

A. BENCINI (*), V. DUCHI (*), P. PALLECCHI (*)

DISTRIBUZIONE DI ALCUNI ELEMENTI METALLICI
IN ROCCE INTRUSIVE, METAMORFICHE E SEDIMENTARIE
DELL'AREA MINERALIZZATA DI CASTEL DI PIETRA
(GROSSETO)

Riassunto — Sono stati determinati mediante spettrofotometria di assorbimento atomico i tenori di Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Pb e Zn in 13 campioni di rocce intrusive e filoniane, in 15 campioni di rocce cornubianitiche e 20 campioni di rocce sedimentarie, provenienti da tre sondaggi perforati presso Castel di Pietra. I risultati, ottenuti mediante tre attacchi differenziati (HCl 3N, acqua regia, $\text{HClO}_4 + \text{HF}$), vengono considerati sondaggio per sondaggio e confrontati fra di loro lungo tutta la sequenza stratigrafica. Il microgranito di Castel di Pietra (rappresentato soltanto nel sondaggio S2), risulta impoverito rispetto alla quarzomonzonite in Fe (rispettivamente 1,41% e 2,52%); arricchito invece in Zn (85 ppm; 61 ppm) e Pb (70 ppm; 57 ppm).

Il filone quarzoso affiorante a Castel di Pietra (impostato lungo la faglia principale), che rappresenta il prodotto idrotermale conseguente l'evento magmatico, è arricchito in tutti gli elementi metallici determinati; in particolare a tetto del filone si evidenziano concentrazioni a Cu, Pb e Zn, al letto (nella zona di frizione) concentrazioni prevalentemente a Ca, Mg, Fe e Mn.

Inoltre la variabilità nella distribuzione degli elementi nelle rocce cornubianitiche, confermano la genesi di carattere idrotermale delle mineralizzazioni di Castel di Pietra; idrotermalismo legato al magmatismo mio-pliocenico e al processo termometamorfico ad esso conseguente.

Abstract — *Distribution of some metallic elements in intrusive, metamorphic and sedimentary rocks from mineralized area of Castel di Pietra (Grosseto).* Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Pb and Zn contents in rocks from three drillings in the area of Castel di Pietra were determined. 13 samples of intrusive and dike rocks, 15 samples of hornfelses, and 20 samples of sedimentary rocks were treated with three reactants:

(*) Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze - CNR - Centro di Studio per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti - Firenze.

HCl 3N, aqua regia, and $\text{HClO}_4 + \text{HF}$. The elements were then determined in the extracted solutions by atomic absorption spectrophotometry. The Castel di Pietra microgranite — found in one drilling only — is depleted in Fe (1,41% against 2,52%) and enriched in both Zn (85 ppm against 61 ppm) and Pb (70 ppm against 57 ppm) with respect to the associated quartzmonzonite stocks.

The quartz vein emplaced along the main fault of the area, cropping out at Castel di Pietra, and representing an hydrothermal event following magmatic activity, shows a marked zonality in metal content: near the top contact with the country rocks, Cu, Pb and Zn are especially concentrated, whereas the bottom contact, marked by a brecciated zone, is enriched mostly in Ca, Fe, Mg and Mn. Distribution of studied elements within hornfelses is variable, collected data are in agreement with the origin of the mineralization at Castel di Pietra from an hydrothermal event following magmatic activity and thermal metamorphism in the area.

Key words — Chemical analysis, geochemistry prospecting, metallogenesis.

Introduzione

Questo studio geochimico sulla zona di Castel di Pietra, come i lavori precedentemente realizzati nelle aree di Campiglia Maritima (DUCHI e SANTONI, 1978) e di Gavorrano (BENCINI et al., 1980), si inquadra in quel programma di ricerca che ormai da anni ricercatori dell'Istituto di Mineralogia di Firenze stanno portando avanti sulle mineralizzazioni della Toscana Meridionale.

Nell'area di Castel di Pietra affiorano diversi filoni quarzosi ed in minore misura quarzoso-dolomitici mineralizzati a pirite e solfuri di Cu-Pb-Zn, associati a dislocazioni tettoniche appenniniche che interessano formazioni di serie Toscana, flysch alloctoni e sedimenti lacustri del Neautoctono Toscano (ARISI ROTA e VIGHI, 1971). Questi filoni, ed in particolare il più potente di questi, il cosiddetto « filone quarzoso-cuprifero di Castel di Pietra » sono stati oggetto già prima della fine dell'800 di modesti lavori minerari (LORTI, 1893 e 1910).

All'inizio degli anni '70 una campagna di ricerca mineraria mediante sondaggi, eseguita nella zona, ha portato alla individuazione ad una profondità di circa 900 m di una cupola « granitica » incassata entro la formazione quarzoso-filladica delle « Filladi di Boccheggiano », la quale soggiace ai sedimenti in serie Toscana, dal Calcare Cavernoso ai Diaspri. L'assetto geologico strutturale delle zone di Castel di Pietra dedotto dai sondaggi è stato riportato da ARISI ROTA e VIGHI (1974), mentre uno studio petrografico dello

stock « granitico » è riportato da BORSI et al. (1979), i quali inoltre datano a 4,3 M. a., mediante analisi Rb/Sr, l'età dell'intrusione.

La messa in posto dei filoni quarzosi mineralizzati di Castel di Pietra, così come le altre mineralizzazioni a Cu-Pb-Zn tipo Valle del Temperino, Fenice Capanne, Filone di Boccheggiano (CORSINI et al., 1980; BURTET FABRIS e OMENETTO, 1971; ARISI ROTA e VIGHI, 1971), della Toscana Meridionale, sono associati per chiare evidenze geologiche alla tetto-genesi e magmatogenesi neogenica.

Non così chiara appare invece l'individuazione delle sorgenti degli elementi metallogenici pesanti relativamente alla quale è possibile formulare tre ipotesi: livelli crustali interessati ai fenomeni di anatessi; mineralizzazioni diffuse presenti nel Basamento Toscano s.l.; corpi minerari a prevalente pirite, tipo Niccioleta, associati alle « Filladi di Boccheggiano » (BRALIA et al., 1979; TANELLI, 1977).

In questo quadro appare evidente come la situazione di Castel di Pietra possa rappresentare per le sue caratteristiche geogiacimentologiche una rara occasione per portare un contributo alle problematiche inerenti le metallogenesi a Cu-Pb-Zn della Toscana Meridionale.

In questo lavoro sono riportati i contenuti in Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Pb e Zn del « granito di Castel di Pietra » e di diversi litotipi che lo incassano determinati su campioni delle carote di sondaggio gentilmente messe a disposizione dalla RIMIN SpA e SOLMINE SpA, che sentitamente ringraziamo.

Campionamento

Nella figura 1 è riportata la sezione geologica e la mappa pubblicata da ARISI ROTA e VIGHI (1974) in cui sono ubicati i tre sondaggi eseguiti nelle zone di Castel di Pietra e di cui abbiamo analizzato alcuni campioni di carote, come indicato nelle colonne stratigrafiche, riportati nelle figure 2, 3, 4 relativi ai tre sondaggi (S1, S2, S3).

In totale sono stati analizzati 48 campioni di rocce (prelevati seguendo, per quanto possibile dalla disponibilità del materiale, un criterio di rappresentatività litologica) così ripartiti:

Sondaggio S1: 4 campioni di rocce cornubianitiche, 1 campione della zona di frizione (zff), 2 di roccia filoniana (zf), 2 di Flysch Alloctono (f).

