TÜBINGER GEOWISSENSCHAFTLICHE ARBEITEN (TGA)

Reihe A:
Geologie, Paläontologie, Stratigraphie

Schriftleitung:
W. Frisch & J. Kuhlemann

Ines Dünkel

THE GENESIS OF EAST ELBA IRON ORE DEPOSITS AND THEIR INTERRELATION WITH MESSINIAN TECTONICS

Band 65

Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe A, Band 65, 2002

Tübinger **G**eowissenschaftliche **A**rbeiten	A	65	143 S.	76 Abb. 24 Tab.	Tübingen, Dezember 2002

Band 65

THE GENESIS OF EAST ELBA IRON ORE DEPOSITS AND THEIR INTERRELATION WITH MESSINIAN TECTONICS

Ines Dünkel

Tübingen
2002

Anschrift der Verfasserin:
Institut für Geowissenschaften, Universität Tübingen, Sigwartstr. 10, D-72076 Tübingen

Key words: Elba, skarn deposits, iron ore deposits, chemical composition, paragenesis, fluid inclusions, sulfur isotopes, carbon isotopes, oxygen isotopes, phase equilibria, fugacities, Messinian tectonics

Citations of this volume should take the form:

Duenkel, Ines (2002): The genesis of East Elba iron ore deposits and their interrelation with Messinian tectonics. *Tuebinger Geowiss. Arb., Reihe A* **65**, 1-143.

Please note that according to German transcription rules, 'Tübinger' transcripts to 'Tuebinger' in case of lack of the character 'ü'.

Library of Congress Cataloging-in-Publication Data

The genesis of East Elba iron ore deposits and their interrelation with Messinian tectonics. / Ines Duenkel

p. cm. – (Publication / Geological and Palaeontological Institute, University of Tuebingen, Germany; no. 65)

Includes bibliographical references.
ISSN 0953-4921
1. Geology, Geochemistry, Petrology
I. Title. II. Series.
551.8 – dc21

www.uni-tuebingen.de

Printed in Germany

Bisher erschienen in dieser Reihe:

Nr. 1 RING, U. (1989): Tectogenesis of the Penninic/Austroalpine boundary zone: the Arosa Zone (Grisons-Rätikon area, Swiss-Austrian Alps).

Nr. 2 BETZLER, C. (1989): The Upper Paleocene to Middle Eocene between the Rio Segre and the Rio Llobregat (eastern South Pyrenees): facies, stratigraphy and structural evolution.

Nr. 3 HEINZ, W. (1989): Vulkanoklastische Komponenten und deren geodynamische Bedeutung für die Entwicklung der Southern Uplands von Schottland.

Nr. 4 SICK, M. (1989): Paleomagnetism of ophiolite complexes from the southern Middle American Landbridge (Costa Rica and western Panama).

Nr. 5 BRÜCKMANN, W. (1989): Typische Kompaktionsabläufe mariner Sedimente und ihre Modifikation in einem rezenten Akkretionskeil (Barbados Ridge).

Nr. 6 VAVRA, G. (1989): Die Entwicklung des penninischen Grundgebirges im östlichen und zentralen Tauernfenster der Ostalpen – Geochemie, Zirkonmorphologie, U/Pb-Radiometrie.

Nr. 7 SCHWENTKE, W. (1990): Upper Cretaceous tectono-sedimentary and facies evolution of the Basque Pyrenees (Spain).

Nr. 8 RICHTER, C. (1990): The anisotropie of magnetic susceptibility – Numeric models, deformation experiments, and practical application in structural geology.

Nr. 9 HEINZLER-JONCZYK, G. (1992): PTt-Paths in the southeast Tauern Window (Eastern Alps).

Nr. 10 HAIß, N. (1992): Untersuchungen zur Genese von Plagioklasgneisen im Basiskristallin der Ostalpen (Gleinalm- Ötztal- und Silvrettakristallin).

Nr. 11 KRAUS, S. (1992): Stratigraphy and facies of the "Garumnian" – Late Cretaceous to Early Paleogene – in the Tremp region, central southern Pyrenees.

Nr. 12 SFEIKOS, A. (1992): Geology, analysis of deformation and kinematics of the Pelagonian nappe system, Kamvounia mountains (North Thessaly, Greece).

Nr. 13 LIU, G. (1992): Permian to Eocene sediments and Indian passive margin evolution in the Tibet Himalayas.

Nr. 14 BECKER, B. (1993): The Structural Evolution of the Radstadt Thrust System, Eastern Alps, Austria – Kinematics, Thrust Geometries, Strain Analysis.

* Nr. 15 DÜRR, S.B. (1993): The Mid- to Early-Late Cretaceous Xigaze forearc basin (south Tibet); Sedimentary evolution and provenance of clastic sediments. [13 EUR]

* Nr. 16 MICHEL, G. (1993): Neokinematics along the North Anatolian Fault. [15 EUR]

* Nr. 17 HERRMANN, U.R. (1993): The origin of a „Terrane“: U/Pb zircon systematics, geochemistry and tectonics of the Xolapa complex (southern Mexico). [12 EUR]

Nr. 18 GRÄFE, K.-U. (1994): Sequence Stratigraphy in the Cretaceous and Paleogene (Aptian to Eocene) of the Basco-Cantabrian Basin (N. Spain).

Nr. 19 PROKOPH, A. (1994): Zyklische Sedimentation im Oberalb des Norddeutschen Beckens.

* Nr. 20 REICHERTER, K. (1994): The Mesozoic tectono-sedimentary evolution of the Central Betic seaway (external Betic Cordillera, Southern Spain). [15 EUR]

* Nr. 21 RATSCHBACHER, L., SPERNER, B., MESCHEDE, M. & FRISCH, W. (1994): Computer techniques and applications: A program library for stress and strain analysis. [10 EUR]

* Nr. 22 MESCHEDE, M. (1994): Tectonic evolution of the northwestern margin of the Caribbean Plate in the light of the "terrane concept": Structural and geochemical studies in southern Mexico and Costa Rica. [13 EUR]

* Nr. 23 KÖLBL-EBERT, M. (1995): Paläozoische Ganggesteine (Rhyodazite/Dazite und Lamprophyre) des Südschwarzwaldes. [14 EUR]

Nr. 24 JIN, J. (1995): Dynamic stratigraphic analysis and modeling in the south-eastern German molasse basin.

Nr. 25 PATZELT, A. (1996): Palaeo- and rockmagnetism of Cretaceous to Tertiary sediments from the Tethyan Himalaya: evidence for crustal shortening and deformation of the northern Indian margin due to the collision with Eurasia.

* Nr. 26 LÄUFER, A.L. (1996): Variscan and Alpine tectonometamorphic evolution of the Carnic Alps (Southern Alps) – Structural analysis, illite crystallinity, K-Ar and Ar-Ar geochronology. [13 EUR]

* Nr. 27 SPERNER, B. (1996): Computer programs for the kinematic analysis of brittle deformation structures and the Tertiary tectonic evolution of the Western Carpathians (Slovakia). [13 EUR]

Nr. 28 MAYER, H. (1996): Magnetostratigraphic and Cyclostratigraphic Investigations of the Early Cretaceous Biancone Formation at Cismon and Pra da Stua (Southern Alps, Italy) with Palaeoclimatical, Geochronological and Geomathematical Implications.

* Nr. 29 PFÄNDER, Jörg (1996): TWIST – Ein Computerprogramm zur Strainberechnung aus Calcit-Zwillingsdaten und seine Anwendung in der Deformationsanalyse des alpinen Vorlandes. [10 EUR]

* Nr. 30 WINKLER, M. (1996): Genese und geodynamische Stellung der Zentralgneise im Tauernfenster. [13 EUR]

Nr. 31 SCHUSTER, F. (1996): Paleoecology of Paleocene and Eocene Corals from the Kharga and Farafra Oases (Western Desert, Egypt) and the Depositional History of the Abu Tartur Carbonate Platform, Kharga Oasis.

Nr. 32 GÜLDENPFENNIG, M. (1997): Geologische Neuaufnahme der Zone von Badenweiler-Lenzkirch (Südschwarzwald) unter besonderer Berücksichtigung unterkarbonischer Vulkanite und Grauwacken.

* Nr. 33 ZWEIGEL, P. (1997): The Tertiary tectonic evolution of the Eastern Carpathians (Romania): Orogenic arc formation in response to microplate movements. [13 EUR]

* Nr. 34 NOUFAL, A.W. (1997): Geology and tectonic evolution of the Gulf of Suez, West-Central Sinai, Egypt. [15 EUR]

* Nr. 35 GÎRBACEA, R.A. (1997): The Pliocene to Recent Tectonic Evolution of the Eastern Carpathians (Romania) [13 EUR]

Nr. 36 SCHAUER, M. (1998): Dynamische Stratigraphie, Diagenese, und Rohstoffpotential des Oberjura (Kimmeridge 1-5) der mittleren Schwäbischen Alb.

Nr. 37 LEHMANN, J. (1998): Systematic palaeontology of the ammonites of the Cenomanian-Lower Turonian (Upper Cretaceous) of northern Westphalia, North Germany.

Nr. 38 RÖSLER, W. (1998): Magnetostratigraphy of Neogene fluvial sediments: results from a high resolution study and several new sections in the Nepalese Siwaliks.

* Nr. 39 GRÄFE, K. (1998): Exhumation and thermal evolution of the Cordillera de Talamanca (Costa Rica): constraints from fission track analysis, ^{40}Ar-^{39}Ar, and ^{87}Rb-^{87}Sr chronology. [13 EUR]

* Nr. 40 BRÜGEL, A. (1998): Provenances of alluvial conglomerates from the Eastalpine foreland: Oligo-/Miocene denudation history and drainage evolution of the Eastern Alps. [15 EUR]

Nr. 41 HU, S. (1998): A magnetic study on lacustrine sediments from Zoigê Basin, Eastern Tibetian Plateau, China.

* Nr. 42 ELIAS, J. (1998): The thermal history of the Ötztal-Stubai-complex (Tirol; Austria/Italy) in the light of the lateral extrusion model. [15 EUR]

Nr. 43 ASPRION, U. (1998): Ground-penetrating Radar (GPR) analysis in aquifer-sedimentology: Case studies, with an emphasis on glacial systems of SW Germany.

* Nr. 44 FETSCHER, M. (1998): Strukturelle und petrologische Entwicklung des Terraba-Forearcs im zentralen Bereich des flach subduzierten Cocos-Rückens, Süd-Costa Rica.

