

A. DINI (*)

METACINABRO ZINCIFERO («LEVIGLIANITE») E SFALERITE MERCURIFERA DELLA MINIERA DI LEVIGLIANI (ALPI APUANE, TOSCANA)

Riassunto - Vengono presentati alcuni dati diffattometrici che permettono di caratterizzare definitivamente come metacinnabro zincifero ($a = 5.815(4) \text{ \AA}$; 6.5 mol % ZnS, 1.9 mol % FeS) la cosiddetta «leviglianite» della miniera mercurifera di Levigliani (Alpi Apuane, Toscana). Sono stati studiati anche alcuni granuli di sfalerite mercurifera a diverso contenuto in mercurio, che si trovano strettamente associati al precedente minerale ($a = 5.466(3) \text{ \AA}$, 13.4 mol % HgS, 5.9 mol % FeS; $a = 5.514(3) \text{ \AA}$, 25.5 mol % HgS, 6.5 mol % FeS). La conoscenza della composizione e del parametro di cella di questi due minerali ha permesso di testare la bontà di alcune equazioni empiriche disponibili in letteratura, che correlano il valore del parametro di cella con la composizione delle fasi appartenenti al sistema HgS-ZnS.

Parole chiave - Metacinnabro zincifero, sfalerite mercurifera, Levigliani (Alpi Apuane, Toscana).

Abstract - *Zincian metacinnabar («leviglianite») and mercurian sphalerite at the Levigliani mine (Alpi Apuane, Toscana)*. Definitive characterization, by powder diffraction, is reported here for zincian metacinnabar («leviglianite») from Levigliani mine, Apuan Alps, Tuscany ($a = 5.815(4) \text{ \AA}$; 6.5 mol % ZnS, 1.9 mol % FeS). It is closely associated with mercurian sphalerite, that shows variable composition and cell parameters ($a = 5.466(3) \text{ \AA}$, 13.4 mol % HgS, 5.9 mol % FeS; $a = 5.514(3) \text{ \AA}$, 25.5 mol % HgS, 6.5 mol % FeS). Cell parameters of both minerals are compared with those ones calculated, on the basis of mineral chemistry, by means of an empirical equation. Measured and calculated cell parameters resulted in good accordance.

Key words - Zincian metacinnabar, mercurian sphalerite, Levigliani (Alpi Apuane, Toscana).

INTRODUZIONE

In un articolo presentato su questa rivista, A. D'Achiardi (1876), descrisse una varietà ferrifera di «guadalcazarite» (minerale attualmente discredito) a cui dette il nome di «leviglianite» dalla omonima località di provenienza (Min. di Levigliani, Stazzema, Alpi Apuane). All'epoca la scarsità di materiale e le metodologie disponibili non consentirono al D'Achiardi una completa caratterizzazione del minerale. Più tardi il Manasse (1921), basandosi su di una sola analisi chimica semiquantitativa e sullo studio morfologico di un cristallo incompleto, giungeva alla conclusione che la «leviglianite» ed anche la «guadalcazarite» non erano altro che varietà (ferro-) zincifere di metacinnabro. Da allora la «leviglianite» è sempre stata conside-

rata una varietà (ferro-) zincifera di metacinnabro (vedi ad es. Palache *et al.*, 1944), malgrado mancasse una precisa caratterizzazione del minerale.

Negli ultimi venti anni i minerali ed i giacimenti delle Alpi Apuane sono stati oggetto di intense ricerche (vedi ad esempio Carmignani *et al.*, 1972; Orlandi e Checchi, 1986; Tanelli, 1983), ma i minerali dei giacimenti mercuriferi apuani (Levigliani e Ripa) non sono più stati studiati in dettaglio. Recentemente il Prof. Giorgio Marinelli suggerì l'opportunità di uno studio geologico, mineralogico e geochimico di questi giacimenti, per colmare tale lacuna conoscitiva e per saggiarne le potenzialità aurifere.