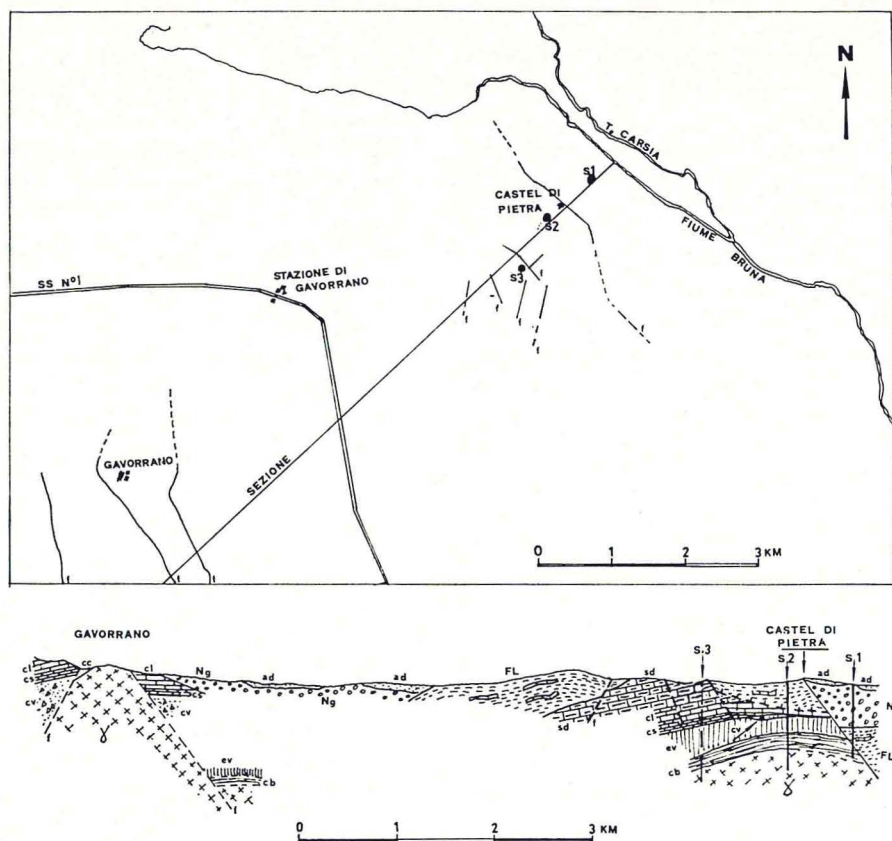


Fig. 1 - In alto ubicazione dei sondaggi perforati. In basso sezione attraverso la struttura di Gavorrano e Castel di Pietra (ripresa da Arisi Rota e Vighi, 1974).

Sondaggio S2: 6 campioni di rocce intrusive (4 di quarzomonzonite e 2 di microgranito), 6 di cornubianiti, 3 di anidriti, 3 di calcare cavernoso, 3 di calcari silicizzati e 1 di Flysch Alloctono.

Sondaggio S3: 4 campioni di quarzomonzonite, 5 di cornubianiti, 6 di anidriti, 1 di calcare a *Rhaethavicula contorta* e 1 di calcare massiccio.

Trattamento dei campioni e metodologie analitiche

Tutti i campioni di rocce sono stati solubilizzati mediante attacchi cloridrici e con acqua regia; inoltre sui campioni di rocce

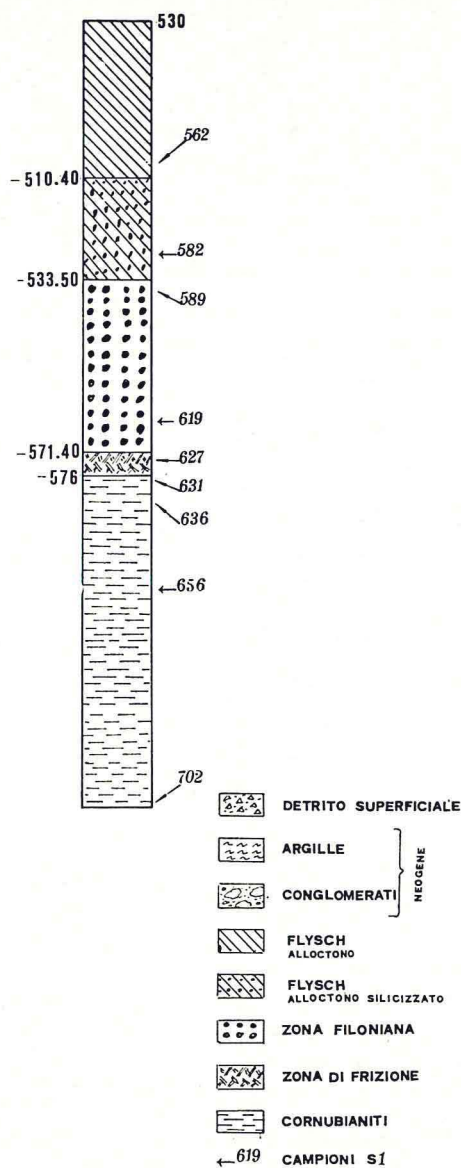
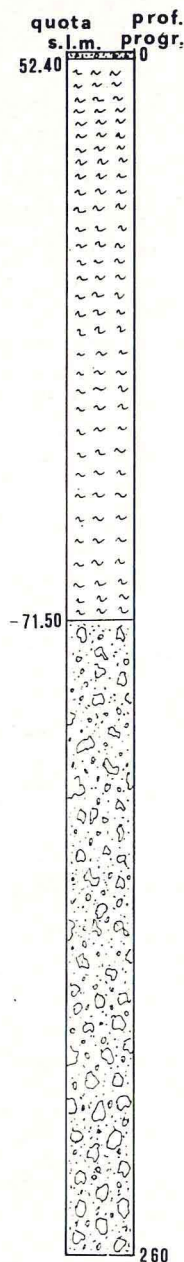


Fig. 2 - Colonna stratigrafica del sondaggio S1. I numeri con le frecce indicano i campioni prelevati e analizzati.

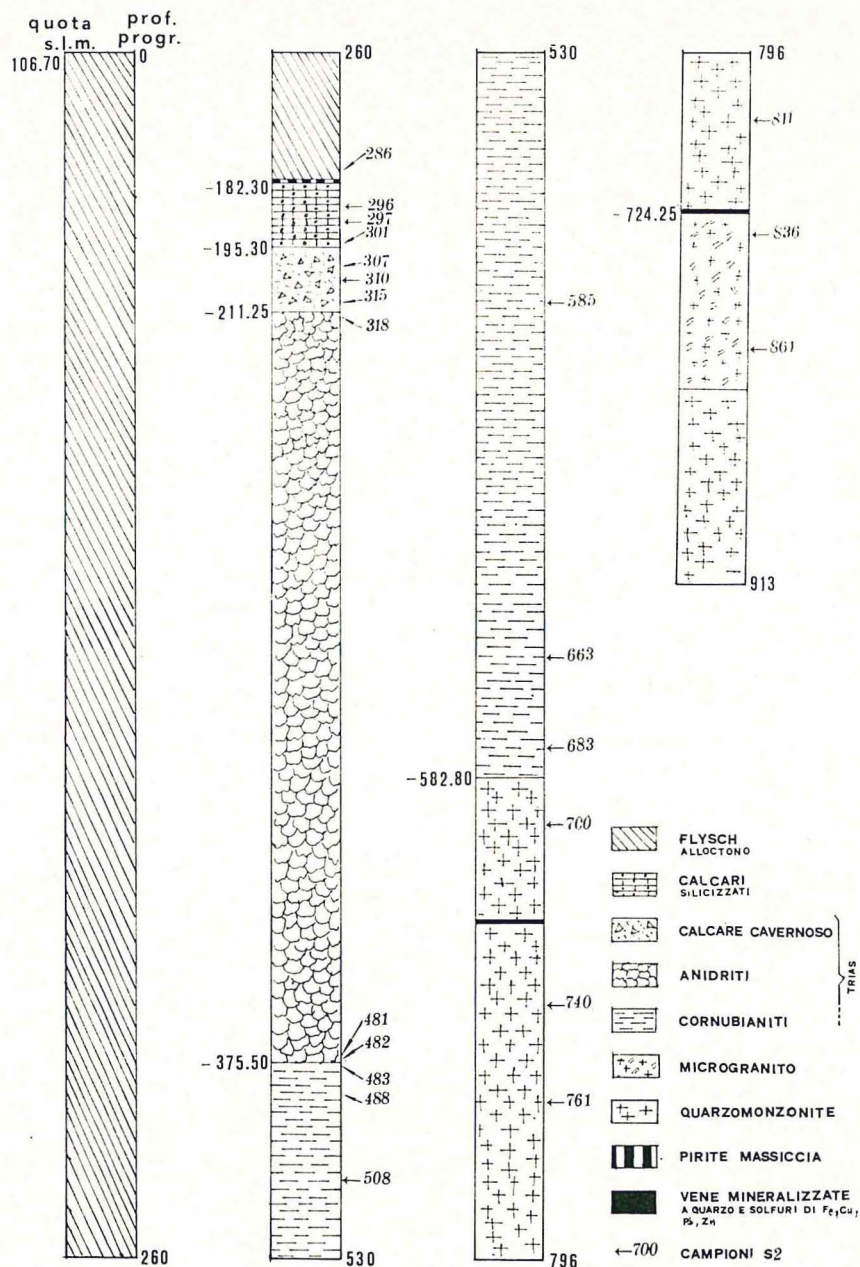


Fig. 3 - Colonna stratigrafica del sondaggio S2. I numeri con le frecce indicano i campioni prelevati e analizzati.

