

## GIACIMENTI SOLFUREI MASSIVI

Le mineralizzazioni di Corchia fanno parte di una grande categoria di giacimenti idrotermali chiamati VMS (Volcanogenic Massive Sulphide). Si tratta di giacimenti prevalentemente a solfuri di Cu e Zn (subordinatamente Pb e Au) che si sono formati durante episodi di maggiore orogenesi nella storia della Terra. I giacimenti VMS compaiono in diverse condizioni tettoniche, e consistono nella precipitazione di metalli come solfuri da soluzioni idrotermali che circolano in condizioni sottomarine vulcanologicamente attive. Le rocce ospiti sono rocce vulcaniche sottomarine, più raramente torbiditi o altre rocce sedimentarie di mare profondo intercalate con rocce vulcaniche. Una condizione necessaria per la formazione di queste mineralizzazioni è che si formino vicino a centri magmatici attivi in ambienti marini relativamente profondi.

Le mineralizzazioni associate a vulcaniti basiche, in genere nella forma di ofioliti o rocce di dorsale medio-oceanica, sono definite “tipo Cipro”. Si tratta di sequenze e mineralizzazioni fortemente deformate e trasformate (metamorfismo) in seguito alla messa in posto tettonica delle rocce di fondale oceanico su crosta continentale.

Le mineralizzazioni dei giacimenti VMS associati a ofioliti sono prevalentemente a Cu e Zn, in genere all'interno dei basalti a pillows o nell'interfaccia basalto-sedimento. Nel caso dei depositi dell'Appennino settentrionale si possono trovare anche come livelli stratiformi in breccie ultramafiche alla sommità delle rocce di mantello, coperte dai basalti a pillow, o come vene che attraversano le varie unità della sequenza ofiolitica.

Nel caso specifico le mineralizzazioni stratiformi al contatto unità di mantello e basalti e tra basalti e sedimenti sono state interpretate come legate ad attività esalative sottomarine precedenti o successivi alla messa in posto dei basalti. Le mineralizzazioni all'interno dei basalti sono contemporanee alla loro messa in posto, mentre quelle in vene sono da attribuire ad attività idrotermale in diversi momenti durante l'apertura del bacino oceanico Ligure.

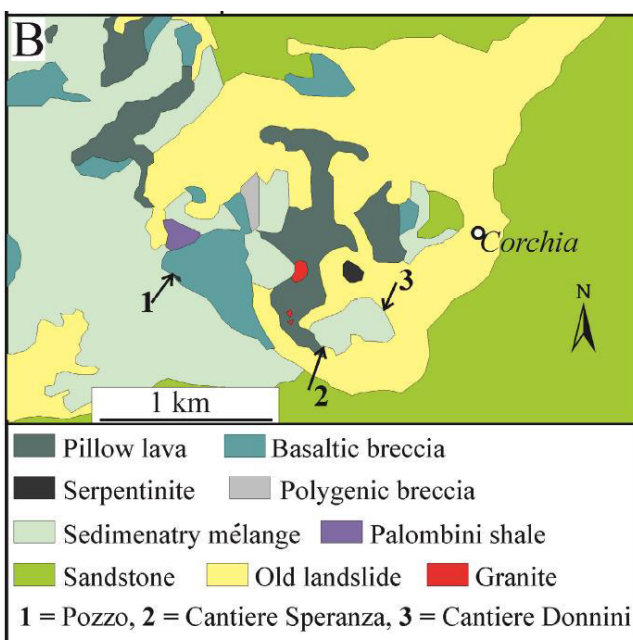


Fig. 1 – Mappa geologica della ofiolite di Corchia e posizione dei tre principali corpi mineralari (Zaccarini e Garuti, 2013)

Gli analoghi moderni di giacimenti di questo tipo sono le emissioni sottomarine chiamate “black smokers” trovate durante le recenti esplorazioni di fondali oceanici in corrispondenza delle dorsali medio-oceaniche, soprattutto nella dorsale del Pacifico orientale.

Come si formano tali depositi o mineralizzazioni?

In base a studi isotopici e di inclusioni di fluidi contenute nei minerali, i fluidi coinvolti sono rappresentati soprattutto dall'acqua marina, ma non manca anche una componente fluida magmatica, anche se meno rilevante. In particolare l'acqua marina, percolando attraverso le rocce della crosta, si arricchisce dei metalli in esse contenuti. Trattandosi di rocce mafiche, ricche in Fe, i fluidi si arricchiranno non solo di questo metallo, ma anche di tutti gli altri metalli che hanno affinità con queste rocce; questi sono soprattutto Cu e Zn, ma anche Ni, Co, Au, Ag. La maggior parte di questi metalli ha una forte tendenza a legarsi con lo zolfo. In questi giacimenti la sorgente dello zolfo è la stessa acqua marina, che fornisce tale legante come solfato. La riduzione da solfato a solfuro avviene per interazione tra fluido (acqua marina più ioni in soluzione) e roccia prima della emissione.