MORITZ, E. (1998): Interpretation von LWD-Daten mit Hilfe von künstlichen neuronalen Netzen und genetischen Algorithmen (unter Anwendung auf Daten des ODP Leg 170, Costa Rica Convergent Margin). [15 EUR]

* Nr. 45 WALDHÖR, M. (1999): The Small-circle reconstruction in paleomagnetism and its application to paleomagnetic data from the Pamirs. [13 EUR]

* Nr. 46 ABD EL-NABY, H.H. (1999): Geology, petrochemistry and tectogenesis of the Wadi Um Ghalaga area, eastern desert, Egypt. [14 EUR]

Nr. 47 RÖHL, H.-J. (1999): Hochauflösende palökologische und sedimentologische Untersuchungen im Posidonien-schiefer (Lias ε) von SW-Deutschland.

Nr. 48 SCHMID-RÖHL, A. (1999): Hochauflösende geochemische Untersuchungen im Posidonienschiefer (Lias ε) von SW-Deutschland.

* Nr. 49 CHINCHILLA CHAVES, A.L. (1999): Geologie und Struktur des Ophiolith-Komplexes der Nicoya-Halbinsel (Costa Rica). [13 EUR]

* Nr. 50 HUSSIEN MOHAMMED, B. (1999): The geology, structure and geochemistry of the crystalline rocks of the Moyale area, Southern Ethiopia: Implications for the tectogenesis of the Precambrian basement. [13 EUR]

Nr. 51 PÖPPELREITER, M. (1999): Controls on epeiric successions exemplified with the mixed siliciclastic-carbonate Lower Keuper (Ladinian, German Basin).

* Nr. 52 SZÉKELY, B., FRISCH, W., KUHLEMANN, J., & DUNKL, I. (1999): 4th Workshop on Alpine Geological Studies. 21-24 September 1999, Tübingen (Germany). [20 EUR]

* Nr. 53 LÓPEZ, A. (1999): Neo- and paleostress partitioning in the SW corner of the Caribbean plate and its fault reactivation potential. [20 EUR]

Nr. 54 LÖFFLER, S.-B. (1999): Systematische Neubearbeitung und paläoökologische Aspekte der unteroligozänen Molluskenfauna aus den Zementmergeln von Bad Häring (Unterinntal, Tirol).

* Nr. 55 REINECKER, J. (2000): Stress and deformation: Miocene to present-day tectonics in the Eastern Alps. [13 EUR]

Nr. 56 HORNUNG, J. (1999): Dynamische Stratigraphie, Reservoir- und Aquifer-Sedimentologie einer alluvialen Ebene: Der Stubensandstein in Baden-Württemberg (Obere Trias, mittlerer Keuper).

* Nr. 57 SCHNEIDERMEIER, T. (2000): Paläolithische Fundschichten in quartären Lockersedimenten (Südwest-deutschland): Prospektionsmethoden, Stratigraphie und Paläoökologie. [15 EUR]

* Nr. 58 HUBICH, D. (2000): Geodynamische Entwicklung der Karnischen Alpen. [13 EUR]

* Nr. 59 TRAUTWEIN, B. (2000): Detritus provenance and thermal history of the Rhenodanubian flysch zone: mosaicstones for the reconstruction of the Eastern Alps. [13 EUR]

* Nr. 60 SZÉKELY, B. (2001): On the surface of the Eastern Alps – a DEM study. [13 EUR]

* Nr. 61 PAWELLEK, T. (2001):Fazies,- Sequenz-und Gamma-Ray-Analyse im höheren Malm der Schwäbischen Alb (SW-Deutschland) mit Bemerkungen zur Rohstoffgeologie (hochreine Kalke). [30 EUR]

* Nr. 62 CAMPOS BEJARANO, L. (2001): Geology and basins history of Middle Costa Rica: an intraoceanic island arc in the convergence between the Caribbean and the Central Pacific plates. [13 EUR]

* Nr. 63 MOSER, F. (2001): Tertiäre Deformation in den Rumänischen Südkarpaten: Strukturelle Analyse eines Blattverschiebungskorridors am Westrand der Moesischen Plattform. [13 EUR]

* Nr. 64 DAKRORY, A.M. (2002): Biostratigraphy, palaeoenvironment ant tectonic evolution of the Late Cretaceous-Early Paleogene succession on the North African plate (Sinai, Egypt) and a comparison with some European and Asian sections. [20 EUR]

* Nr. 65 DUENKEL, I. (2002): The genesis of East Elba iron ore deposits and their interrelation with Messinian tectonics. [15 EUR]

Herausgeber: Institut und Museum für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen
Sigwartstraße 10, D-72076 Tübingen
ISSN 0953-4921

* zu beziehen über: Dr. Joachim KUHLEMANN, Institut und Museum für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen, Sigwartstraße 10, D-72076 Tübingen, Fax: ++49 7071 5059, e-mail: kuhlemann@uni-tuebingen.de

Aktueller Stand erschienener Bände über: http://www.uni-tuebingen.de/geo/gpi/tga/reihe_a.html

Preise sind ohne Gewähr. Prices are subject to change.

The genesis of East Elba iron ore deposits and their interrelation with Messinian tectonics

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

an der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

Vorgelegt von
Ines Dünkel
aus Villingen-Schwenningen

2002

Acknowledgements

I would like to thank my supervisors Prof. Dr. Wolfgang Frisch and Dr. Joachim Kuhlemann for their continuous support, their engagement, for the helpful discussions and the examination of this work.

I very much approved the good collaboration and interchange with Dr. Volker Lüders (Geoforschungsinstitut Potsdam) and Prof. Dr. Torsten Vennemann (Institut de Minéralogie et Géochimie, Univérsité de Lausanne), Dr. Marco Benvenuti (Dipartimento di Scienze della Terra Firenze) and Dr. Vincenzo Pascucci (Dipartimento di Scienze della Terra Siena) during the implementation and evaluation of this study. For analyzing and commenting on the respective chapter of fluid inclusions, thanks to Dr. Volker Lüders (Geoforschungsinstitut Potsdam).

My special thanks are directed to to all the people, who have kindly supported me during my interdisziplinary work. In this context I am thankful to Prof. Dr. Gregor Markl, Dr. Udo Neumann und Michael Marks for their time and efforts.

I owe a lot to my colleagues and would like to thank the complete Ak-Frisch group for the agreeable atmosphere. I also appreciate very much Dr. Balázs Székely‘s computer knowledge and reading of my work.

Furthermore I would like to thank all the helpful people in the laboratories. Without their help I would not have been able to finish this work as fast as I did.

Thanks to the mining company "Società delle miniere della comune di Rio Marina" and especially to Sig. Cillerai for the cooperativeness and the indispensable work permit. Without their encouragement, no study of the Elbanean deposit would have been available.

Financial support for this work was provided by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, Project No. Ku 1298/1-2.

Finally I thank my parents and my grandmother for their long-lasting assistence and Uwe for all the discussions, advices and ideas to support me, for his perfect system administration and for the endless encouragement he offered me.

Summary

The iron ore deposits of eastern Elba were formed contemporaneously with late Miocene (Messinian) shallow granitoid emplacement, intruding into a series of previously regionally metamorphosed gneisses, marbles and marble-bearing schists. Due to metasomatic and hydrothermal processes extensive deposits of Ca-Fe-skarns and Fe-ores emerged. The primary preconcentration of iron is synsedimentary (late Paleozoic-Triassic). The N-S trending belt of iron ore deposits in east Elba, mainly containing hematite, magnetite and pyrite, show a S-N temperature zoning.

The Miocene pyrometasomatic to hydrothermal mineralization, associated with skarn formation, precipitated at temperatures which did not exceed 600°C. As a consequence of the associated increase in rock permeabilities, intense metasomatic-hydrothermal activities along the transport channels caused a remobilization of the iron-bearing surrounding rocks and a redeposition in skarns and iron ore deposits.

Analyses of the observed mineral parageneses show that metasomatism continuously took place under gradually decreasing temperatures, low O_2 fugacity and Fe-saturated, hydrothermal solutions. Fluid inclusion studies prove that the metasomatic fluids were high saline brines with dominantly magmatic origin, northward mixed with marine-evaporitic water. The $\delta^{34}S$ values are typical for a magmatic source and high fluid:rock ratios. Also the oxygen isotope ratios of quartz, magnetite and andradite indicate high fluid:rock ratios. Apparently a saline solution percolated in convection cells preferrably along cracks and fractures in the permeable solid rock system, transporting heat from the plutonic body.

Quantitative comparison of the mass exchanges between the granodiorite pluton and the surrounding rocks confirm, that the metasomatic system was an open system, with metal-sources outside the pluton. The metal content is primary of sedimentary origin, remobilized from the Verrucano formation and redeposited preferably along main N-S-striking faults, crosscutting eastern Elba.

The mineralization and skarnization of Ginevro and Sassi Neri as well as of Capo Calamita, Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano took place after the gravitational gliding of Flysch-nappes from the Monte Capanne pluton. The chemical composition of iron oxides and silicates, the high fluid:water ratio, the fluid composition and the isotopic signatures support a one-phase formation model for all localities and all occurring mineral generations.

Two types of iron ore deposits can be distinguished: The deposits of Ginevro and Sassi Neri are skarnified and mineralized in an autochthonous position, underlain by the shallow Porto Azzurro pluton (south-east of Elba). The second type of iron ore formation, containing the allochthonous deposits of Capo Calamita, Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano, were probably mineralized and skarnified at the eastern flank of or east of the Monte Capanne pluton (West Elba).

Zusammenfassung

Die Genese ostelbanischer Eisenerzlagerstätten steht in engem Zusammenhang mit Miozäner Extensionstektonik und der daraus resultierenden Platznahme granitischer Plutone in eine Serie schwach regionalmetamorpher Gneise, Marmore und Schiefer. Die mesozoischen Gesteine Ostelbas beherbergen sechs ehemals bedeutende, entlang NS-verlaufender Störungszonen auftretende Eisenerzlagerstätten. Die pyrometasomatisch-hydrothermalen Vererzungen sind teilweise mit Skarnen vergesellschaftet und zeigen einen N-S gerichteten Temperaturtrend in Abhängigkeit ihrer Distanz zum Pluton.