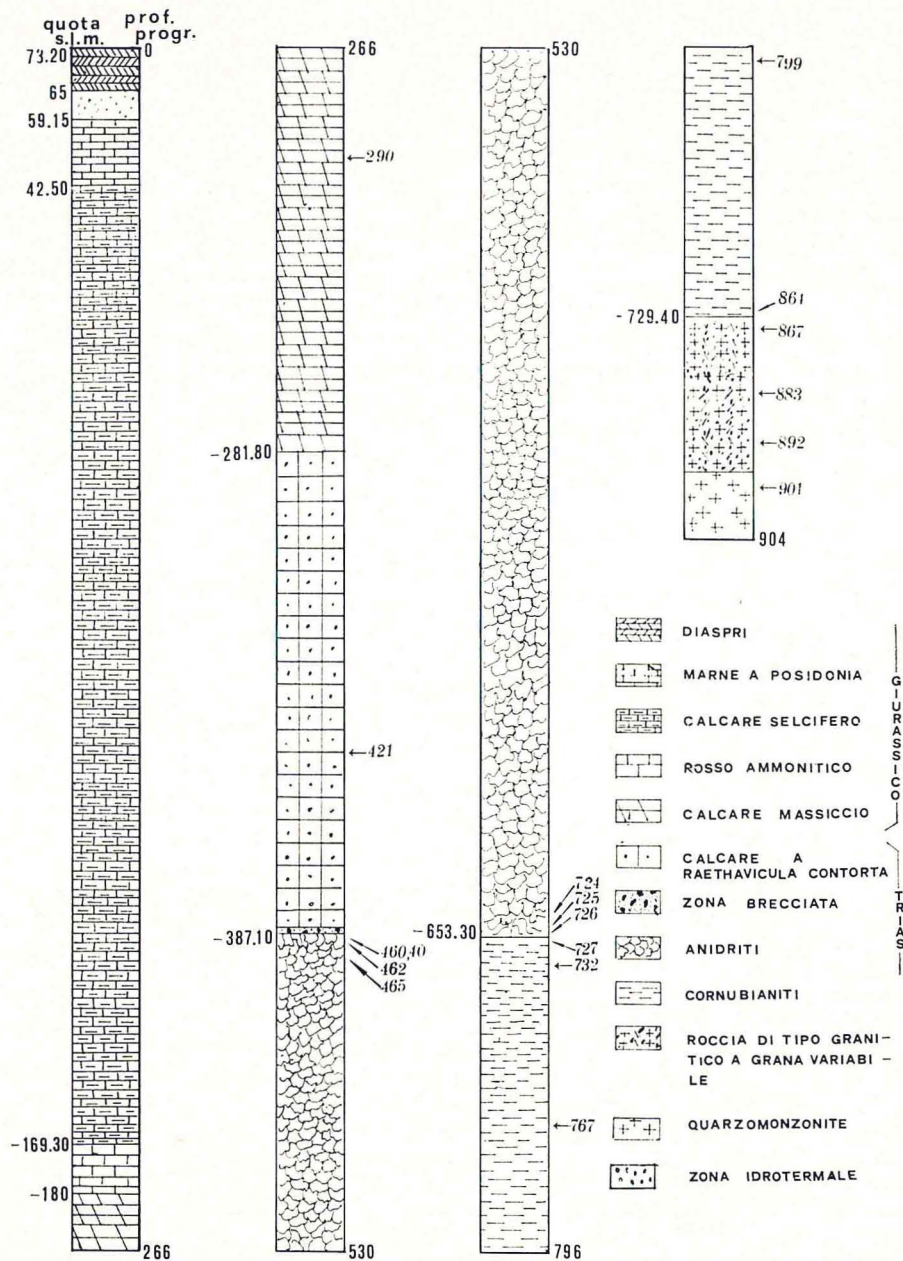


Fig. 4 - Colonna stratigrafica del sondaggio S3. I numeri con le frecce indicano i campioni prelevati e analizzati.

intrusive e cornubianitiche sono stati effettuati anche attacchi totali. Inoltre per alcuni campioni che presentavano abbondanti mineralizzazioni a pirite sono state effettuate separazioni con liquidi pesanti, per ottenere informazioni, a carattere puramente indicativo, sulle quantità di elementi legati a mineralizzazioni a solfuri e/o ossidi.

Attacchi cloridrici. Sono stati effettuati a 60°C su 1 g di campione con 30 ml di HCl 3N secondo la consueta metodologia seguita nei nostri laboratori. E' stato determinato per via ponderale anche il residuo insolubile filtrando le soluzioni con filtri a setto poroso tipo G4.

Attacchi con acqua regia ($3 \text{ HCl} + 1 \text{ HNO}_3$). Sono stati effettuati su 1 g di campione con 10 ml di acqua regia in forno a sabbia alla temperatura di 120°C, inizialmente per la durata di 10 minuti, in seguito, dopo aggiunta di 20 ml di H₂O deionizzata, per altri 20 minuti. Questo tipo di attacco è stato scelto per poter solubilizzare un maggior numero di minerali in particolare ossidi e solfuri e valutare in modo più preciso le quantità di elementi ad essi associati.

Attacchi totali Sono stati effettuati in crogioli di platino su 250 mg di campione in forno a sabbia a 90°C con 1 ml di HClO₄ conc. e 15 ml di HF secondo la procedura di routine (BENCINI et al., 1980).

Separazione con liquidi pesanti. La separazione di alcuni campioni ricchi in pirite è stata fatta con bromoformio (p. sp. 2,84) in palloni separatori dopo sbattimento. La polvere ottenuta dalla separazione è stata solubilizzata sia con HCl 3N che con acqua regia.

Sulle soluzioni ottenute dai diversi attacchi sono stati determinati mediante spettrofotometria di assorbimento atomico Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Pb e Zn le cui precisioni e riproducibilità analitiche sono già state definite (BENCINI et al., 1980).

Risultati analitici e loro discussione

I risultati analitici ottenuti dai tre attacchi differenziati (acido cloridrico, acqua regia e attacco totale) relativi ai campioni studiati sono riportati nelle tabelle I, II e III; per una migliore comprensione dei risultati medesimi ci è sembrato opportuno pren-

TAB. 1 - Risultati analitici dei campioni appartenenti al sondaggio S 1

campione	litotipo	Ca		Mg		Fe		Mn		Zn		Pb		Cu		ppm	ppm	ppm	
		Tot.	3 HCl HNO ₃	Tot.	HCl	Tot.	HCl	Tot.	HCl	Tot.	HCl	Tot.	HCl	Tot.	HCl				
S1	f	-	2,223	-	0,367	-	6,215	70,800	-	565	1,366	-	24,0	98,0	-	26,0	50	42	90,14
S1	f	-	0,341	-	0,104	-	987	29,300	-	218	270	-	42,0	150,0	-	77,0	185	26	97,57
S1	zf	-	0,684	-	0,253	-	1,600	32,100	-	376	419	-	134,0	2,840,0	-	240,0	300	1,575	96,70
S1	zf	-	0,774	-	0,442	-	3,755	34,300	-	571	524	-	49,0	150,0	-	132,0	160	5	94,52
S1	zff	-	(0,950)	-	(0,595)	-	(3,275)	(10,300)	-	(695)	(695)	-	(19,0)	(62,0)	-	(31,0)	(40)	(4)	(91,52)
S1	zff	-	6,634	-	2,430	-	10,650	107,000	-	2,300	3,100	-	84,0	270,0	-	95,5	135	11	79,00
S1	zff	-	(6,633)	-	(3,460)	-	(19,900)	(38,800)	-	(3,100)	(3,400)	-	(113,0)	(176,0)	-	(26,0)	(50)	(6)	(70,36)
S1	co	3,130	3,417	-	4,120	1,930	46,800	44,300	2,484	2,070	2,475	86	17,5	80,5	116	83,5	115	9	83,04
S1	co	0,230	0,269	-	1,326	0,268	21,800	3,980	21,500	640	621	106	31,0	93,0	63	8,0	20	64	96,79
S1	co	2,840	2,946	-	0,535	0,080	52,000	2,288	48,500	1,908	1,842	3,400	122,0	3,240,0	1,300	366,0	625	79	90,64
S1	co	0,489	0,203	-	1,480	0,332	63,500	44,300	680	72	271	142	20,0	74,0	40	5,5	5	30	94,63

Nota - f = flysch alloctono; zf = roccia filoniana; zff = roccia di frizione; co = cornubianiti.
In parentesi i tenori dei campioni che hanno subito separazione.