Apparentemente il processo può sembrare banale, nella realtà è il risultato di tutta una serie di processi geochimici. Cercherò di descriverli nel modo più semplice possibile. L'acqua marina è fredda e alcalina (2°C, pH 7.8 circa), e in queste condizioni non è in grado di dissolvere i minerali delle rocce. Ma quando penetra in profondità, attraverso il sistema di fratture tipico delle zone di dorsale, si riscalda per la presenza di un magma nelle vicinanze e si arricchisce di CO<sub>2</sub> proveniente dal magma stesso, acidificandosi. Aumentando temperatura e acidità (diminuzione di pH) interagisce con le rocce che attraversa: si creano così nuovi minerali e alcuni metalli vanno in soluzione legandosi con anioni presenti nella soluzione stessa e formando così complessi solubili. Gli anioni presenti nell'acqua marina (leganti) sono Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Durante l'interazione con le rocce che attraversa, la soluzione perde ossigeno per la formazione dei nuovi minerali che hanno sostituito quelli originali della roccia. Diventa così una soluzione riducente e lo ione solfato diventa ione solfuro o bisolfuro. Riscaldandosi (anche fino a 350°C) la soluzione diventa meno densa e tende a risalire fino alla superficie. Raggiunta la superficie, fuoriesce e si mescola con l'acqua marina; questo punto i complessi solfuri o bisolfuri o cloruri dei vari metalli tendono a precipitare perché cambiano tutte le condizioni chimico-fisiche che li mantenevano in soluzione (temperatura, condizioni di ossido-riduzione, pH).

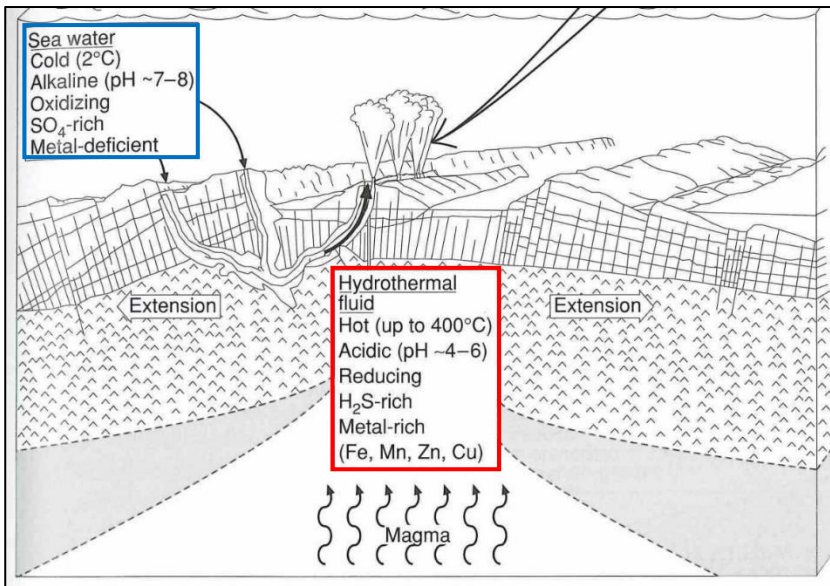


Fig. 2 – Caratteristiche dell’acqua marina e del fluido idrotermale responsabili delle mineralizzazioni a solfuri massivi e modello di circolazione dei fluidi nella crosta oceanica (Robb, 2010)

Una caratteristica comune a tutti i giacimenti VMS, e quindi presente anche nelle mineralizzazioni di Corchia, è una zonazione dei metalli ben sviluppata definita da una tipica sequenza da Fe (pirite) a Fe – Cu (calcopirite, pirite) più Au, a Fe – Zn – Ag (sfalerite, pirite, acantite) in senso verticale (verso l’alto) e laterale. Lo stadio più tardivo è caratterizzato dalla circolazione di fluidi relativamente freddi con precipitazione di carbonati (siderite, smithsonite), solfati (barite, Fe-Ca-solfati) e, nel caso di Corchia, idroromarchite [Sn<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]. In prima approssimazione la sequenza riflette la variabile solubilità di questi metalli al diminuire della temperatura. Nei dettagli, però, lo sviluppo di questa zonazione è più complessa e riflette l’evoluzione dei fluidi, la solubilità dei vari metalli e il meccanismo di crescita del cumulo di solfuri massivi con il tempo.