Es lassen sich verschiedene Typen und Generationen von Eisenoxiden und Eisensulfiden unterscheiden, die eine einphasige Abkühlung bei schwankenden und insgesamt niederen O_2-Fugazitäten aufgrund hydrothermaler Zirkulation großer eisenreicher Fluidmengen belegen. Für alle Lagerstätten konnte eine magmatische Schwefelquelle bewiesen werden, welche nach Norden mit zunehmender Distanz zum Pluton zunehmenden Einfluss sedimentären Schwefels zeigt. Untersuchungen der Fluid Einschlüsse zeigen hohe Salzgehalte eines magmatisch dominierten Fluids. Laserablation an kogenetischer Mineralpaaren bestätigen ein hohes Fluid:Gesteins Verhältnis, so dass von einem Fluid dominierten Konvektionssystem in Abhängigkeit von Permeabilität und Tektonik des durchströmten Gesteins ausgegangen wird.

Aufgrund der tektonischen Situation und der vorherrschenden Paragenesen können zwei Typen von Eisenerzlagerstätten unterschieden werden. Die Lagerstätten von Ginevro und Sassi Neri bildeten sich autochthon über dem südöstlich Elbas gelegenen Porto Azzurro Pluton, während die allochthonen Lagerstätten von Capo Calamita, Terra Nera, Rio Marina und Rio Albano bis 5.5 km entlang der Zuccale Detachment Fault nach Osten transportiert wurden. Die allochthonen Lagerstätten vererzten und verskarnten östlich des Monte Capanne Plutons (West Elba), nach dem Abgleiten der Flysch-Decken nach Osten.

Die ähnliche Elementverteilung der Eisenoxide und Eisensulfide in allen Lagerstätten beweist große Fluidmengen mit geringen Schwankungen, der Chemismus der Fluid Einschlüsse und die Isotopenfraktionierung bestätigen eine einphasige Genese eines magmatisch dominierten Fluids für alle Lagerstätten.
Die primären Eisenerzanreicherungen wurden aus den Triassischen Sedimenten des Verrucano remobilisiert und vorzugsweise entlang der für Ostelba charakteristischen N-S streichenden Störungssystemen sekundär ausgefällt.

Contents

List of Figures

List of Tables

Chapter 1

Introduction

1.1 Overview

Numerous genetic models of ore formation on Elba as the westernmost part of the Tuscan magmatic province have been proposed since the first presentations of Lotti (1884, 1886). The metallogenesis of the Elba mining district is still under discussion (Deschamps et al., 1983b; Zuffardi, 1990, 1994; Duranti et al., 1992; Pertusati et al., 1993). Wijkerslooth (1934) proposed a general model in which the ore deposits of Tuscany are related to the "overthrusting" plates during Miocene- Pliocene tectonic activity. The variety of complex mineralization histories led to a controversy about the origin and evolutionary paths of ore mineral assemblages (Dimanche & Ruiz, 1969; Dimanche, 1970). The variety of arguments is mainly based on the unknown sources of iron and sulfur, which are assumed to be either of sedimentary (Lotti, 1886; Stella, 1933; Dimanche, 1970; Zuffardi, 1990; Dimanche & Bartholomé, 1969) or magmatic origin (Bodechtel, 1965; Arnold, 1976; Bodechtel & Klemm, 1965; Benvenuti et al., 1986, 1994; Erz, 2000). A number of arguments for this dispute derived from research on the island of Elba, hosting about six formerly economic iron ore deposits (Fig. 1.1, 1.2), which were exploited for more than 2000 years.
Several theories are discussed for the iron ore concentrations:

- The mineralizations are, like the Tuscan deposits Bocchegiano, Niccioleta, Gavorrano (Dallengno et al., 1979; Puxeddu et al., 1984; Benvenuti et al., 1992) interpreted as a result of contact metamorphism, combined with mobilization of hematite and pyrite from Permo-Triassic rocks bearing carbonate lenses (Dimanche, 1971; Dimanche & Bartholomé, 1969; Dimanche, 1974b). The Elba deposits are generated by hydrothermal activity related to the Messinian granodioritic intrusion. In this case, the granodioritic intrusion is not the source of the ore because the granodiorite is unlikely to contain such volumes of iron.
  The skarn-type deposits (Capo Calamita, Ginevro, Sassi Neri) are replacements in different calcite-rich levels, whereas the northern deposits (Terra Nera, Rio Marina, Rio Albano) show hydrothermal impregnations of quartzitic country rocks (Beneo, 1952; Debenedetti, 1953).

- A second theory is based on pre-existing (relative to the Messinian intrusion) isolated iron ore concentrations for the southern deposits (Ginevro and Sassi Neri). The authors propose primary ore enrichment as a product of former magmatic differentiation (for

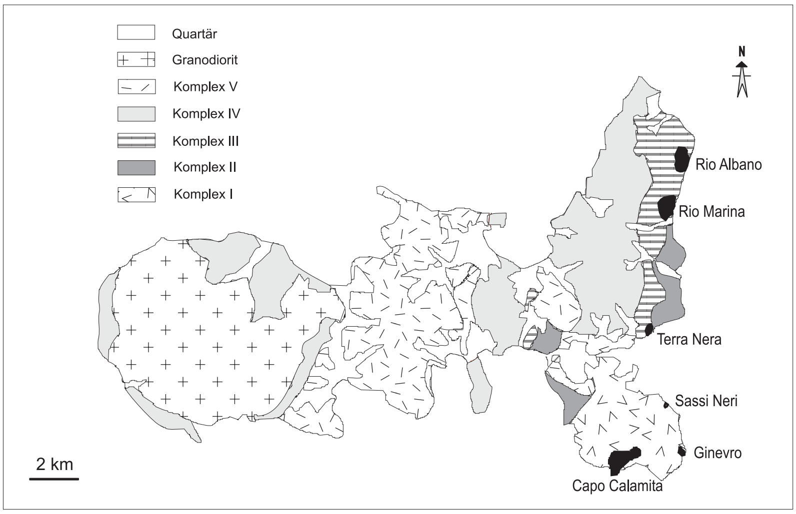

Figure 1.1: Geological map of Elba after Barberi et al. (1967) showing the tectonic complexes and the 6 main iron ore deposits. The Monte Capanne pluton dominates the western part of the island.

example lamprophyres in Ginevro; Dimanche & Ruiz (1969); Dimanche (1971)).

- Bodechtel (1965) proposed magmatic segregation considering a volcano-sedimentary origin similar to the Triassic rift volcanism in northern Tuscany (Serri et al., 1991; Ricci & Serri, 1975). The iron ores - bound to different Carboniferous-Triassic series - might have formed epigenetically in latest Triassic time (Rhetian) according to Bodechtel (1965); Bodechtel & Klemm (1965), and pre-intrusive relative to the Messinian Porto Azzurro pluton, with subsequent contact metamorphic overprint.

- According to Zuffardi (1990, 1994), the primary iron ore enrichments are of sedimentary origin, related to the stratiform occurrence of the ore bodies in Ginevro, Sassi Neri and Terra Nera. Subsequent tectonic activity and a metamorphic overprint resulted in intense deformation of ore bodies and new mineral associations. For this reason Perrin (1975) misinterpreted the deformed Ginevro deposit as vein-type mineralization.

In southern Tuscany, a comparable genetic environment of ore formation (T = 450 °C, pressure of a few hundred bars, presence of fracturing) with sulfide and oxide mineralizations has been observed (Tanelli, 1983; Benvenuti et al., 1990; Tanelli et al., 1991; Lattanzi et al., 1994), related to Miocene shallow intrusions. The pyrometasomatic activity in Elba resulted in exoskarn formation prior to ore mineralization. The skarns are classified by Einaudi et al. (1981); Einaudi & Burt (1982) as igneous metasomatic skarn in continental orogenic belts, linked to subduction related I-type magmas Bouillin et al. (1993). According to Einaudi et al. (1981); Einaudi & Burt (1982), the size of these massive exoskarn bodies and their sharp contacts to the country rocks without a skarn can not be explained by autometasomatic genesis. Depending on porosity and permeability of the fluid saturated host rock, reaction fringes emerge, which obstruct the dispersion of the fluid reaction front, focusing the fluid flow path in the direction of maximum permeability (Dipple & Gerdes, 1998). Lopez-Ruiz et al. (1969) and Dimanche (1969, 1971) found that the ore bodies of Ginevro and Sassi Neri represent the product of replacement of calcareous lenses within the Paleozoic basement

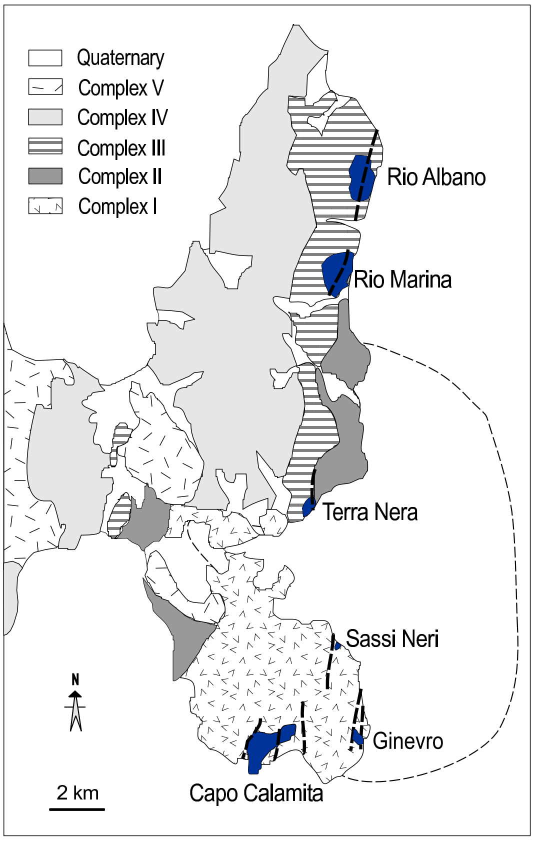

Figure 1.2: Geological map showing the tectonic complexes of eastern Elba defined by Trevisan (1950), major tectonic structures and the iron ore deposits. The dashed line outlines the supposed position of the Porto Azzurro pluton (Barberi et al., 1967; Deschamps et al., 1983b).

(Calamita Schists, see Fig. 1.4). These were metasomatically affected by the fluids preferably ascending along Calamita Schist-limestone contacts and through fractures in the Calamita Schists of the basement (Marinelli, 1983). This scheme of pyrometasomatic genesis was subsequently accepted by Zuffardi (1990), including pre-Miocene synsedimentary iron ore deposition and remobilization, and is supported also by this work.