TAB. 2 - Risultati analitici dei campioni appartenenti al sondaggio S. 2.

campioni	litotipo	Ca		Mg		Fe		Mn		Zn		Pb		Cu		Res. %
		Tot.	HCl	Tot.	3 HCl HNO ₃	Tot.	HCl	Tot.	3 HCl HNO ₃	Tot.	HCl	Tot.	HCl	Tot.	HCl	
SZ 286	f	-	2,950	-	-	590	14,500	-	350,0	520	17,0	24,0	-	-	2,0	91,48
SZ 294	cs	-	0,908	-	-	1,352	49,000	-	72,0	183	6,5	21,5	-	-	3,0	92,25
SZ 297	cs	-	0,677	-	-	1,510	55,000	-	63,0	185	14,0	22,0	-	-	1,5	95,65
			(0,662)		(0,716)	(0,716)	(6,742)		(116,0)	(210)	(6,5)	(17,0)			(3,0)	(54,45)
SZ 301	cs	-	0,710	-	-	1,252	84,000	-	154,0	279	6,5	18,0	-	-	1,5	92,87
			(1,710)		(0,197)	(832)	(10,800)		(180,0)	(322)	(7,5)	(20,0)			(4,0)	(92,66)
SZ 307	cv	-	24,100	-	-	825	6,250	-	602,0	616	6,0	10,0	-	-	3,5	2,56
SZ 310	cv	-	24,850	-	-	427	2,030	-	415,0	415	7,2	7,0	-	-	31,5	2,00
SZ 315	cv	-	23,200	-	-	337	3,900	-	233,0	232	8,3	10,0	-	-	3,5	1,14
SZ 318	an	-	12,950	-	-	250	1,875	-	49,0	50	10,0	10,5	-	-	4,25	57,32
SZ 481	an	-	39,650	-	-	0,350	-	-	2,015,0	2,170	-	10,0	15,5	-	5,5	5,07
SZ 482	an	-	35,850	-	-	567	4,650	-	611,0	630	12,0	35,0	-	-	4,5	12,51
SZ 483	co	0,440	0,466	-	-	690	5,175	-	270,0	710	35,5	9,5	32,0	3	2,0	2,96
SZ 488	co	2,570	1,630	-	-	31,500	4,732	713	270,0	710	65,5	35,0	51,5	105	1,5	93,29
SZ 508	co	1,060	0,950	-	-	30,020	7,400	551	152,0	302	65,5	35,0	51,5	105	1,5	93,29
SZ 595	co	1,157	0,397	-	-	49,700	7,100	883	362,0	811	65,5	17,5	56,0	34	7,0	93,83
SZ 663	co	0,143	0,105	-	-	61,200	7,300	467	96,5	300	142,5	43,0	121,5	34	4,0	93,58
SZ 683	co	3,200	0,817	-	-	55,400	18,000	529	85,0	210	87,5	30,0	48,0	66	2,5	93,62
SZ 700	qe	0,480	0,506	-	-	49,800	7,350	524	92,5	359	111,0	20,3	78,5	90	44	94,04
SZ 740	qe	1,155	0,402	-	-	31,700	4,290	680	205,0	520	46,0	14,0	40,0	45	1,5	96,84
SZ 761	qe	2,420	2,595	-	-	23,800	3,640	430	255,0	366	66,0	19,0	59,0	60	1,5	93,87
SZ 811	qe	0,830	0,415	-	-	26,500	4,140	1,115	756,0	1,052	57,5	16,0	44,0	65	15,0	3,68
SZ 836	mg	0,625	0,490	-	-	18,800	6,595	353	166	305	73,5	19,0	57,0	57	2,0	96,05
SZ 881	mg	0,581	0,582	-	-	9,800	2,475	270	110	190	47,0	15,0	34,0	60	1,5	89,51
						18,500	5,637	935	421	850	123,5	31,0	106,0	80	4,0	96,08

Nota - f = flysch alloctono; cs = calcare cavernoso; an = anidriti; co = cornubiani; qm = quarzomonzonite; mg = microgranito. In parentesi i tenori dei campioni che hanno subito separazione.

TAB. 3 - Risultati analitici dei campioni appartenenti al sondaggio S 3.

campioni	litotipo	Ca		K ₂ O		Fe		Mn		Zn		Pb		Cu		Res. %
		Tot.	3 HCl HNO ₃	Tot.	3 HCl HNO ₃	Tot.	3 HCl HNO ₃	Tot.	3 HCl HNO ₃	Tot.	3 HCl HNO ₃	Tot.	3 HCl HNO ₃	Tot.	3 HCl HNO ₃	
S3	250	-	-	-	-	2,375	5,175	-	619,0	615	-	-	35,0	-	5,00	7,0
S3	421	-	-	-	-	770	1,075	-	210,0	208	-	-	35,0	-	5,00	7,0
S3	451/452	-	-	-	-	870	4,45	-	3,475,0	3,550	-	-	29,0	-	6,50	6,0
S3	462	-	-	-	-	705	1,450	-	3,550,0	3,550	-	-	32,5	-	3,00	3,0
S3	465	-	-	-	-	1,150	30,800	-	1,951,0	1,511	-	-	29,0	-	3,50	4,0
S3	724	-	-	-	-	760	19,500	-	88,0	90	-	-	22,5	-	3,00	3,0
S3	725	-	-	-	-	385	1,500	-	40,0	41	-	-	5,0	-	2,00	6,0
S3	726	-	-	-	-	6,300	22,100	-	102,5	893	-	-	26,0	-	2,00	10,0
S3	727	0,230	0,279	-	0,722	0,475	-	45,000	8,712	39,100	340	33	5,0	15	1,50	1,5
S3	732	0,980	0,940	-	1,340	0,190	-	41,000	4,450	37,500	685	37	5,0	20	4,00	3,0
S3	767	3,180	0,693	-	1,055	0,287	-	44,300	18,400	35,300	512	34	6,5	10	2,25	17,0
S3	789	10,600	5,470	-	2,430	0,385	-	47,000	6,240	22,500	1,196	60	30,0	40	5,00	40,0
S3	864	0,600	0,580	-	1,140	0,227	-	44,850	8,575	35,150	780	24	5,0	5	2,00	20,0
S3	867	1,455	1,012	-	0,757	0,135	-	45,750	5,150	35,200	620	45	5,0	10	1,50	6,0
S3	883	0,620	0,622	-	1,037	0,272	-	23,600	4,975	24,500	440	46	6,0	15	1,50	2,0
S3	882	1,455	0,358	-	0,587	0,182	-	19,500	6,070	19,900	300	75	10,0	25	1,50	5,0
S3	901	0,640	0,435	-	0,717	0,221	-	21,300	7,480	21,250	350	55	5,0	22	4,00	13,0

Nota - cm = calcare massiccio; ca = calcare a Raethavacula contorta; an = anidriti; co = cornubianiti; qm = quarzomonzonite.

dere in considerazione separatamente le analisi dei campioni appartenenti ai tre sondaggi.