Tali studi (Dini, 1992) hanno fornito nuovi dati giacimentologici ed hanno permesso di caratterizzare da un punto di vista chimico la cosiddetta «leviglianite» come una varietà zincifera di metacinnabro (Dini *et al.*, 1995). In questo articolo sono presentati alcuni dati diffattometrici relativi al metacinnabro zincifero ed alla sfalerite mercurifera ad essa associata, che vanno a completare i dati tessiturali e chimici degli autori precedenti.

INQUADRAMENTO GEOLOGICO

Il piccolo giacimento mercurifero di Levigliani fu coltivato saltuariamente in epoca medioevale e rinascimentale per ottenere mercurio ed il pigmento rosso (cinnabro) per le stamperie granducali di Firenze. Fra la metà del 1800 ed il 1970 varie società ne tentarono la coltivazione con esito negativo a causa del basso tenore in mercurio e delle ridotte dimensioni dei corpi minerari (tenore medio 0.3-0.5 wt % Hg, per un totale di mercurio metallico stimato fra 2000 e 5000 tonnellate).

La mineralizzazione mercurifera è incassata nel basamento paleozoico del complesso metamorfico delle Alpi Apuane ed in particolare entro una sequenza vulcanica sedimentaria di probabile età ordoviciana superiore (Gattiglio e Meccheri, 1987). Le disseminazioni e le vene dei minerali mercuriferi sono confinate all'interno di due principali orizzonti filladici ricchi in clorite, carbonati ferro-magnesiferi e rutilo; sono anche state osservate frequentemente piccole masse di metabasiti intimamente associate alle filladi (Dini, 1992). I caratteri geo-strutturali fanno pensare ad un'origine pre-alpina di questa mineralizzazione, collegata all'evento metallogenico paleozoico definito da

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa - Via S. Maria, 53 - 56126 - Pisa.

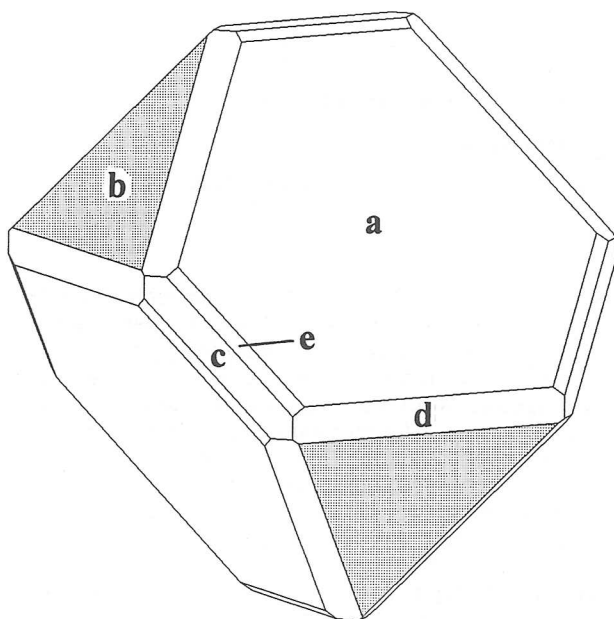


Fig. 1 - Morfologia di un tipico cristallo di metacinabro zincifero (realizzato con il programma SHAPE), $a = \{111\}$, $b = \{1\bar{1}1\}$, $c = \{100\}$, $d = \{110\}$, $e = \{211\}$.

Lattanzi *et al.* (1994); durante le fasi D1 e D2 dell'evento tettono-metamorfico alpino (Carmignani e Kligfield, 1990) si sarebbe realizzato l'attuale assetto del giacimento mediante un processo deformativo e di parziale rimobilizzazione (Dini, 1992).

