elettronica delle blende del giacimento della Valle del Temperino (Campiglia Marittima, Toscana)*. Rend. Soc. It. Min. Petr., XXX, 205-211.
- HOLLAND H.D. (1959) - *Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. I: stability relations among the oxides, sulfides, sulfates and carbonates of ore and gangue minerals*. Econ. Geol., 54, 184.
- HOLLAND H.D. (1965) - *Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. II: mineral assemblages and compositions of ore forming fluids*. Econ. Geol., 60, 1101.
- KARUP-MØLLER S., MAKOVICKY E. (1974) - *Skinnerite, Cu_3SbS_3 , a new sulfosalt from the Illimaussaq alkaline intrusion, South Greenland*. Amer. Min., 59, 889-895.
- LOTTI B. (1893) - *Descrizione geologico-mineraria dei dintorni di Massa Marittima in Toscana*. R. Uff. Geologico. Roma.
- MARINELLI G. (1961) - *Genesi e classificazione delle vulcaniti recenti toscane*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., 68 A, 74-116.
- MARINELLI G., MITTEMPERGER M. (1966) - *On the genesis of some magmas of typical mediterranean (potassic) suite*. Bull. Volc., 20, 113-140.
- SKINNER B.J., LUCE F.D., MAKOVICKY E. (1972) - *Studies of the sulfosalts of copper. III: phases and phase relations in the system Cu-Sb-S*. Econ. Geol., 54, 184.
- SCOTT S.D., BARNES H.L. (1971) - *Sphalerite geothermometry and geobarometry*. Econ. Geol., 66, 653-669.
- TANELLI G. (1969) - *Ricerche sulla luzonite-jamatinite di Calabona (Sardegna)*. Rend. Acc. Naz. Lincei - Cl. Sc. Fis. Mat. Nat., 46, 40-51.
- TANELLI G. (1970) - *Ricerche sui minerali del gruppo dell'enargite*. Per. Min., XXXIX, 561-583.
- TAYLOR L. A., KULLERUD G. (1971) - *Pyrite-Magnetite stability relations*. Carn. Inst. Y. B., 70, 291-292.
- TOULMIN P. III e BARTON P. B. Jr. (1964) - *A Thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 641-671.
- TREFFZGER E. F. (1954) - *Über die Schwefelkies-Lagerstätten der toskanischen Maremma*. N. Jb. Miner. Mh., 73-95.
- UYTENBOGAARDT W., BURKE E.A.J. (1971) - *Tables for microscopic identification of ore minerals*. Elsevier Pub. Com. Amsterdam.
- VAUGHAN D.J., SCHWARZ E.J., OWENS D.R. (1971) - *Pyrrhotites from the Strathcona Mine, Sudbury, Canada: a thermomagnetic and mineralogical study*. Econ. Geol., 66, 1131-1144.
- VIGHI L. (1966) - *Descrizione di alcuni sondaggi che hanno attraversato lenti anidritico-dolomitiche intercalate alle filladi triassiche (Verrucano) nei dintorni di Massa Marittima (Grosseto, Toscana)*. Atti Symp. Verrucano. Soc. Tosc. Sc. Nat., 72-95.
- ZUFFARDI P. (1974) - *La metallogenesi in relazione alla evoluzione del Mediterraneo*. LXVII Congresso della Soc. Geol. It. Parma.