Sondaggio S1. Il trattamento statistico dei dati ottenuti (tab. IV) è stato effettuato ovviamente soltanto sui tipi litologici rappresentati da più di un campione, ma per alcuni di essi ha veramente scarsa significatività tenuto conto dell'esiguo numero dei campioni trattati (2 per il litotipo f e 2 per quello zf) e dell'eterogeneità della distribuzione degli elementi studiati. Oltre ai dati statistici (tab. IV) servono i grafici riportati nelle figure 5, 6 e 7 che mostrano l'andamento della distribuzione e la concentrazione degli elementi studiati in tutta la serie. Da tali grafici risulta chiaramente, così come dalla fig. 8, come nella zona di frizione (zff) vi sia stata una mobilitazione di tutti gli elementi analizzati con prevalente concentrazione di Ca, Mg, Fe e Mn, mentre come nella zona filoniana vi sia prevalente concentrazione di Cu, Pb e Zn (v. figg. 5 e 8). Tenori anomali di tutti gli elementi analizzati si riscontrano anche in alcuni campioni cornubianitici (campione S1 656 specialmente arricchito in Cu, Pb e Zn) che ci suggeriscono l'ipotesi di una circolazione di fluidi ricchi in questi elementi, mobilitati dall'intrusione, che abbia dato luogo a mineralizzazione soltanto là dove si è spostata, probabilmente lungo fessurazioni della roccia (non mostrando in effetti aloni di dispersione né positivi né negativi intorno al plutone).

Sondaggio S2. Il sondaggio S2 interessa formazioni che vanno dalle rocce intrusive fino al Flysch Alloctono ed è quello da cui si è potuto prelevare un maggior numero di campioni. I contenuti medi di Fe e Mn (Fe = 2,52%; Mn = 644 ppm) nei campioni quarzomonzonitici di questo sondaggio sono più alti di quelli di Gavorrano (Fe = 2,16%; Mn = 394 ppm) (BENCINI et al., 1980) ma che sono in accordo con i valori medi indicati da GRANIER (1973) per le rocce ignee acide (Fe = 2,7%; Mn = 600 ppm). I tenori medi di Cu e Zn nella quarzomonzonite di Castel di Pietra (Cu = 6,5 ppm; Zn = 61 ppm) sono simili ai valori ottenuti nei corrispondenti litotipi di Gavorrano (Cu = 7,5 ppm; Zn = 79 ppm) e in accordo con i valori medi indicati per litotipi analoghi in letteratura (GRANIER, 1973; WEDEPOHL, 1978). Sempre nei campioni quarzomonzonitici il Pb presenta un contenuto medio di 57 ppm simile a quello riscontrato a Gavorrano (59 ppm) ma notevolmente più elevato del valore medio (2 ppm) indicato da GRANIER (1973) per le rocce

TAB. 4 - Dati statistici degli elementi determinati nei campioni di rocce dei tre sondaggi di Castel di Pietra.

litotipo	operat. stat.	n° camp. tratt.	Ca		Mg		Fe		Mn		Zn		Pb		Cu		Res. %		
			Tot.	HCl	Tot.	HCl	Tot.	HCl	Tot.	HCl	Tot.	HCl	Tot.	HCl					
f	Σ	2	-	1,28	-	-	3501,00	50070,00	-	391,50	818,00	-	33,00	124,00	51,50	107,50	3,75	34,00	93,90
	s	2	-	0,18	-	-	3616,75	29311,31	-	245,36	774,98	-	12,03	36,76	-	36,06	81,31	1,06	11,31
	C%	2	-	104,03	-	-	102,00	58,00	-	62,00	94,00	-	33,14	29,65	-	70,02	75,64	28,28	33,27
zf	Σ	2	-	0,72	-	-	2677,50	33200,00	-	471,50	506,50	-	91,50	1495,00	186,00	230,00	16,25	780,00	95,61
	s	2	-	0,06	-	-	1523,81	1555,63	-	137,88	123,74	-	60,10	1902,11	-	76,36	98,99	20,85	1110,15
	C%	2	-	8,55	-	-	56,00	4,00	-	29,00	24,00	-	65,00	127,00	-	41,05	43,04	128,36	140,00
co	Σ	4	1,67	1,70	1,86	0,62	4612,50	4317,00	428,00	1050,75	1302,25	933,50	49,82	87,87	115,62	191,25	46,25	3,12	44,00
	s	4	1,52	1,71	1,56	0,85	2298,50	12260,69	917,60	1037,38	1031,66	1644,50	170,82	158,76	170,82	293,23	31,36	1,97	30,76
	C%	4	91,14	100,16	87,58	131,54	38,00	53,00	30,00	98,00	79,00	176,16	104,83	131,07	151,73	157,73	67,80	63,15	69,92

cs	Σ	3	-	0,76	-	-	1370,66	6116,66	-	103,00	215,66	-	7,16	20,50	5,60	6,61	2,00	4,00	93,43
	s	3	-	0,12	-	-	130,23	19823,23	-	44,50	94,85	-	1,15	2,17	-	1,15	0,86	3,46	1,13
	C%	3	-	16,26	-	-	9,50	32,00	-	43,21	25,00	-	16,11	10,63	-	43,30	86,60	1,21	1,21
cy	Σ	3	-	24,05	-	-	509,66	409,00	-	416,66	421,00	-	7,16	9,00	34,33	40,00	3,33	3,00	1,50
	s	3	-	0,82	-	-	259,69	211,54	-	184,50	192,07	-	1,73	1,73	-	4,90	0,57	1,00	0,93
	C%	3	-	3,43	-	-	49,02	52,00	-	44,28	45,00	-	15,05	19,24	-	14,29	15,06	33,33	82,23
in	Σ	3	-	29,48	-	-	502,33	3989,00	-	871,66	933,33	-	10,66	20,33	34,33	56,66	4,75	9,00	24,96
	s	3	-	14,14	-	-	227,01	1869,54	-	1012,60	1067,81	-	1,15	12,24	-	22,58	0,66	6,55	28,26
	C%	3	-	48,98	-	-	45,19	45,00	-	113,56	114,40	-	10,82	57,66	-	59,17	13,92	72,86	113,20
co	Σ	6	1,41	0,70	1,42	0,19	46270,00	38325,00	611,16	176,33	448,66	84,58	25,88	64,58	5,83	15,00	3,66	24,66	94,13
	s	6	1,22	0,53	0,38	0,06	12749,14	4695,75	155,85	114,52	248,27	37,94	12,35	31,56	2,04	10,93	2,08	17,06	1,13
	C%	6	86,68	73,67	27,15	33,10	27,00	54,00	25,66	64,00	55,00	44,85	47,72	49,03	66,30	14,99	56,79	59,16	1,20
te	Σ	4	1,29	0,97	0,77	0,32	4655,25	2515,00	644,50	315,50	560,75	80,75	17,00	50,00	6,50	15,00	2,45	4,50	93,95
	s	4	0,37	1,37	0,20	0,21	3100,93	1315,51	537,50	343,32	346,78	11,50	2,44	9,11	8,50	4,72	2,51	1,00	3,50
	C%	4	74,34	110,54	75,95	55,30	21,00	28,00	40,00	53,00	37,67	19,43	14,40	42,31	55,59	47,14	33,71	22,27	3,73
eg	Σ	2	0,60	0,53	0,60	0,11	4031,20	4031,20	627,50	219,91	50,00	86,75	23,00	70,00	22,50	27,50	2,75	5,30	92,79
	s	2	0,10	0,06	0,05	0,10	2271,42	583,12	710,26	419,91	466,69	5,70	11,31	50,91	3,53	2,82	1,76	0,70	4,64
	C%	2	18,53	12,08	91,11	92,00	43,00	56,14	48,00	82,82	89,74	63,45	49,19	72,73	15,71	12,85	56,56	64,28	5,00

an	Σ	6	-	22,31	-	-	1693,54	13311,66	-	1425,88	1500,16	-	8,25	10,16	24,00	42,50	3,33	5,33	22,64
	s	6	-	6,22	-	-	2269,54	17478,00	-	1671,91	1558,37	-	1,36	2,48	-	8,60	1,66	2,65	12,02
	C%	6	-	27,90	-	-	133,00	93,00	-	113,00	98,00	-	16,48	24,42	-	41,22	48,69	49,84	53,16
co	Σ	5	3,11	1,56	1,33	0,31	4455,00	9275,40	702,60	147,67	327,00	144,60	24,38	81,00	10,30	18,00	2,95	16,30	90,50
	s	5	4,33	2,18	0,65	0,11	5398,25	5398,25	343,46	108,42	87,16	156,73	21,72	11,03	13,50	1,48	15,58	6,45	6,45
	C%	5	139,09	137,42	48,66	37,27	4,00	56,00	18,54	33,00	108,04	89,12	35,71	107,10	75,05	80,07	50,27	95,62	7,13
de	Σ	4	1,03	0,60	0,77	0,20	2532,50	5918,75	440,50	162,00	346,25	57,00	18,15	50,75	6,50	18,00	10,75	6,50	95,76
	s	4	0,46	0,29	0,18	0,05	12251,06	1144,30	6032,52	57,14	155,14	8,60	5,09	8,53	6,78	2,38	5,12	4,65	0,65
	C%	4	45,03	48,09	24,42	26,34	44,00	19,00	27,00	35,00	38,14	15,09	28,07	16,82	30,84	36,62	47,65	59,82	0,03

Le sigle dei litotipi sono quelle riportate nelle tabelle I, II e III.