1.2 Aim of this work

Here, the results of field studies, ore microscopy and microprobe analysis are presented in order to clarify the interrelations between the ore generations within each deposit, and the comparison of the N-S trending ore deposits. The mineral sequence is reconstructed in detail. Zonation of minerals enable to reconstruct different precipitation and replacement phases. A second aim was to study the role of contact metamorphism with respect to the ore formation in its regional differences. The results of fluid inclusion studies and isotope analyses are presented to specify ore formation conditions.

1.3 Geological setting

The geological structure of Elba with its variety of nappes and rocks of both oceanic and continental environment, is formed as a consequence of the Oligo-Miocene Apenninic collisional phase (Keller et al., 1994). After the collision, Elba was affected by polyphase extensional tectonics (Keller & Pialli, 1990; Pertusati et al., 1993; Mühlstrasser & Frisch, 1999). The classic work of Trevisan (1950) divides the east-vergent nappe stack of Elba into 5 complexes (Fig. 1.2).

Complexes I to III are composed of Late Paleozoic to Mesozoic rocks. They belong to the continental Tuscan Unit, which represents the western margin of the Adriatic microplate. The cover sequence of the basement includes middle to upper Triassic siliciclastic-terrestrial sediments, evaporites and shallow marine carbonates. These sediments pass into a Jurassic sequence, which was deposited on a subsiding passive continental margin. Metamorphism up to greenschist facies affected parts of the Tuscan units during Late Oligocene deformation (Kligfield, 1979). Complexes IV and V belong to the oceanic Ligurian Unit. Complex IV is made up of a Jurassic ophiolitic sequence and its sedimentary cover, whereas Complex V consists of rootless Cretaceous and Eocene flysch sediments. In the latest Miocene (Borsi et al., 1967; Pasquare et al., 1983; Keller et al., 1994), during extension in the course of the opening of the Tyrrhenian Sea, two plutons intruded into the nappe stack (Serri et al., 1991)).

Western Elba is dominated by the granodioritic Monte Capanne pluton, dated by the U/Pb method on zircons at 6.2 ± 0.2 Ma (Juteau et al., 1984). In eastern Elba, a shallow quartz-monzonitic intrusion (Porto Azzurro pluton, Fig. 1.2, Barberi et al. (1967); Deschamps et al. (1983b)) is dated by the K/Ar method (whole rock) at 5.9 ± 0.5 Ma (feldspar and biotite; Borsi et al. (1967); Saupé et al. (1982)). Using the Rb/Sr method (whole rock) Saupé et al. (1982) dated the pluton at 5.1 ± 0.8 Ma, Venzlaff & Waldeck (1974) at 5.4 ± 1.3 Ma. The Porto Azzurro pluton is slightly younger and as well as the Monte Capanne pluton emplaced in the upper crust and associated with top-to-the-east asymmetric extension (Daniel & Jolivet, 1992). Dike swarms cut through the Tuscan and Ligurian Units (Borsi & Ferrara, 1971).

Differential updoming in western Elba led to the development of a late-stage low-angle fault system and to gravitational eastward gliding of sequences in the roof of the magmatic bodies (Keller & Pialli, 1990). Extensive contact metamorphism occurred contemporaneously with pyrometasomatism and hydrothermal mobilization (Dimanche, 1969; Zuffardi, 1990). Lippolt et al. (1995) dated the late-stage paragenetic minerals adularia and hematite from the Rio Marina deposit. The Hematite samples define a (U + Th)-^{4}He age of 5.39 ± 0.5 Ma and paragenetic adularia gives a mean age of 5.32 ± 0.1 Ma using the K/Ar method. Both minerals fix the end of the Elbanean iron ore mobilization and formation.

According to Keller et al. (1994), the extensional low-angle detachment fault (Zuccale Detachment Fault; ZDF) cuts through the east vergent series in this late-stage of deformation (Fig. 1.3). Mainly N-S-striking fault systems, restricted to the eastern part of the island (Bonatti, 1965), were reactivated during this extensional event. In the calcschists of Complex II (Ortano-Rio Marina unit), a ^{40}Ar/^{39}Ar plateau age of 19.7 ± 0.5 Ma has been reported on muscovite (Deino et al., 1992), possibly dating the last compressive events recorded in Elba (Brunet et al., 2000).

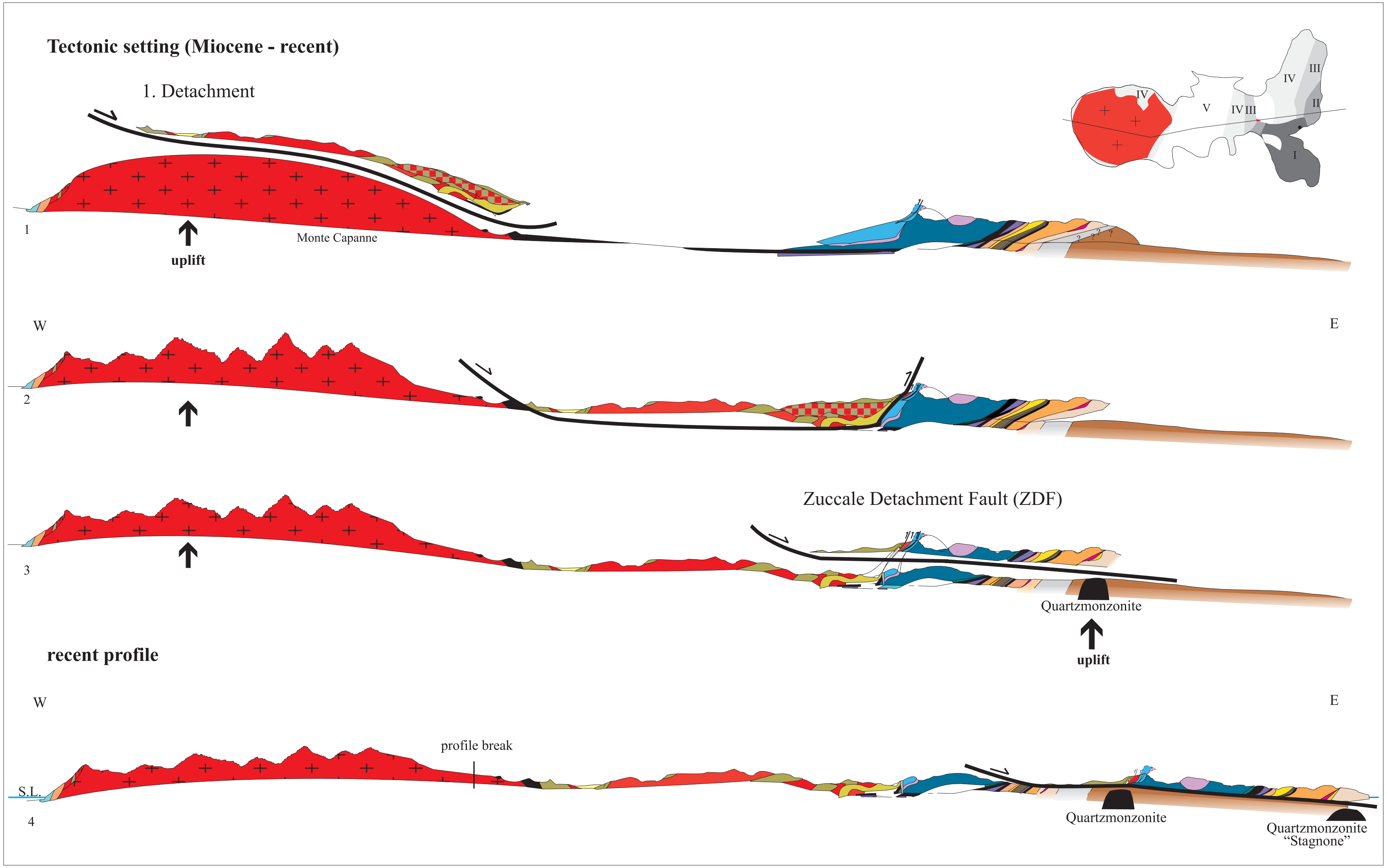

Figure 1.3: Pluton emplacement and tectonic evolution of Elba island (Miocene - recent) with subvolcanic granitoides and "gravitational" transport (from W towards E) of flysch nappes, afterNOHLEN (1998). The Complexes I - V after TREVISAN (1950) are described in the text.

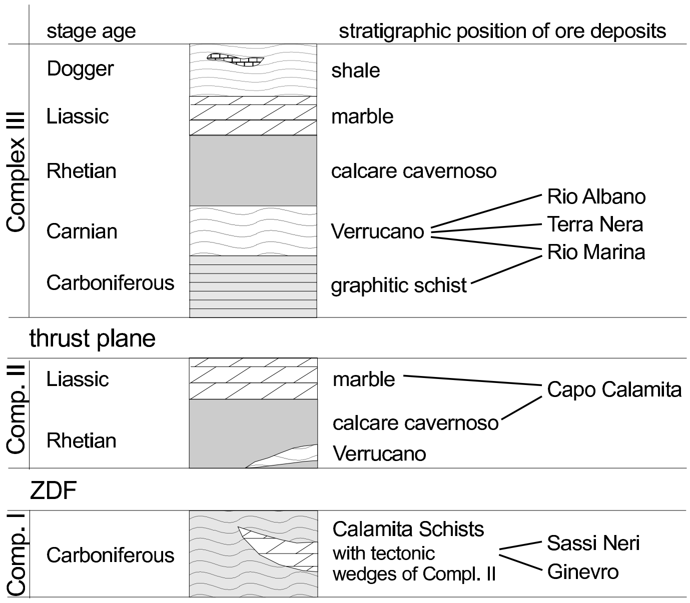

Figure 1.4: Stratigraphic positions and country rocks of iron ore deposits. Comp.: Tectonic complexes defined by Trevisan (1950), see also Fig. 1.2. Complex II and III are separated by a serpentinite-bearing overthrust zone. Prior to in-sequence thrusting and extension, the Tuscan units (Comp. I - III), were located W of unit I (Fig. 1.3). ZDF: Zuccale Detachment Fault.