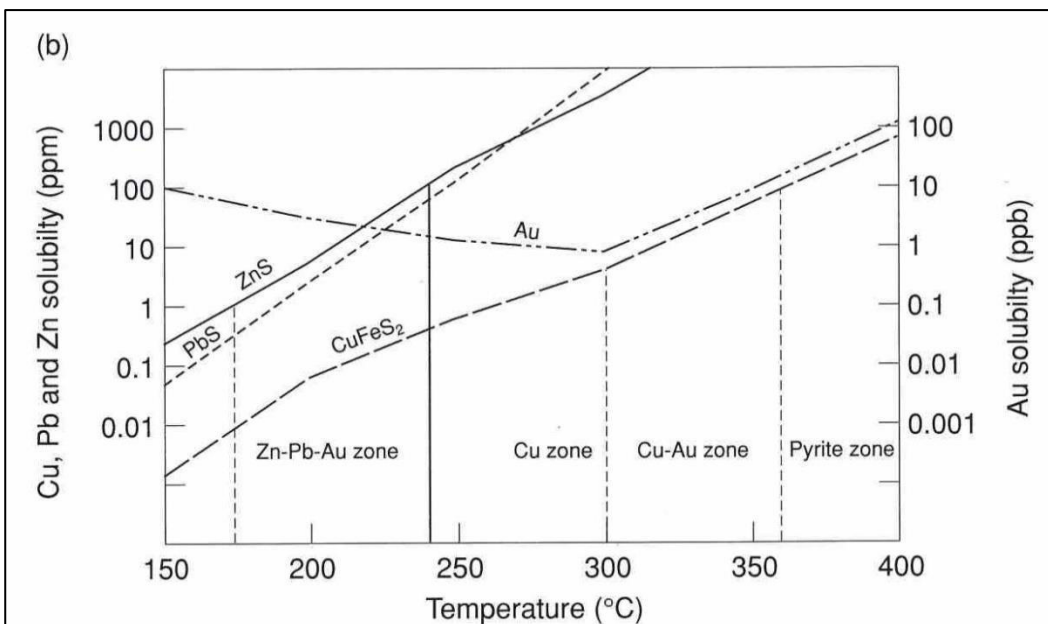


Fig. 3 - Diagramma di solubilità di alcuni complessi di metalli in funzione della temperatura (Robb, 2010)

Come si può vedere nel diagramma, ad alte temperature (>350°C) le solubilità di Zn e Pb sono molto elevate (come complessi cloruri). Cu è un po' meno solubile e Au è trasportato soprattutto come complesso bisolfuro. Pirite invece ormai precipitata perché Fe ha solubilità minore. Diminuendo la temperatura (250-300°C) Zn e Pb sono ancora solubili, mentre Cu e Au possono precipitare assieme a pirite. A temperature più basse si possono raggiungere le condizioni per la precipitazione anche di Pb e Zn.

## LE MINERALIZZAZIONI DI CORCHIA

Le mineralizzazioni a solfuri di Corchia sono corpi stratiformi con caratteristiche diverse da un corpo all'altro. Nei corpi minerari dei Cantieri Donini e Speranza, i più importanti, le mineralizzazioni si trovano al contatto tra lave a pillow e rocce sedimentarie e consistono in pirite ( $\text{FeS}_2$ ), calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), sfalerite ( $\text{ZnS}$ ) con tessitura massiva, detritica e biogenica (sostituzione di gusci di radiolari e/o foraminiferi); i minerali di ganga sono quarzo, clorite, carbonati, minerali argillosi. La mineralizzazione di Pozzo si trova nelle rocce ultramafiche del mantello serpentizzate (serpentiniti) e consiste in pirite ( $\text{FeS}_2$ ), calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), molibdenite ( $\text{MoS}_2$ ) con tessiture massive; i minerali di ganga sono serpentino e clorite. Le tessiture presentate dai solfuri sono molto importanti per capire le condizioni sotto cui i minerali si sono formati. L'aspetto massivo indica una iniziale precipitazione da soluzioni idrotermali calde cariche di metalli che fuoriuscivano sul fondo marino. La formazione dei solfuri massivi è quindi contemporanea alla emissione delle soluzioni. Successivamente le porzioni massive hanno subito un processo erosione e rielaborazione, probabilmente anche da parte di organismi, con possibili fenomeni di dissoluzione e riprecipitazione, per essere poi ridepositate in corrispondenza di bassi topografici non molto lontano dalla zona di emissione. In questo caso la formazione dei solfuri è successiva all'evento idrotermale (solfuri detritici). Questa formazione delle mineralizzazioni in due tempi è confermata da calcoli di geotermometria (cioè determinazioni di temperatura di formazione da equilibri tra minerali che si formano durante i processi idrotermali) utilizzando la clorite: la deposizione primaria, di natura chimica idrotermale, sarebbe avvenuta a temperature di circa 360°C, la successiva rielaborazione e deposizione, con successivo seppellimento, a temperature < 100°C.