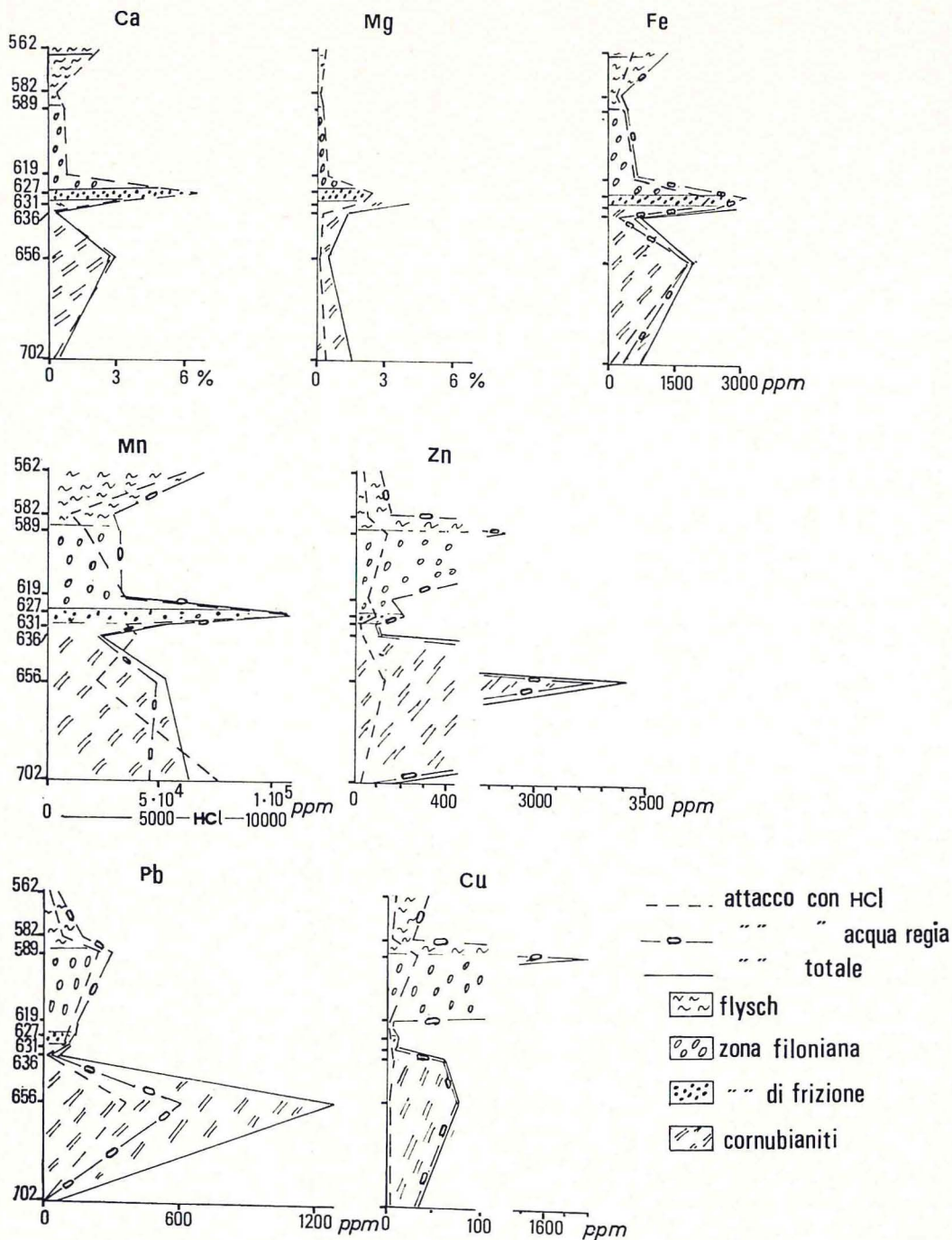


Fig. 5 - Grafici rappresentanti la distribuzione degli elementi metallici analizzati nei campioni di rocce del sondaggio S1.

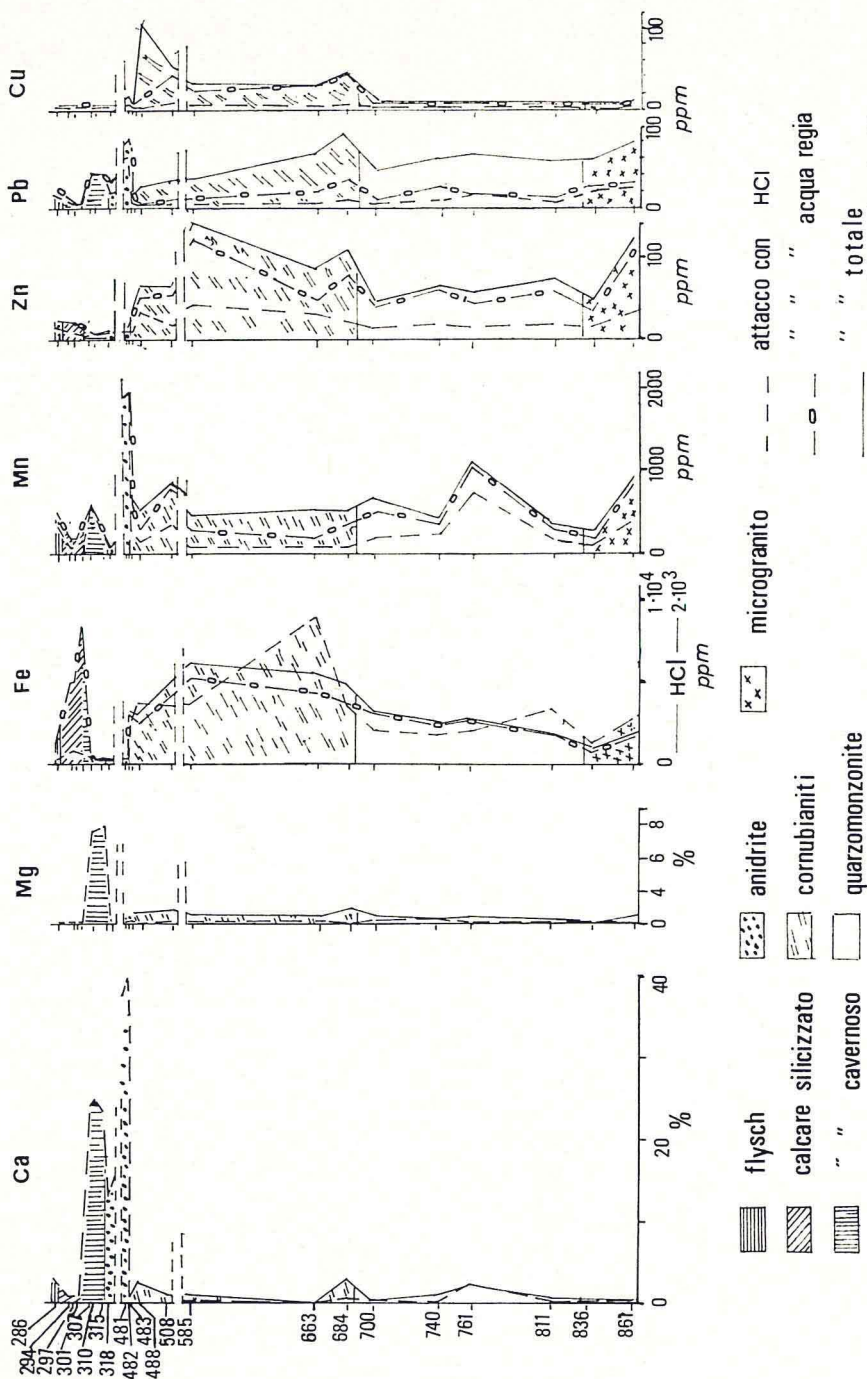


Fig. 6 - Grafici rappresentanti la distribuzione degli elementi metallici nei campioni di rocce del sondaggio S2.