1.4 Remarks on tectonics

The iron ore deposits, located in a N-S oriented belt along the east coast, are those of Ginevro, Sassi Neri, Capo Calamita, Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano (Fig. 1.2). They occur in different rock types and tectonic positions (Fig. 1.4) of the Tuscan Complexes (Trevisan, 1950; Pandeli & Puxeddu, 1990; Ciarapica & Passeri, 1994).
The southern deposits of the Calamita peninsula are linked to the Porto Azzurro quartzmonzonite, which forms the subsurface of the Calamita peninsula (Bartholomé & Dimanche (1967); Busch & Spohn (1981), Fig. 1.2). The only exposure of the coarse-grained Porto Azzurro pluton is found near Serra, W of Porto Azzurro, where the originally overlying rocks shifted to NE (Keller & Pialli, 1990). On the SE coast, the intrusion has been detected 25 m below the surface at Stagnone (south of Sassi Neri and north of Ginevro), surrounded by autochthonous Calamita Schists, and once again towards the north in Ortano (south of Rio Marina and north of Terra Nera) 150 m below the surface (Waldeck, 1977).
The deposits of Ginevro and Sassi Neri are hosted in carbonate-bearing tectonic wedges of the Complex II (Trevisan, 1950), surrounded by the crystalline basement (Calamita Schists). They are bound to the N-S-striking fault systems. For the Calamita Schists a SW-dipping stretching lineation can be described. The fracture tectonics fit in the E-W extension of the Tuscan area, which causes there N-S-striking horst and graben structures (Dünkel, 2001).
The Capo Calamita deposit can be subdivided into two tectonic units: (1) the Calamita Schists with muscovite-biotite schists and (2) the paraautochthonous carbonate-unit of probably mesozoic age, showing alpine metamorphism and late-alpine contact-metamorphic overprint. The fault breccias on the carbonate basis shows the allochthonous character of the

carbonate unit. The brecciation must be younger than skarn formation, because it contains skarn fragments. An east-vergent fold structure dominates the Calamita Schists, as well as carbonates from the Capo Calamita deposit. A crenulation cleavage can be distinguished, caused by C‘- planes cutting the main cleavage in shallow angles. The shear bands show an uniform sence of shear, according to an eastward direction of transport. At the eastern margin of the deposit, a fault with mainly deformed quartz-fragments occurs, probably representing a ductile shear zone in conjunction with brittle deformation and older than the normal faults in the central deposit.
The Terra Nera deposit tectonically rests upon the regionally-metamorphosed basement of the Calamita Schists with aplitic dikes, cut by the Zuccale Detachment Fault (ZDF). The basal contact is well exposed west of the iron ore deposit and shows a shallow, east-dipping detachment fault with a top-to-east sence of motion (Seeck, 1998). Cataclastic remnants of the Tuscan Units with sizes between several millimeters and several square meters crop out along the coast west of the deposit. On the shear plane basis an epidote-hedenbergite dislodged slice of several square meters occurs. The iron ore deposit is situated above the ZDF in highly fractured schists and quartzites of Complex III (Trevisan, 1950). The ore formation is bound to fault zones. Metasomatism causes the precipitation of skarn minerals (hedenbergite, pistacite, garnet) in young veins and rarely in foliation planes.
A deformation (D_1) can only be observed locally and corresponds to the regional metamorphic event. D_1 can be recognized as transposed foliation (S_1), characterized by the synkinematic growth of muscovite in the foliation plane. The structures of a second deformation (D_2), associated with NE displacement of the units, are more pervasive. The S_2 foliation, a crenulation cleavage, is associated with pressure solution.
The tectonic history of the Rio Marina deposit is very complex. The beding planes dip NW, but the higly fractured area shows several generations of veins and normal faults, dipping ENE and indicating a W-E extension. Locally a foliation as axial plane foliation of isoclinal folds is recognized. The occurrence of magnetite decreases from bottom to top, probably not caused by tectonic deformation. Within the fractured deposit lamellar hematite formed posttectonically in young veins.
The Rio Albano deposit is mainly hosted in quarzites and schists of the Verrucano formation, Complex III, and shows magnetite veins of up to 7 cm thickness parallel the bedding of the host rock. The exploited mining area, abandon since 20 years is partly infilled or overgrown by brushwood. Also, it is not possible to identify tectonic indicators exept of the N-S oriented faults, characterizing Eastern Elba.

1.5 Different types of iron ore deposits

Three major types of ore deposits in eastern Elba can be distinguished (Fig. 1.2):

- The magnetite-bearing Calamita-type deposits are located on the Calamita Peninsula. They are associated with ilvaite-ferrosalite-ferroactinolite-grossular-epidote-skarns. The lenticular ore bodies of over 100 m length and 60 m thickness close to the (Miocene) eastern Elba intrusive body belong to the tectonic complexes I and II (Ginevro, Sassi Neri and Capo Calamita).

- The Ortano-type deposits are located in the central part of the eastern coast of Elba. They are represented by the pyrite-hematite-magnetite deposits of Rio Ortano and

Terra Nera. A meter-sized skarn body is surrounded by unskarnified cataclastite of the Zuccale Detachment Fault (Fig. 1.3) in the Terra Nera deposit.

- The Rio Marina-type includes the pyrite-hematite deposits of Rio Marina and Rio Albano. The lenticular ore bodies are hosted by Permo-Carboniferous rocks and rocks of the Verrucano Formation. These deposits are further differentiated into stratiform mineralizations in rocks of the Triassic terrestrial Verrucano Formation, hematite-pyrite masses in Carboniferous rocks and the Verrucano Formation, and in hematite veinlets related to late tectonic fractures. A sizeable skarn body is found one kilometer south of the Rio Marina deposit.

Chapter 2

Assemblages of iron ores, eastern Elba

2.1 Previous work on the Elbanean iron ore deposits

Previous work by Cocco & Garavelli (1954) first described Elbanean iron replacement processes; Bodechtel (1965) and Bonatti (1965) outlined the mineral variety. Oligocene metamorphism did not exceed low grade, and thus textural features of country rocks are preserved. The distribution patterns of mineralizations, depending on the distance to the pluton, follow mainly N-S-striking fault systems, which are restricted to the eastern part of the island. Dimanche & Ruiz (1969); Dimanche (1970) and Dimanche (1974b) clarified the skarn assemblages from the Ginevro deposit, whereas Lippolt et al. (1995) looked at the paragenetic minerals of adularia and lamellar hematite (specularite). Based on field evidence and microscopic examination, several iron ore generations from the Terra Nera deposit (Fig. 1.2) are distinguished (Seeck, 1998).

The two southeastern deposits, Ginevro and Sassi Neri, are situated close to the Porto Azzurro quartzmonzonite and are dominated by magnetite (Dimanche, 1974b). In contrast to the other mines, they are hosted in the basement (Trevisan, 1950) in carbonate-bearing parts of the Calamita Schists (Dimanche, 1971, 1974b). The ore is associated with massive skarn mineralizations containing amphiboles, hedenbergite, epidote and garnet.

The low grade (greenschist facies) overprinted crystalline basement, Calamita Schists (Complex I after Trevisan (1950)) consists of biotite-muscovite schists, quartzite intercalations and metabasic layers (Barberi et al., 1967; Dünkel, 2001). Geochemical whole rock analyses from Puxeddu et al. (1984) distinguish the schists and quartzites as former mudstones and sandstones. The distribution of trace elements from the metabasite are similar to comparable layers from the Boccheggiano Region, Southern Tuscany (Pandeli et al., 1994); the Ti-Zr-Y values plot in the field of "Within Plate Basalts" (Puxeddu et al., 1984). The metabasaltic layers are remarkable within the monotonous Calamita Schists. Elba is known as the most coherent region of Paleozoic outcrops in Southern Tuscany. The geochemical domains discriminated by Puxeddu et al. (1984) show an overlap of the Calamita Schists mainly with carbonate-bearing series, and partly with phyllites of the prealpine Tuscan units (Pandeli et al., 1994). Dünkel (2001) assigns the Calamita-Schists on the basis of lithological and geochemical investigations as well as its carbonate-bearing cover to the Monticiano-Roccastrada unit (Costantini et al., 1988). The results of Barberi et al. (1967)

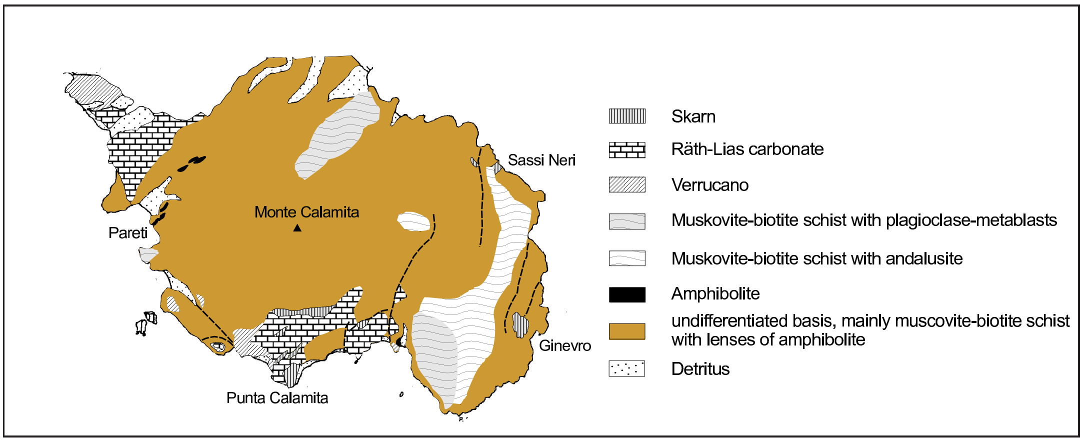

Figure 2.1: Schematic geological overview of the different lithologies of the Calamita peninsula with major tectonic structures. There are hints that the Calamita Schists can be subdivided internal into two tectono-stratigraphic units: Into the muscovite-biotite schists from the eastern part of the Calamita peninsula and into an undifferentiated basis, after Barberi et al. (1967).

and Puxeddu et al. (1984) imply that the Calamita Schists can be subdivided into several tectono-stratigraphical units; especially the discrimination of pre-alpine Hercynian-deformed units and alpine-deformed Paleozoic units (Fig. 2.1).

2.2 Mineral sequence and characteristics

The mineral sequence of oxide and silicate formation is complex, because of the overlap of skarn and ore formation, the complex, fast and partly contemporaneous mineral precipitation without chemical equilibria and reciprocal replacements (for details see Chapter 4). Therefore, locally observed mineral sequences described below seem to be contradictory.