La presenza di minerali d'oro e argento associati ai solfuri ha contribuito ad aumentare l'interesse per le mineralizzazioni di Corchia. L'argento (Ag) si trova come solfuro nella forma di argentite o acantite ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) nella matrice formata dai minerali di ganga al Cantiere Donini o disseminato nella matrice quarzoso-calcitica associato a sfalerite ( $\text{ZnS}$ ) al Cantiere Speranza. Qui si trova anche come freibergite con alte concentrazioni di Ag, un solfuro piuttosto complesso  $[(\text{Ag,Cu,Fe})_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}]$ , inclusa nella sfalerite. L'oro che si trova nei due principali siti di Corchia (Cantieri Donini e Speranza) è allo stato metallico (Au), molto puro (>98% in peso Au), in grani molto piccoli e irregolari ed è distribuito in modo irregolare nei solfuri detritici, incluso soprattutto nella pirite. Nella miniera di Pozzo, invece, forma cristalli di maggiori dimensioni (anche 100 microns) con forme da irregolari ad arrotondate o addirittura poligonali ed è distribuito in modo più uniforme; la sua purezza è inferiore (in realtà è una lega Au-Ag, con 60-80% in peso Au). Il diverso modo in cui si presenta l'oro a Pozzo e ai Cantieri Donini e Speranza indica una formazione un po' diversa. La minore purezza dell'oro e la sua forma più regolare (caso di Pozzo), oltre alla sua stretta associazione con la pirite (solfuro che si forma alle temperature più alte) suggeriscono che la sua precipitazione iniziò nello stadio idrotermale di alta temperatura. Al contrario, la maggiore purezza e la sua forma più irregolare (Cantieri Donini e Speranza), unitamente all'associazione con altri solfuri come calcopirite e molibdenite (oltre che pirite) suggeriscono una formazione a temperature

più basse. In particolare potrebbero essere avvenuti dei processi di alterazione in ambiente sottomarino che hanno asportato Ag dalla originaria lega Ag-Au. L'argento è più solubile dell'oro; l'oro riprecipita mentre Ag rimane in soluzione per poi precipitare come solfuro.

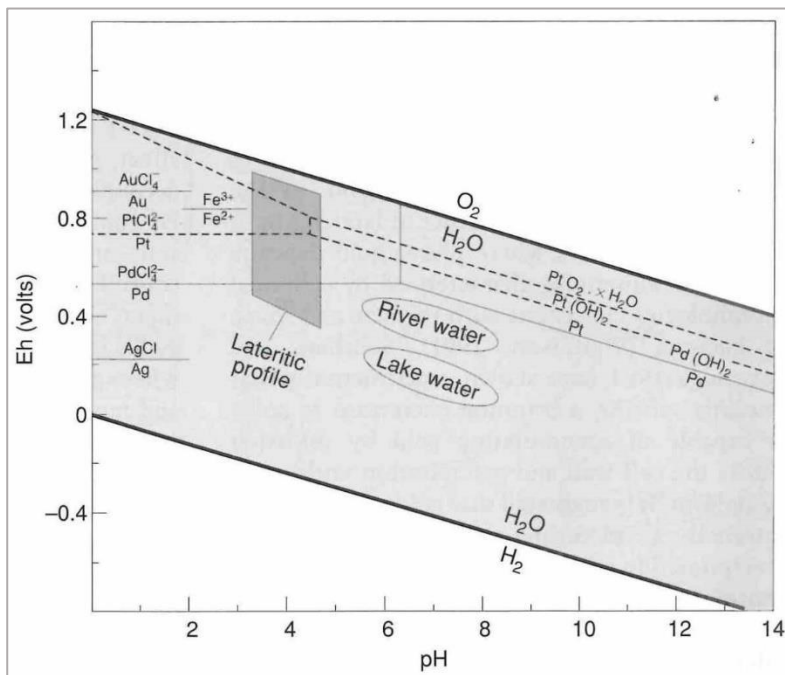


Fig. 4 - Diagramma Eh-pH che evidenzia le diverse solubilità di Au e Ag come cloruri (Robb, 2010)