MINERALOGIA E TESSITURA DEI CORPI MINERARI

I minerali metallici più diffusi sono cinabro e pirite accompagnati da piccole quantità di metacinabro zincifero, sfalerite mercurifera, mercurio nativo, calcopirite, galena. I minerali di ganga sono quarzo, ankerite, siderite magnesifera e calcite oltre a muscovite, clorite e

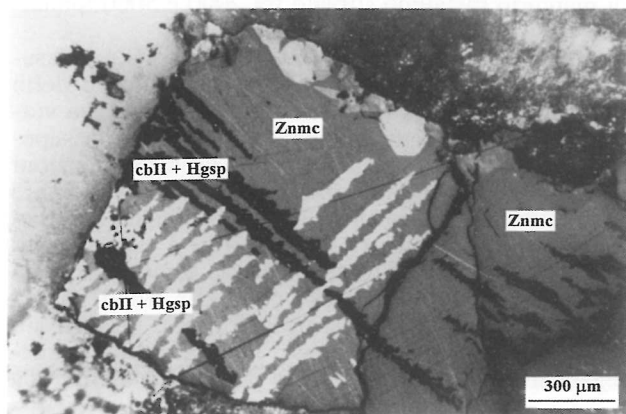


Fig. 2 - Microfotografia in luce riflessa (nicols semi-incrociati) che mostra la tipica tessitura tra metacinabro zincifero (Znmc) e cinabro II + sfalerite mercurifera (cbII + Hgsp).

rutile come costituenti fondamentali delle rocce incassanti all'immediato contatto con la mineralizzazione.

Le disseminazioni e le vene dei minerali mercuriferi si presentano fortemente deformate: le prime costituiscono masserelle appiattite ed allungate coerentemente con la principale scistosità di campagna (S1), mentre le seconde sono piegate isoclinamente con piano assiale parallelo alla medesima scistosità.

Il metacinabro zincifero costituisce aggregati granoblastici di cristalli xenomorfi, associati al cinabro nelle vene e nella roccia filladica; più raramente ne sono stati osservati cristalli millimetrici (Fig. 1) ad abito tetraedrico $\{111\}$ o pseudo-ottaedrico $\{111\} + \{1\bar{1}1\}$ modificati da piccole facce appartenenti alle forme $\{110\}$, $\{100\}$, $\{211\}$, $\{2\bar{1}1\}$ e, secondo Manasse (1921), anche alle forme $\{611\}$ e $\{811\}$. Il colore sia delle masse sia dei cristalli è nero e la lucentezza metallica; non presentano sfaldatura evidente.

I granuli di metacinabro zincifero sono spesso bordati e compenetrati da aggregati di cinabro + sfalerite mercurifera + calcopirite + galena (Fig. 2). La sfalerite mercurifera costituisce granuli di 10-30 μm omogenei e solo in rari casi zonati (Fig. 3); in questi ultimi la variazione di riflettanza è da collegare a variazioni composizionali, come sarà evidenziato nel capitolo successivo. In rari casi sono stati osservati distinti cristalli di colore ambrato, ad abito tetraedrico all'interno di piccole cavità. I domini di cinabro + sfalerite mercurifera + calcopirite + galena penetrano i granuli di metacinabro zincifero seguendo due direzioni principali, che apparentemente corrispondono ai piani cristallografici $\{111\}$, procedendo dai bordi verso l'interno.

In alcuni casi si osserva appena un sottile bordo di cinabro + sfalerite mercurifera, in altri casi invece rimangono rari relitti di metacinabro zincifero dai bordi cariati immersi completamente entro gli aggregati di cinabro + sfalerite mercurifera. In quest'ultimo caso il risultato è un aggregato macroscopicamente omogeneo di colore rosso scuro quasi nero, che solo al microscopio rivela la sua vera identità polimineralica. Alcuni campioni di questa particolare associazione, appartenenti alle collezioni antiche del Museo di Storia Naturale e del Territorio dell'Università di Pisa, presentano ancora il cartellino originale scritto da A. D'Achiardi in cui compare la dicitura: «cinabro, varietà nera». La tessitura appena descritta indica chiaramente una situazione di disequilibrio fra una prima associazione metacinabro zincifero + cinabro I + pirite ed una successiva associazione sfalerite mercurifera + cinabro II + pirite + calcopirite + galena. Tale tessitura è stata interpretata da Dini *et al.* (1995) come il prodotto di un processo di sostituzione o di un processo di sostituzione + transizione per i seguenti motivi:

- la tessitura osservata può essere generata anche per sostituzione in quanto tale processo si sviluppa frequentemente ai bordi dei granuli per poi spingersi verso il nucleo seguendo direzioni cristallografiche preferenziali.
- nei domini di cinabro II + Hg-sfalerite sono sempre presenti piccole, ma significative quantità di minerali di Cu e Pb; dalle analisi eseguite alla microsonda si è visto che la quantità di tali elementi nel metacinabro zincifero

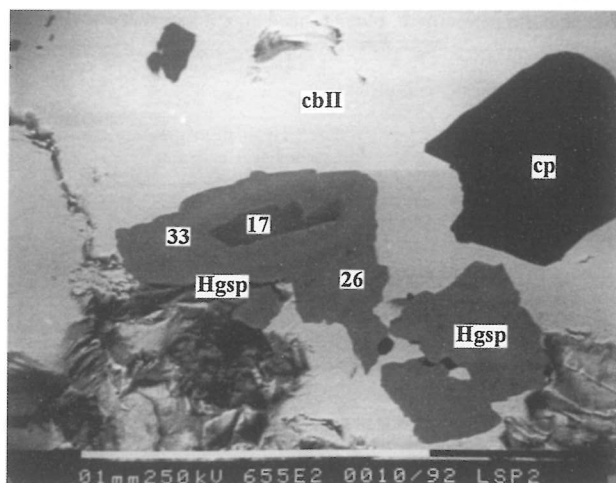


Fig. 3 - Foto SEM (elettroni secondari) di un granulo di sfalerite mercurifera zonata. Sono riportate le moli % HgS di alcuni punti analizzati (analisi SEM/EDS).

è sempre inferiore al limite di rilevabilità. La loro presenza richiede perciò un sistema aperto e non un semplice processo di transizione di fase (sistema chiuso).

MINEROCHIMICA

In tabella 1 sono riportate alcune analisi di metacinabro zincifero e di sfalerite mercurifera effettuate alla microsonda (Dini *et al.*, 1995), oltre all'analisi della cosiddetta «leviglianite» effettuata da Manasse (1921). Il metacinabro zincifero ha un contenuto medio di 2.16 $\pm$ 0.39 % Zn (7.3 $\pm$ 1.2 moli % ZnS), 0.36 $\pm$ 0.12 % Fe (1.4 $\pm$ 0.5 moli % FeS) e 0.27 $\pm$ 0.1 % Se. È interessante notare il discreto accordo esistente fra le analisi effettuate in microsonda e quella di Manasse (1921) eseguita per via umida (Tab. 1).

I granuli di sfalerite mercurifera mostrano una composizione media costante di 37.7 $\pm$ 0.7 % Hg (25.3 $\pm$ 0.6 moli % HgS) e circa 2.7 $\pm$ 0.1 % Fe (6.4 $\pm$ 0.2 moli % FeS). Viceversa i granuli otticamente zonati presentano notevoli variazioni composizionali (Fig. 3); in particolare l'incremento di riflettanza corrisponde ad un incremento del contenuto in Hg. La zonatura chimica (ed ottica) nel singolo granulo può essere concentrica od irregolare; il rapporto Hg/Fe può aumentare o decrescere dal bordo al nucleo, comunque in generale Hg e Fe sono correlati positivamente (Fig. 4). Alcuni frammenti di metacinabro zincifero e di sfalerite mercurifera, dopo essere stati sottoposti ad analisi chimica sono stati utilizzati per le analisi diffrattometriche (Tab. 2).