The deposits (2.1.1 - 2.1.6) are listed with increasing distance to the intrusive body. The intrusive body was intersected by drill core ca. 25 m under the surface at the south-east coast of the Calamita peninsula (between Ginevro and Sassi Neri) at Stagnone. The autochthoneous deposits of Ginevro and Sassi Neri are situated closest to the pluton and do not contain hematite and only minor pyrite. Capo Calamita and Laghetto di Terra Nera show the most diversified mineral parageneses, with the pyrometasomatic formation of cassiterite and silicon-bearing magnetites (Table 2.1). In contrast to Ginevro and Sassi Neri, the deposits of Capo Calamita and Terra Nera are in tectonic contact to the underlying Calamita Schists. The deposits of Rio Marina and Rio Albano are situated further away from the intrusive body.

In this study, up to two generations of pyrite, three of magnetite and three of hematite are distinguished for Elbanean deposits. Pyrite is of minor importance in the southern deposits, whereas hematite is not present. The Capo Calamita mining district (in slightly larger distance to the intrusion) shows remnants of an old, lamellar hematite generation. The oldest preserved pyrometasomatic mineral is cassiterite, occuring in Capo Calamita and Terra Nera, whereas the deposits Rio Marina and Rio Albano show only remnants of one single magnetite generation besides predominant hematite. The northern deposits are dominated by hematite. The mineral sequences are given in Fig. 2.2. Roman numbers refer to different generations from oldest (I) to youngest (III). The differences in stratigraphic position of the iron ore deposits are shown in Fig. 1.2 and 1.4, and briefly discussed below. The mineral parageneses depend on their distance to the plutonic body. A S-N gradient with increasing distance to the shallow underlying intrusion can be observed.

2.2.1 Miniera del Ginevro

Tourmaline-bearing aplitic dikes, cutting through the Calamita Schists, are related to the hidden east Elba intrusion. The shallow intrusion (drilled 20-30 m below the present surface, 1 km north of Ginevro) enabled the formation of tremolite in a dike and in joints in the surrounding Calamita Schists. Locally quartz-pelitic hornfels occurs. Extensive bleaching is found around clusters of quartz-veins, which penetrate the Calamita Schists in the entire area. Predominantly xenomorphic, massive magnetite is the main iron mineral, locally concentrated in centimeter thick bands parallel to the foliation of the Calamita Schists. Multiply-zoned euhedral magnetite occurs as inclusion in garnet (grossular), which was formed by contact metamorphism. Magnetite impregnated the Calamita Schists, where it shows less skarn mineralization. Dark cores and dark zones of these zoned magnetite generation (mag I, Fig. 2.3, Fig. 2.4) are preferably replaced by iron-rich amphiboles (pargasite, Fig. 2.3). Younger, unzoned magnetite (mag II) with an optically observed purple tinge (reflected light, oil immersion) has overgrown the zoned magnetite (Fig. 2.2f) and is also found as isolated aggregates in joints. The magnetite shows segmentation by brittle deformation. A second generation of Ca-Mg-rich amphiboles (tremolite, Fig. 2.4) precipitated in veins. The mineralization ceases with the late-stage hydrothermal assemblages of quartz, chlorite, adularia, minor pyrite and calcite.

2.2.2 Miniera Sassi Neri

The setting of the Miniera Sassi Neri, approx. 1.5 km north of the Ginevro deposit, is almost identical to that of the Ginevro deposit. Massive skarn mineralizations are surrounded by low-grade metamorphic Calamita Schists. An aplitic dike, impregnated by iron ore and amphibole, is found in the western part of the Sassi Neri deposit. Like in Ginevro, relict pre-metasomatic structures or primary carbonates were not observed in the entire area. Massive magnetite is locally associated with pyrite, pyrrhotite and small crystals of epidote, adularia, sphene and quartz. Two generations of magnetite can be distinguished (Fig. 2.2e): Older euhedral, zoned and grey (reflected light, oil immersion) crystals with minor partial resorption. Magnetite of the second generation is younger than the amphibole and forms xenomorphic, unzoned crystals. This magnetite II, locally with a purple tinge (reflected light, oil immersion), encloses remnants of pyrrhotite and chalcopyrite. Pyrite is the youngest phase and of minor importance (in comparison with the northern deposits).

2.2.3 Miniera di Capo Calamita

The Capo Calamita deposit (latest exploitation 1980) is contained in tectonic slices of carbonatitic and phyllitic rocks of Triassic to Liassic age, which are in tectonic contact to the underlying Calamita Schists (Dünkel, 2001). This southernmost mine of Elba is made up of massive magnetite ore bodies with sharp contact to the unmineralized carbonate rock. A roughly contemporaneous polyphase garnet - ferrosalite - epidote - ferro-actinolite - ilvaite skarn (Fig. 2.8) is associated with the iron ore formation.

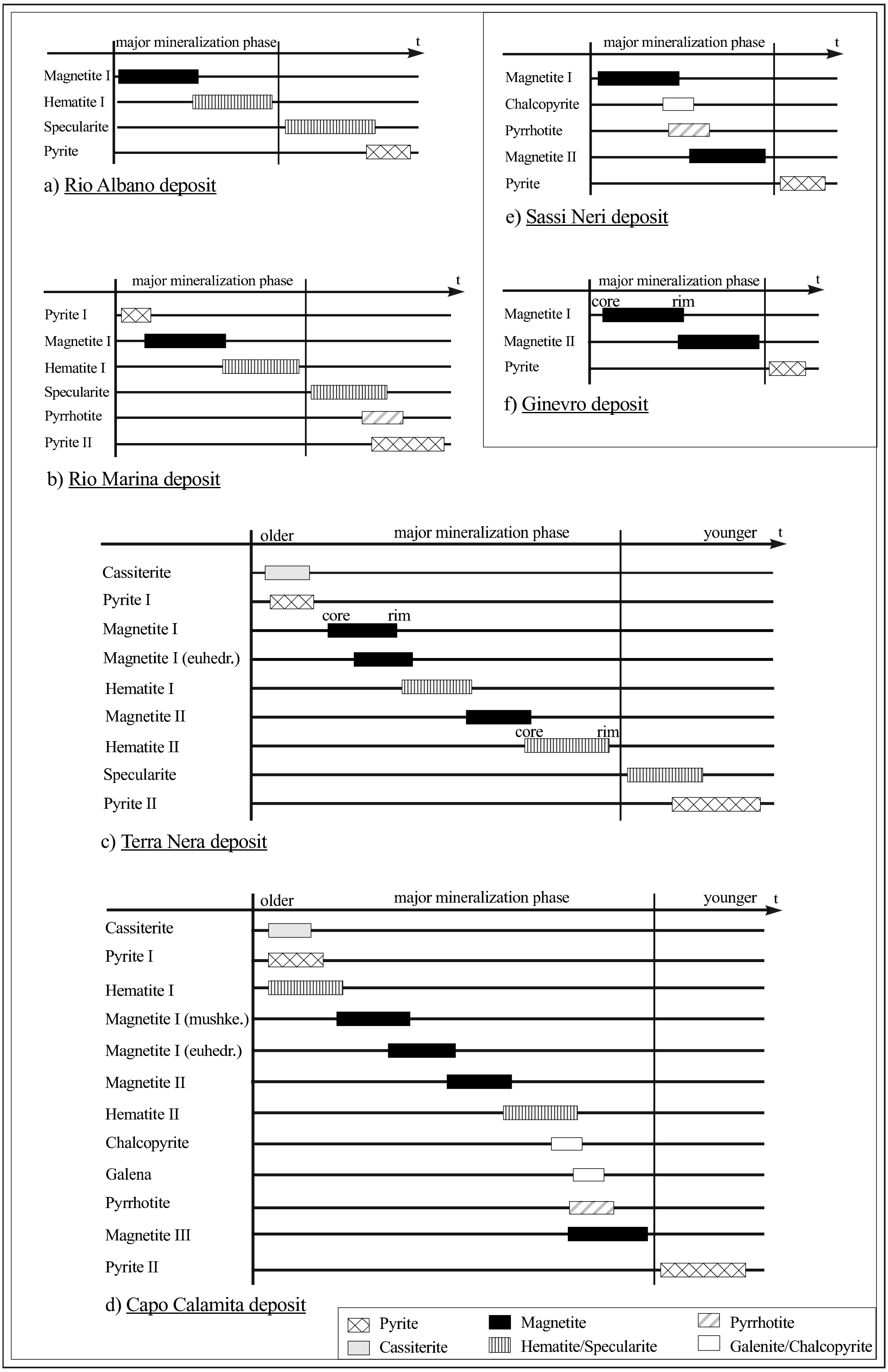

Figure 2.2: Mineral assemblages and sequences versus time of Elba iron ore deposits from the north (a, Rio Albano) to the south.

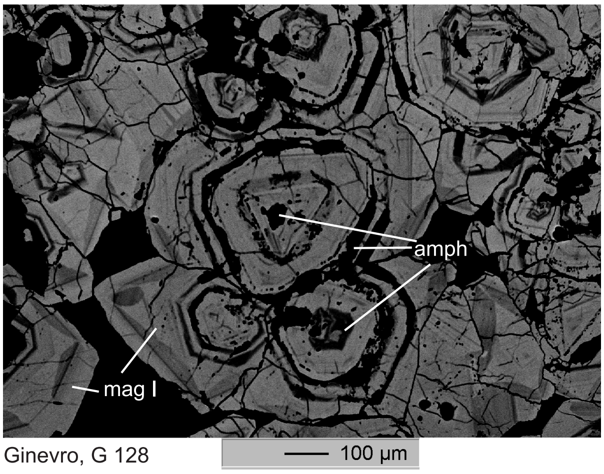

Figure 2.3: Multiply zoned magnetite (mag I) from the Ginevro deposit. Dark zones and cores are preferably replaced along cracks by younger, iron-rich amphibole (amph) of pargasitic composition (back-scattered electron image).