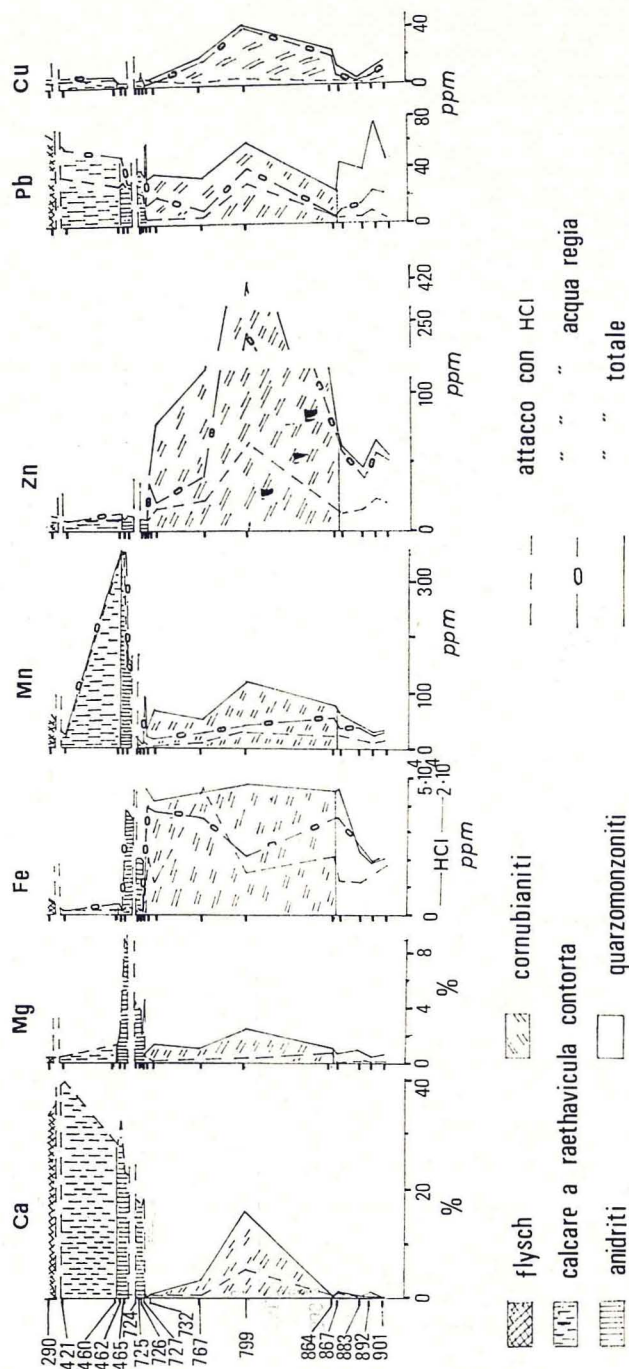


Fig. 7 - Grafici rappresentanti la distribuzione degli elementi metallici nei campioni di rocce del sondaggio S3.

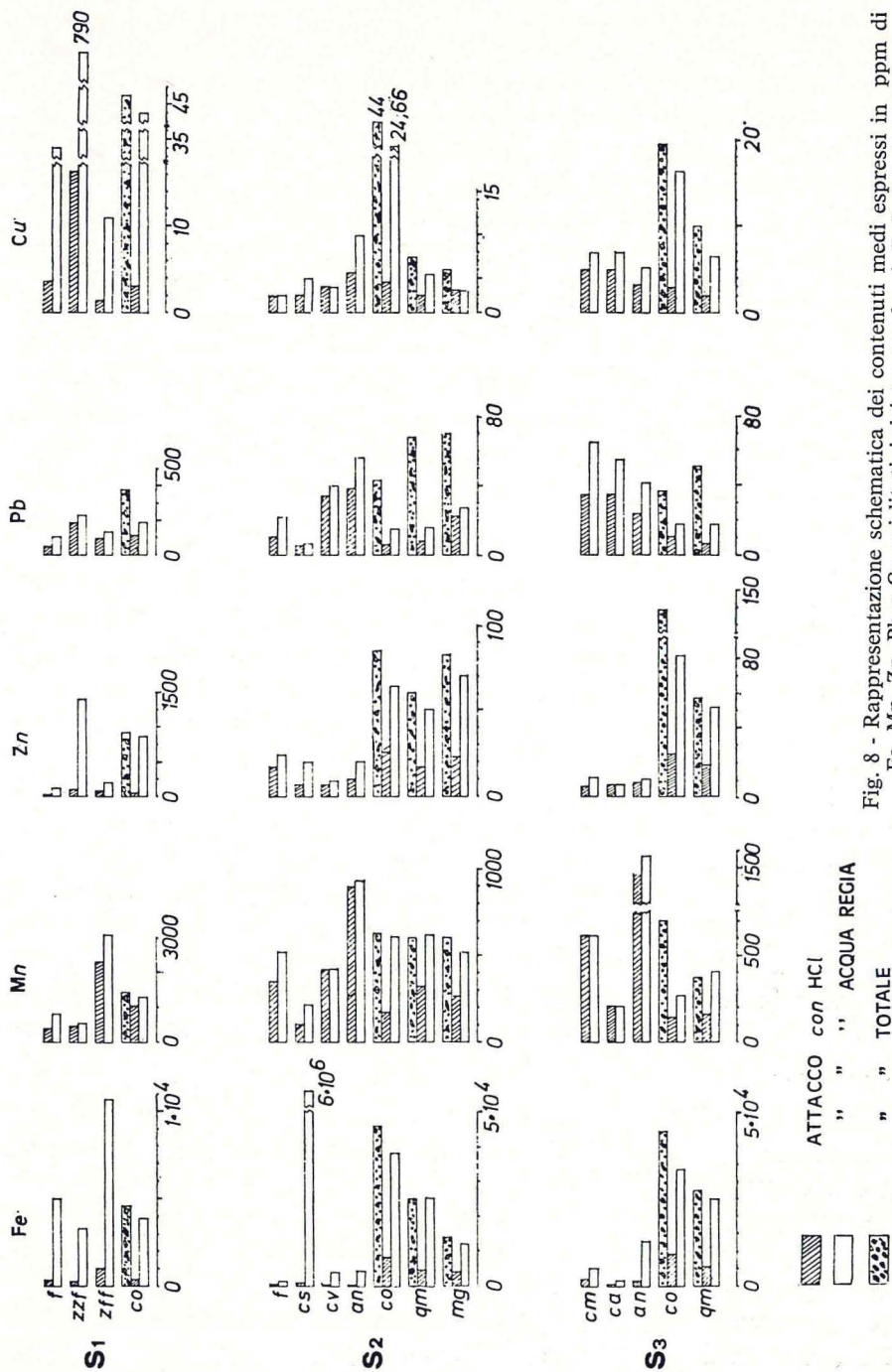


Fig. 8 - Rappresentazione schematica dei contenuti medi espressi in ppm di Fe, Mn, Zn, Pb e Cu nei litotipi dei tre sondaggi di Castel di Pietra.

igneo acide. Come a Gavorrano il microgranito è impoverito mediamente rispetto alla quarzomonzonite in Fe, mentre (contrariamente a quanto accade a Gavorrano) si arricchisce in Pb e Zn. Ciò è da attribuirsi o alla incerta natura litologica del campione, oppure come suggeriscono BORSI et al. (1979) e MARINELLI (1961), al fatto di essere in presenza di prodotti tardivi autometamorfici-idrotermali, le cui fasi fluide abbiano arricchito il microgranito in Pb e Zn. I dati ottenuti sui campioni cornubianitici non è possibile confrontarli con altri per la mancanza di informazioni geochemiche circa questo litotipo. Gli unici dati rinvenuti sono quelli relativi a Ca, Mg, Fe e Mn in rocce filladiche (FERLA e LUCIDO, 1971) i cui tenori sono simili a quelli da noi ritrovati. Mentre i tenori medi di Ca, Mg, Fe e Mn nei campioni del sondaggio S2 sono simili a quelli del sondaggio S1, quelli di Cu, Pb e Zn sono notevolmente più bassi (v. tab. IV). E' probabile come detto in precedenza, che nell'area del sondaggio S1, per la presenza di un basso idrodinamico, ci sia stata una circolazione di soluzioni a carattere idrotermale più intensa (come testimonia il filone quarzoso impostato sulla linea di frattura principale) che abbia dato luogo a mineralizzazioni lungo il settore attraversato nonostante si possano riscontrare evidenze di ciò anche in questo sondaggio (il campione S2 683 [v. tab. II e fig. 6] infatti è arricchito in tutti gli elementi rispetto agli altri campioni dello stesso litotipo).