DATI DIFFRATTOMETRICI

Su alcuni granuli di metacinabro zincifero e di sfalerite mercurifera sono stati effettuati diffrattogrammi di polveri con camera Gandolfi (114.6 mm., radiazione CuK α ; Univ. di Pisa) allo scopo di indagare le even-

tuali variazioni dei parametri di cella nei due minerali rispetto ai termini puri (ZnS, sfalerite, $a = 5.409 \text{ \AA}$; HgS, metacinabro, $a = 5.851 \text{ \AA}$). I parametri di cella sono stati raffinati con il metodo dei minimi quadrati, sulla base delle righe avandiffratte per la sfalerite mercurifera, e delle avandiffratte e retrodiffratte per il metacinabro zincifero. I parametri ottenuti sono $a = 5.815(4) \text{ \AA}$, (6.5 moli % ZnS, 1.9 moli % FeS) per il

Tab. 1 - Composizione del metacinabro zincifero e della sfalerite mercurifera di Levigliani. Tutte le analisi sono state eseguite alla microsonda (WDS) tranne quella di Manasse (1921) ottenuta per via umida. Condizioni di lavoro alla microsonda JEOL JXA 8600 dell'Università di Firenze: WDS, potenziale di accelerazione di 15 kV, corrente di campione di 10 nA, diametro del fascio di 15 μ m, procedura di correzione ZAF; standard utilizzati: sfalerite per Zn, pirite per Fe e S, cinabro per Hg, galena per Pb, metalli puri per Cu e Se. Diverse analisi sono state condotte anche mediante SEM/EDS (Univ. di Firenze) utilizzando un fascio di diametro più piccolo (circa 3 μ m) per verificare eventuali eterogeneità composizionali; i dati ottenuti si accordano bene con quelli della microsonda.

	metacinabro zincifero			sfalerite mercurifera			
	Manasse (1921)			non zonata	zonata		
S	14.24	15.99	16.36	26.54	25.19	25.42	30.00
Hg	83.38	80.95	80.56	37.66	45.53	40.78	22.60
Zn	2.17	1.94	2.46	32.98	24.17	30.99	44.36
Fe	0.52	0.44	0.33	2.66	5.11	2.42	2.43
Se	n.d.	0.22	0.24	< d.l.	0.20	< d.l.	0.11
Cu	n.d.	< d.l.	0.14	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.
Pb	n.d.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.
Tot	100.31	99.54	100.09	99.84	100.20	99.61	99.50

metacinabro zincifero e $a = 5.466(3) \text{ \AA}$, (13.4 moli % HgS, 5.9 moli % FeS), ed $a = 5.514(3) \text{ \AA}$, (25.5 moli % HgS, 6.5 moli % FeS) per la sfalerite mercurifera. Lo scostamento dei parametri misurati dal valore dei parametri di cella dei termini puri è ben evidente, ed è stato ritenuto utile confrontare tali risultati con i dati sperimentali esistenti in letteratura.

Tauson e Abramovich (1980) in un lavoro sperimentale sul sistema HgS-ZnS riportano composizione e parametro di cella per numerosi termini intermedi sintetici della serie sfalerite-metacinabro. Gli autori individuano una correlazione lineare fra composizione e parametro di cella esprimibile con la equazione:

$$a = 5.409 + 0.00442 \text{ moli \% HgS}$$

confrontabile con una analoga equazione ottenuta precedentemente da Kremheller *et al.*, (1960):

$$a = 5.41 + 0.0043 \text{ moli \% HgS}$$

I valori di moli % HgS calcolati con la prima equazione (tale equazione tiene conto di un numero maggiore di dati, compresi quelli di Kremheller *et al.*, 1960) per i campioni di Levigliani sono ben confrontabili con i valori ottenuti direttamente dalle analisi alla microsonda (Tab. 2). Il discreto contenuto in Fe dei campioni studiati (0.36 % Fe nel metacinabro zincifero e 2.7 %