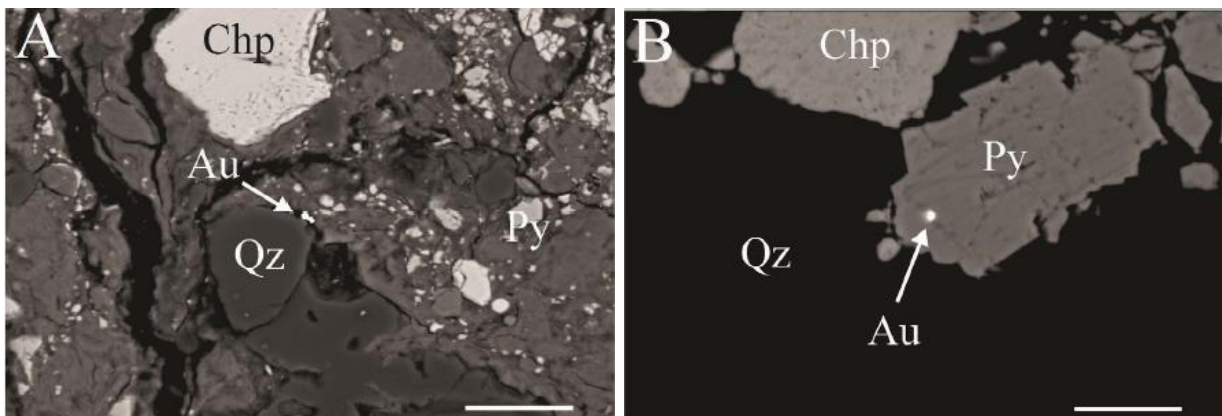


Fig. 5 - Immagini al microscopio elettronico di alcuni minerali presenti nelle mineralizzazioni di Corchia. A- Au e solfuri (Chp = calcopirite, Py = pirite) di mineralizzazione secondaria, con quarzo (Qz) come minerale di ganga. B- Au incluso in pirite di mineralizzazione primaria (Zaccarini e Garuti, 2013)

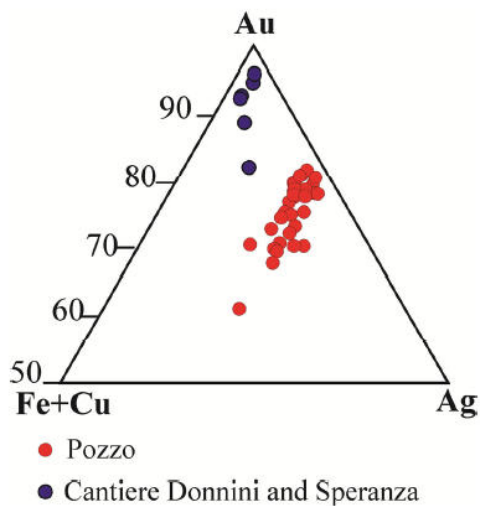


Fig. 6 - Purezza dell'oro nelle miniere di Corchia (Zaccarini e Garuti (2013))

## BIBLIOGRAFIA

Garuti G. e Zaccarini F. (2005) Minerals of Au, Ag and U in volcanic-rock-associated massive sulfide deposits of the Northern Apennine ophiolite, Italy. *The Canadian Mineralogist*, vol 43, pp. 935-950

Robb L. (2010) Introduction to ore-forming processes. Blackwell Publishing, Oxford, p.373

Zaccarini F. and Garuti G. (2008) Mineralogy and chemical composition of VMS deposits of northern Apennine ophiolites, Italy: evidence for the influence of country rock type on ore composition. *Mineralogy and Petrology*, vol. 94, pp. 61-83

Zaccarini F. e Garuti G. (2013) High and low temperature gold mineralizations in the Fe-Cu-Zn sulfide deposits of Corchia ophiolite, Northern Italia Apennine. *Minerals*, vol. 3, pp. 82-93

Zaccarini F., Garuti G., Rossi A., Carrillo-Rosúa F.J., Morales-Ruano S. & Fenoll Hach-Alí P. (2003) Application of chlorite and fluid-inclusion geothermometry to vein and stratiform Fe-Cu-Zn sulfide deposits of the Northern Apennine ophiolites (Emilia-Romagna and Liguria, Italy). *Atti Ticinesi Scienze della Terra, serie speciale*, vol. 9 (2003), pp. 109-111