I tenori medi degli elementi determinati nelle formazioni evaporitiche, sia anidritiche che di calcare cavernoso, stanno nelle medie che per queste rocce si possono ricavare dalla letteratura (WEDEPOHL, 1978) e per il calcare cavernoso anche quelle ottenute a Gavorrano (BENCINI et al., 1980). Fanno spicco i tenori abbastanza alti ed omogenei di Pb. Nel calcare silicizzato, infine, si riscontra una forte anomalia di Fe, questa è chiaramente associata al filoncello piritizzato situato tra questo litotipo e il Flysch Alloctono (v. fig. 3).

Sondaggio S3. I contenuti medi degli elementi analizzati nei campioni della quarzomonzonite di questo sondaggio sono simili a quelli del sondaggio S2 (v. tab. IV). Nei campioni cornubianitici i tenori medi di Ca, Mg, Fe, Mn e Pb sono simili a quelli dei corrispondenti litotipi del sondaggio S2, mentre quelli di Cu e Zn sono diversi. Lo Zn ha un contenuto medio più alto nel sondaggio S3 ($\bar{x} = 144$ ppm) che nel sondaggio S2 ($\bar{x} = 85$ ppm), viceversa per il Cu (rispettivamente $\bar{x} = 19,4$ e $\bar{x} = 44$ ppm).

La grande variabilità dei contenuti di Cu e Zn nelle rocce cornubianitiche analizzate ci danno una spiegazione a quanto sopra osservato; valori così eterogenei si ripercuotono pesantemente sulla media sì da influenzarla ora a vantaggio dell'uno ora a vantaggio dell'altro. L'eterogeneità di questi campioni rispetto agli elementi metallici può essere imputata proprio a quella circolazione di fluidi mineralizzanti che hanno originato arricchimenti casuali là dove hanno attraversato la formazione in oggetto; il campione S3 799 è chiaramente arricchito in Cu, Pb e Zn così come lo erano alcuni livelli del sondaggio S2.

Alti tenori di Pb si riscontrano in formazioni sedimentarie sia anidritiche ($\bar{x}=24$ ppm) che carbonatiche di « Calcare a *Raethavicula contorta* » ($\bar{x} = 35$ ppm) e di « Calcare Massiccio » (35 ppm) rispetto a quelli riportati per gli stessi litotipi dalla letteratura ≤ 10 ppm (FLANAGAN, 1973; WEDEPOHL, 1978).

Per quanto riguarda le tecniche di solubilizzazione dei campioni è importante qui far risaltare come i contenuti degli elementi studiati abbiano un andamento simile per i tre attacchi, anche se, come era logico aspettarsi, l'attacco cloridrico risulti quello meno efficace, specialmente quando trattasi di rocce non carbonatiche e mineralizzate.

Nei campioni che hanno subito la separazione con liquidi pesanti aumentano in generale Ca e Mg (durante la separazione chiaramente si arricchisce la porzione carbonatica più leggera) e diminuisce il Fe (con la separazione è stata allontanata la maggior parte di pirite). In alcuni campioni del sondaggio S1 si riscontrano variazioni piuttosto marcate di Pb per probabile allontanamento di mineralizzazioni a galena (v. tabb. I e II).

Conclusioni

Lo studio geochimico sulla distribuzione di Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Pb e Zn condotto sui campioni di rocce magmatiche, metamorfiche e sedimentarie di Castel di Pietra ha offerto delle informazioni che possono essere così sintetizzate:

a) i contenuti di Fe e Mn nella quarzomonzonite di Castel di Pietra sono più alti di quelli ottenuti nella quarzomonzonite di Gavorrano, mentre appaiono simili i contenuti di Cu, Pb e Zn;

b) il microgranito di Castel di Pietra risulta impoverito rispet-

to alla quarzomonzonite in Fe ($\text{mg} = 1,41\%$; $\text{qm} = 2,52\%$) e arricchito in Zn (61 pp; 85 ppm) e Pb (57 ppm; 70 ppm);

c) a tetto del filone quarzoso di Castel di Pietra si ha arricchimento prevalente di Cu, Pb e Zn, mentre a letto (cioè nella zona di frizione) prevalente arricchimento di Ca, Mg, Fe e Mn;

d) alcuni livelli delle rocce cornubianitiche sono relativamente arricchiti in tutti gli elementi determinati in particolare in Cu, Pb e Zn.

Questi punti uniti al ritrovamento durante i sondaggi di diversi filoncelli a quarzo e solfuri misti (soprattutto pirite) evidenziano come nell'area in esame, in seguito all'intrusione, si sia instaurata una circolazione di fluidi a carattere idrotermale prevalentemente lungo le linee di frattura che deve aver portato sia alla formazione del filone quarzoso e alla mineralizzazione a pirite che negli stadi di più bassa termalità ad una mineralizzazione diffusa polimetallica a Cu, Pb e Zn.

BIBLIOGRAFIA

- ARISI ROTA F., VIGHI L. (1971) - Le mineralizzazioni a pirite e solfuri misti. In « La Toscana Meridionale ». *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **27**, 370-422.
- ARISI ROTA F., VIGHI L. (1974) - Segnalazione del ritrovamento di plutone di tipo granitico con due sondaggi perforati a Castel di Pietra, in provincia di Grosseto. *Mem. Soc. Geol. It. Suppl.* **2**, 13, 469-473.
- BENCINI A., DUCHI V., MINISALE A., TANELLI G. (1980) - Distribuzione di alcuni elementi metallici nelle rocce intrusive e carbonatiche associate alle mineralizzazioni a pirite di Gavorrano (Grosseto). *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **36**, fasc. II, 599-609.
- BORSI S., FERRARA G., RICCI C. A., TONARINI S. (1979) - Età radiometriche del granito di Castel di Pietra (Grosseto). (Riass.). *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **35**, 837-838.
- BRALIA A., SABATINI G., TROJA F. (1979) - A revaluation 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.
- BURTET FABRIS B., OMENETTO P. (1971) - Osservazioni sul giacimento filoniano a solfuri di Zn, Pb e Cu di Fenice Capanne presso Massa Marittima (Toscana). *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **27**, 393-435.
- 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.
- DUCHI V., SANTONI S. (1978) - Metamorphism and Metal Mobilization in Calcareous Rocks from Campiglia Marittima Mineralized Area. *Atti Accademia Naz. dei Lincei, Rend.*, **65**, 2^o sem., fasc. 5, I Nota, 190-195; II Nota, fasc. 6, 324-331.
- FLANAGAN F. J. (1973) - Values for International Geochemical Reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1189-1200.

- FERLA, LUCIDO (1971) - Le metamorfiti di basso grado e bassissimo grado del settore Capo d'Orlando-Mirto-Caprileone (Messina) e il loro assetto strutturale. *Per. Miner.*, **40**, 67-100.
- GRANIER C. (1973) - Introduction à la prospection géochimique des metalliferes. Masson et C.ie, Paris.
- LOTTI (1893) - Descrizione geologico-mineraria dei dintorni di Massa Marittima. *Mem. Descr. Carta Geol. d'Italia*, **8**, Roma.
- LOTTI (1910) - Geologia della Toscana. *Mem. Descr. Carta Geol. d'Italia*, **13**, Roma.
- MARINELLI G. (1961) - L'intrusione terziaria di Gavorrano. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, (A), **68**, 117-194.
- TANELLI G. (1977) - I giacimenti a skarn della Toscana. *Rend. Soc. Min. Petr.*, **33**, 865-893.
- WEDEPOHL K. H. (1978) - Handbook of Geochemistry, Vol. II-3 e II-5, Berlin-Heidelberg-New York, Springer Verlag.

(ms. pres. il 28 maggio 1981; ult. bozze il 4 gennaio 1982)