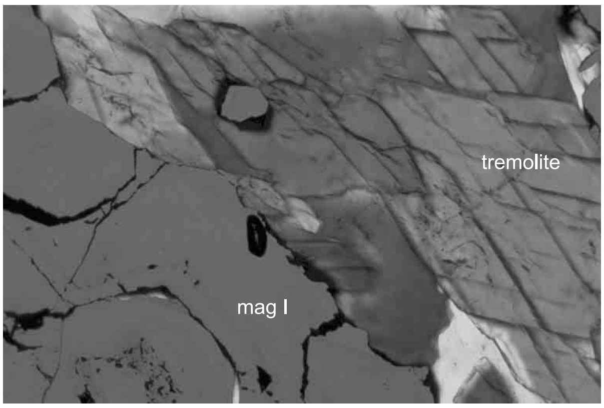

Figure 2.4: Subtly zoned magnetite (mag I) beside a tremolite (with distinct cleavage) vein from the Ginevro deposit (long side 550 μm).

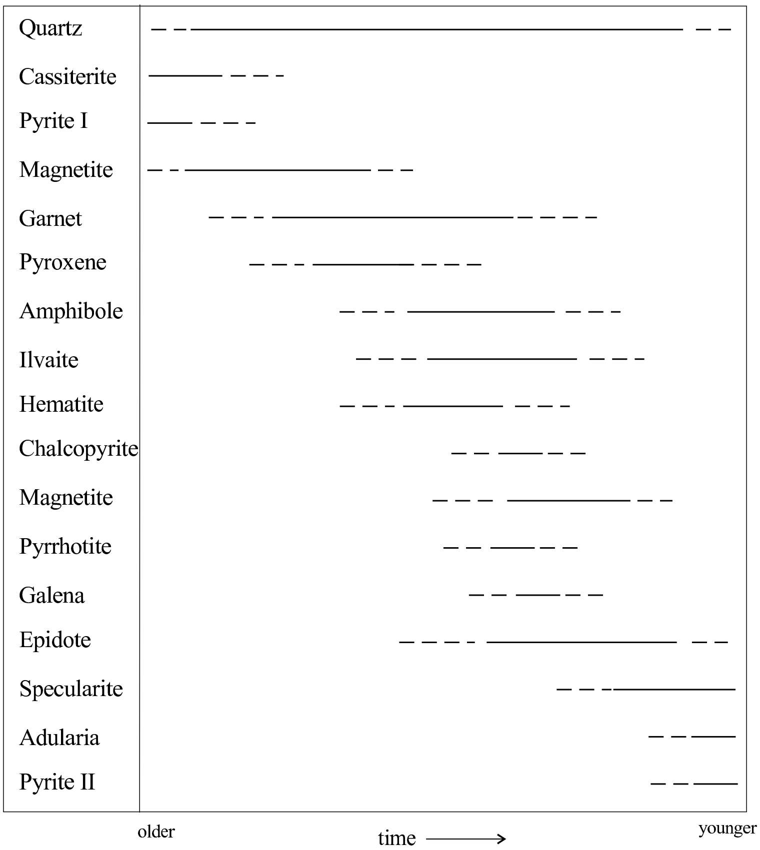

Figure 2.5: Capo Calamita skarn- and rock-forming mineral sequence versus time (from early precipitation at the top to late-stage mineral formation at the bottom). An overlap of skarn and ore formation with two main formation periods can be distinguished.

Table 2.1: Microprobe analyses (in wt%), of magnetite (mag) generations from the Capo Calamita and the Terra Nera deposit. Note the remarkable enrichment in silicon; n = number of measurements.

Magnetite	**Capo Calamita deposit**				**Terra Nera deposit**	
	mag I (n = 81)		mag II (n = 180)		mag I (n = 22)	
	mean	max	mean	max	mean	max
CaO	0.1	0.7	0.3	2.8	0.1	0.2
MgO	0.1	0.2	0.2	1.1	0.2	0.3
FeO_{tot}	91.7	93.7	90.5	93.1	91.8	94.6
MnO	0.0	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1
Cr_2O_3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
Al_2O_3	0.1	0.5	0.1	0.6	0.1	0.2
TiO_2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.3
SiO_2	1.1	3.5	1.6	4.9	1.1	3.0
CoO	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0	0.0
Fe_2O_3	67.75	68.83	67.14	71.01	67.96	69.69
FeO	30.72	31.73	30.12	30.68	30.59	31.83
Total	99.86		99.70		100.07	

The Capo Calamita skarn and ore forming mineral sequence:
In general, an overlap of skarn and ore formation with two main skarn formation periods can be distinguished within the Capo Calamita deposit (Fig. 2.5):

1) *Ferrosalite*, *andradite*, *magnetite* II, *ilvaite*, *hematite* II, *quartz*
2) *Pyrrhotite*, *ferro-actinolite*, *ilvaite*, *magnetite* III, *epidote*, *calcite*, *quartz*

Euhedral magnetite crystals (mag II) occur in zoned andradite of the first generation. The andradite is partly replaced by younger ferro-actinolite. Ilvaite replaces ferro-actinolite and magnetite (mag III) replaces ilvaite. Magnetite veins of several centimeters in diameter crosscut the epidote skarn south of Palazzo.
Patches of malachite and azurite as alteration products of primary chalcopyrite are observed. Joints filled with iron ore and quartz occur locally. Pre-metasomatic structures are largely overprinted. Ferro-actinolite and ilvaite layers mimic primary sedimentary structures in the Capo Calamita skarn body. Few massive garnet bodies (andradite) of several tenths of square meters occur.
Three generations of magnetite, three of hematite and two of pyrite can be distinguished (Fig. 2.2d). The mineralization starts with the formation of cassiterite and pyrite. Lamellar hematite I is gradually replaced by magnetite in an unoriented mode of formation (mushketovitization). In Fig. 2.6 and Fig. 2.7 the resulting pseudomorphic mineral mushketovite (mag I) is overgrown by grey to purple (reflected light, oil immersion) magnetite margins. The silicon-bearing magnetite I generation (Table 2.1) is locally replaced by bluish maghemite (γ-Fe_2O_3). Contemporaneous to the mushketovitization, a subgeneration of magnetite I was formed as euhedral crystals. This magnetite is found as inclusions in garnet and as euhedral crystals overgrown by magnetite II. Mushketovite is also overgrown by this magnetite II. An incomplete, oriented replacement of magnetite II by hematite II along the octahedral faces

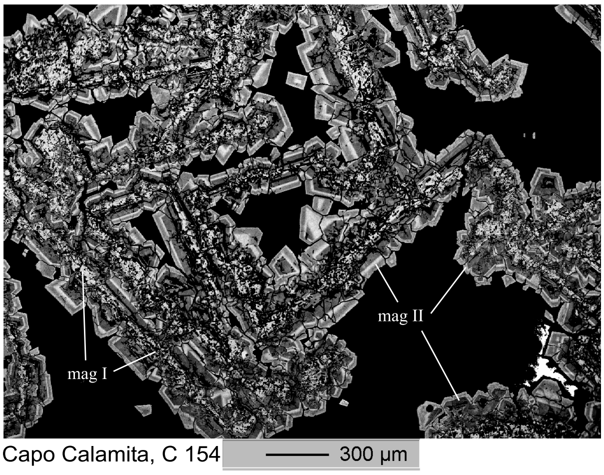

Figure 2.6: Zoned magnetite margins (mag II) overgrowing older and altered mushketovite (mag I), Capo Calamita deposit (back-scattered electron image).

follows (martitization). Minor amounts of chalcopyrite, galena and pyrrhotite are younger than hematite II and occur in joints or as inclusions in magnetite III (Fig. 2.9). The formation of magnetite III terminates the sequence of iron oxide precipitation, appearing as subtly zoned rims overgrowing older magnetite generations. Fractured euhedral crystals of pyrite II, locally with inclusions of magnetite, are bound to joints and faults and characterize the last stage of mineralization.
Silicon-bearing magnetite (Table 2.1) indicates fast precipitation at relatively high temperatures in shallow deposits (Shimazaki, 1998; Shcheka et al., 1977), suggesting proximity of the Capo Calamita deposit to the pluton. Somewhat higher SiO_2 values of magnetite II are the result of slow thermal conductivity of the wall rocks. Proximity to the intrusive body is also confirmed by the pyrometasomatic formation of cassiterite.

2.2.4 Laghetto di Terra Nera

The three to seven meter thick cataclastic to ultracataclastic rocks of the Zuccale Detachment Fault (ZDF) separate the underlying Calamita Schists from overlying series of Complexes II and III (Trevisan, 1950). The ore bodies are restricted to the hanging wall of the ZDF. A meter-sized skarn block is surrounded by non-skarn cataclasite of the ZDF, and therefore older than the detachment. The skarn contains epidote, hedenbergite, calcite and garnet. Also, the Calamita Schists do not show any iron mineralization. In the iron ore body, hematite and pentagon-dodecahedral pyrite crystals about 1 cm in diameter occur frequently, whereas magnetite is of minor importance. Massive granular magnetite occurs in elongated ore bodies of several square meters. The youngest iron ore generation, deformed lamellar specularite, occurs as finely dispersed crystals in a fault gouge. It appears rarely in veins of several millimeters thickness within the ZDF. Cassiterite, recognized for the first time in the Terra Nera deposit, occurs as small xenomorphic inclusions (ca. 40 μm in diameter) in magnetite I (Fig. 2.2c, 2.10). Magnetite I occurs either in euhedral and slightly zoned crystals (mag I euhedral) or zoned in massive bodies (mag I zoned). An incomplete and unoriented martitization of magnetite (mag I to hem I) occurred contemporaneously with

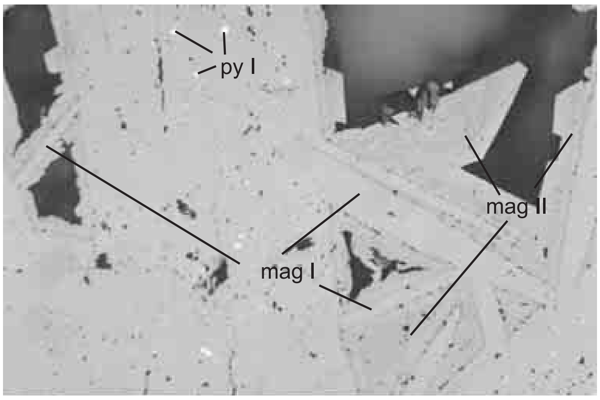

Figure 2.7: Mushketovite (mag I) including relict pyrite (py I), overgrown by younger magnetite II, Capo Calamita deposit (long side 550 μm, oil immersion).