Tab. 2 - Comparazione della composizione del metacinabro zincifero e della sfalerite mercurifera, ottenute mediante microanalisi e l'equazione empirica di Tauson e Abramovich (1980) sulla base dei parametri di cella.

metacinabro zincifero				sfalerite mercurifera					
	wt%	moli%HgS microanalisi	moli%HgS calcolato	wt%	moli%HgS microanalisi	moli%HgS calcolato	wt%	moli%Hgs microanalisi	moli%HgS calcolato
Hg	81.54	91.60	91.80	22.60	13.40	12.90	37.58	25.20	23.80
Zn	1.88			44.40			33.14		
Fe	0.48			2.80			2.72		
S	16.14			30.00			26.62		
Tot	100.04			99.80			100.06		
	a = 5.815 (4) Å			a = 5.466 (3) Å			a = 5.514 (3) Å		

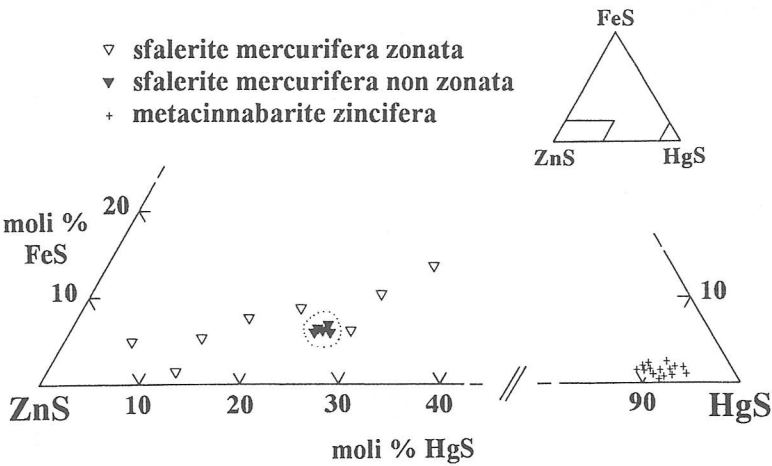


Fig. 4 - Diagramma pseudo-ternario HgS - ZnS - FeS e variazione composizionale di metacinabro zincifero e sfalerite mercurifera. Ogni punto rappresenta una singola analisi.

Fe nella sfalerite mercurifera) sembrerebbe non influenzare gravemente il valore del parametro di cella dei due minerali, che viceversa è fortemente controllato dal rapporto moli % HgS/moli % ZnS. La buona correlazione esistente fra i parametri misurati e quelli calcolati con l'equazione di Tauson e Abramovich (1980) non è da considerarsi comunque una prova a favore dell'esistenza di una soluzione solida completa nel sistema HgS-ZnS, cosa quest'ultima vera solo a temperature molto elevate (> 500° C) e non alle temperature normali della mineralogenesi idrotermale. L'esistenza di un complicato sistema di solvus a basse temperature è ben evidenziato dallo sviluppo di tessiture caratteristiche in associazioni mineralogiche, sia naturali (Boctor *et al.*, 1987; Dini *et al.*, 1995), sia sintetiche (Boctor e McCallister, 1979; Tauson e Abramovich, 1980).

CONCLUSIONI

I nuovi dati diffrattometrici vanno ad integrare i dati tessiturali e chimici di Dini *et al.* (1995), confermando definitivamente l'ipotesi già avanzata da Manasse

(1921) secondo cui la «leviglianite» è una varietà (ferro-) zincifera di metacinabro. I parametri di cella misurati per il metacinabro zincifero e la sfalerite mercurifera di Levigiani si accordano bene con quelli calcolati, con la relazione empirica di Tauson e Abramovich (1980), sulla base della composizione dei due minerali ottenuta mediante microanalisi. Sembra quindi confermata la validità di tale relazione, almeno nel caso di fasi con composizione prossima agli estremi del sistema HgS-ZnS. La presenza di ferro in entrambi i minerali non sembra influenzare significativamente i parametri di cella che risultano chiaramente essere controllati dal rapporto moli % HgS/moli % ZnS.

RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è dedicato al Prof. Giorgio Marinelli, il quale suggerì l'opportunità di studiare i giacimenti mercuriferi apuani ed i loro minerali, agendo da relatore della mia Tesi di Laurea. Un ringraziamento particolare va ai Proff. G. Tanelli e P. Lattanzi oltre che al Dott. M. Benvenuti per il costante aiuto prestatomi durante il lavoro di Tesi. Ringrazio anche M. Corazza, M. Paolieri e F. Olmi per l'assistenza durante le analisi al SEM ed alla microsonda.

BIBLIOGRAFIA

- Boctor, N.Z. e McCallister, R.H., 1979. Kinetics and mechanism of the metacinnabar to cinnabar transition. *Yb. Carnegie Instn. Washington*, 78: 582-585.
- Boctor, N.Z., Shieh, Y.N. e Kullerud, G., 1987. Mercury ores from the New Idria Mining District, California: geochemical and stable isotopes studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1705-1715.
- Carmignani, L., Dessau, G. e Duchi, G., 1972. I giacimenti minerari delle Alpi Apuane e loro correlazione con l'evoluzione del gruppo montuoso. *Mem. Soc. geol. ital.*, 11: 417-431.
- Carmignani, L. e Kligfield, R., 1990. Crustal extension in the Northern Apennines: transition from compression to extension in the Alpi Apuane core complex. *Tectonics*, 9: 1275-1303.
- D'Achiardi, A., 1876. Guadalcazarite di Levigliani. in «Su di alcuni minerali toscani», *Atti Soc. tosc. Sci. nat., Mem.*, 2: 112-113.
- Dini, A., 1992. Contributo alla minerogenesi dei giacimenti mercuriferi apuani. Tesi di Laurea, Università di Pisa, 148 pp.
- Dini, A., Benvenuti, M., Lattanzi, P. e Tanelli, G., 1995. Mineral assemblages in the Hg - Zn - (Fe) - S system at Levigliani, Tuscany, Italy. *Eur. J. Mineral.*, 7: 417-427.
- Gattiglio, M. e Meccheri, M., 1987. Preliminary considerations on the lithostratigraphic succession of the Apuane Alps Paleozoic Basement (Northern Tuscany, Italy). *I.G.C.P. Proj. No. 5 Newsletter*, 7: 57-59.
- Kremheller, A., Levine, A.K. e Gashurov, G., 1960. Hydrothermal preparation of two component solid solutions from II-IV compounds. *J. Electrochemical Soc. USA*, 107: 12-15.
- Lattanzi, P., Benvenuti, M., Costagliola, P. e Tanelli, G., 1994. An overview on recent research on the metallogeny of Tuscany, with special reference to the Apuane Alps. *Mem. Soc. geol. ital.*, 48: 613-625.
- Manasse, E., 1921. Sulla leviglianite. *Atti Soc. tosc. Sc. nat., Mem.* 33: 156-163.
- Orlandi, P. e Checchi, F., 1986. The Buca della Vena mine, Tuscany, Italy. *The Mineralogical Record*, 17: 261-268.
- Tanelli, G., 1983. Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana. *Mem. Soc. geol. ital.*, 25: 91-109.
- Tauson, V.L. e Abramovich, M.G., 1980. Hydrothermal study of the ZnS-HgS system. *Geochem.Int.*, 17(3): 117-128.

(ms. pres. il 9 febbraio 1996; ult. bozze il 20 giugno 1996)