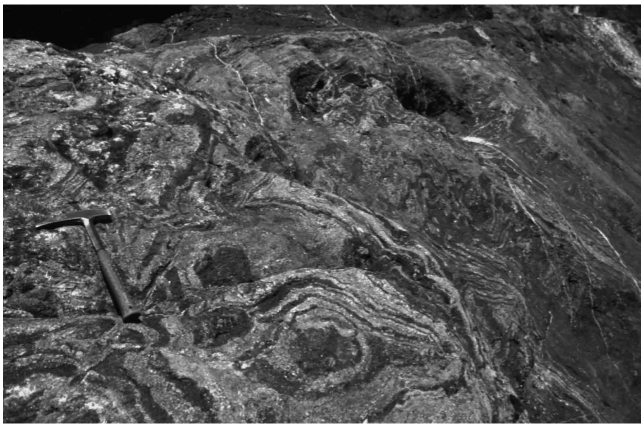

Figure 2.8: Skarn body of the Capo Calamita deposit (Punta della Calamita), with mainly banded ferro-actinolite and black ilvaite.

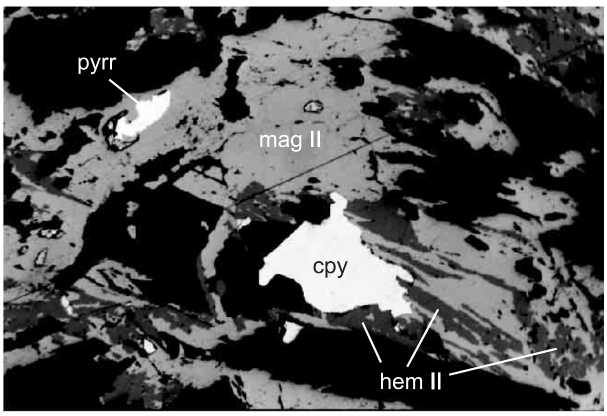

Figure 2.9: Magnetite (mag II), partly oriented hematized to hem II, with chalcopyrite (cpy) and pyrrhotite (pyrr), from the Capo Calamita deposit (long side 550 μm, oil immersion).

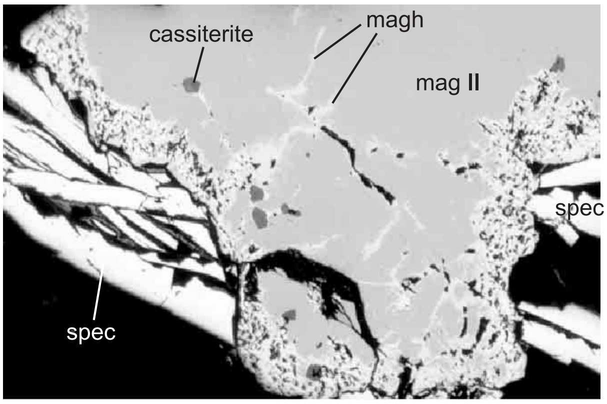

Figure 2.10: Early formed cassiterite in magnetite I, locally with maghemite (magh) in veins. The magnetite is overgrown by hematite margin (partly martite) and lamellar minerals of specularite (spec), Terra Nera deposit (long side 550 μm, oil immersion).

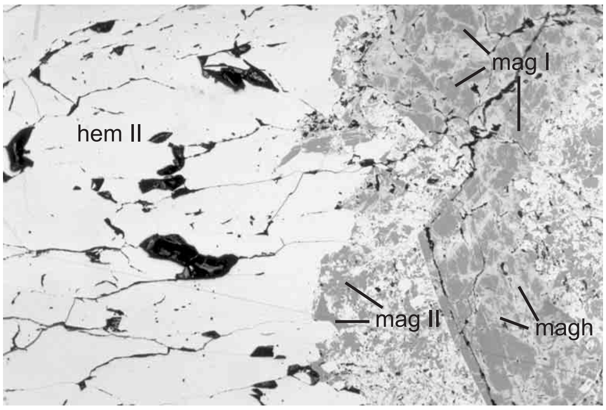

Figure 2.11: Zoned and partly maghemized (magh) magnetite of the oldest generation (mag I) is surrounded by younger magnetite (mag II), which is replaced by recrystallized hematite (hem II), Terra Nera deposit (long side 550 μm, oil immersion).

the formation of coarse lamellar hematite (hem I). Also bluish maghemite (Fig. 2.10, 2.11) locally pervades magnetite I. A younger, grey-purple (reflected light) magnetite generation (mag II, Fig. 2.12) with characteristic oriented martitization followed. Mushketovitization of hematite I to magnetite II occurs rarely. Zoned hematite II is formed by an incomplete, oriented martitization (lamellae after the octahedral faces) of magnetite II (Fig. 2.13), partly overgrown by fringed hematite crystals. Pyrite II and lamellar specularite (Fig. 2.10, 2.12) formed as the youngest phases. The specularite shows twinning lamination due to stress. Fine hematite crystals healed sheared crystals of the same lamellar generation. Pyrrhotite has not been detected, although it was described by Bodechtel (1965). In contrast to Capo Calamita, magnetite III is not present.

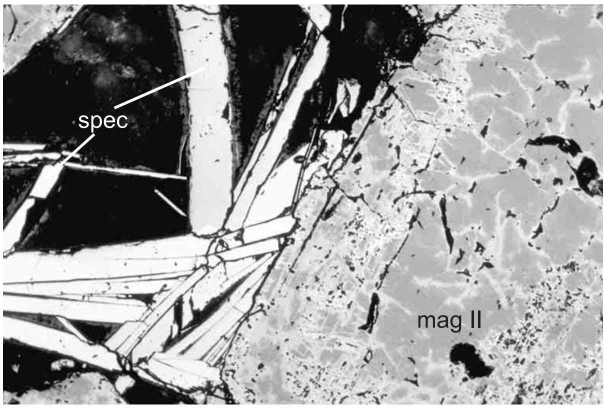

Figure 2.12: Oriented hematitization (martite) of grey-purple magnetite (mag II) locally with bluish maghemite, besides lamellar specularite (spec), Terra Nera deposit (long side 550 μm, oil immersion).

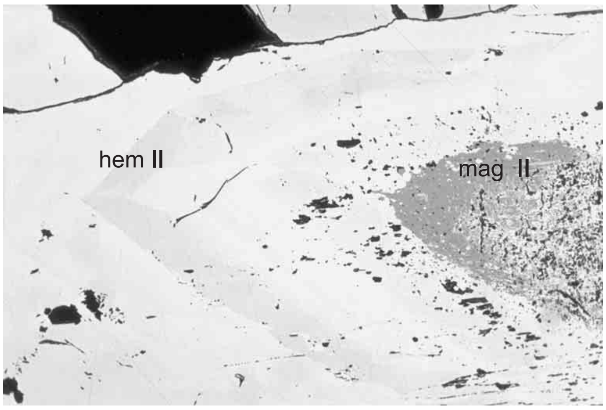

Figure 2.13: Remnant magnetite core in clearly zoned hematite II from the Terra Nera deposit (long side 550 μm, oil immersion).

2.2.5 Miniera di Rio Marina

The famous specularite and pyrite crystals are mostly exploited from the Rio Marina deposit. Magnetite, chalcopyrite, sphalerite and (in young joints) adularia, quartz and rarely fluorite are observed. Remarkable skarn mineralization is found south of the mining district at the port of Rio Marina. It contains hedenbergite crystals (Tanelli & Benvenutti, 1998; Orlandi & Pezzotta, 1996) of 20 cm in length, ilvaite, epidote, quartz, calcite and, rarely, sulfides (pyrrhotite and pyrite). The heterogeneous skarn typically occurs in rather sharp contact to the unskarnified Jurassic marble (Complex II; Trevisan (1950)) and largely follows the sedimentary layering. Minor inclusions of pyrite I occur in magnetite I. No mushketovite and no zoned magnetite can be found all over the mining district (Fig. 2.2b). Incomplete and unoriented martitization of zoned magnetite I to hematite I occurs besides recrystallized and zoned hematite II. Skarn minerals are also extremely rare in this mining district, except for previously unknown ilvaite included in euhedral pyrite II crystals (1.5 cm in diameter). Characteristic lamellar specularite, partly bent or fractured (by brittle deformation) and with twinning lamination due to pressure, can be observed. Mineralization ceased with the late-stage hydrothermal assemblages of euhedral adularia in joints, chlorite, minor calcite, and quartz.

2.2.6 Miniera di Rio Albano

The Rio Albano deposit is characterized by a single generation of magnetite (mag I) and the predominance of specularite (Fig. 2.2a). The partly euhedral and zoned magnetite crystals are preferably concentrated parallel to the foliation of the country rock (Verrucano, Complex III, Trevisan (1950)). The magnetite is replaced (after the octahedral crystal face) by hematite I, which shows pressure twins. Unzoned and tabular specularite is the main constituent of the deposit, while late pyrite is subordinate in Rio Albano.

2.3 Summary of the regional paragenetic setting

- The six Elba iron ore deposits occur in several rock types and tectonic positions of the Tuscan units (Fig. 1.4) and can be subdivided into two groups:
  One containing hematite (S to N: Capo Calamita, Terra Nera, Rio Marina, Rio Albano) and the mainly hematite-free and autochthonous group of Ginevro and Sassi Neri. The latter is situated close to the Porto Azzurro quartzmonzonite.

- The deposits of Ginevro and Sassi Neri are hosted in carbonate-bearing tectonic wedges of the Complex II (Trevisan, 1950), surrounded by the crystalline basement (Calamita Schists). Sassi Neri is not as clearly bound to the N-S striking fault system as the other deposits are (Barberi et al. (1967); Seeck (1998); Dünkel (2001); Erz (2000), Fig. 1.2), but a large NS striking fault is observed several tenths of meters west of the deposit. Moreover, relict pre-metasomatic structures are overprinted in the southern deposits (Fig. 4.3).

- The first iron oxides precipitated before or contemporaneously with skarn formation (Fig. 2.5). The mineral sequence of oxide and silicate formation shows an overlap, partly contemporaneous mineral precipitation and reciprocal replacements can be observed.

Sulfide formation starts, with py I, and completes the mineral sequence with pyrite of the second generation (Fig. 2.2).

- In general, an overlap of skarn and ore formation with two main skarn formation periods can be distinguished within the Capo Calamita deposit (Fig. 2.5, 2.8):

  1) *Ferrosalite*, *andradite*, *magnetite* II, *ilvaite*, *hematite* II, *quartz*
  2) *Pyrrhotite*, *ferro-actinolite*, *ilvaite*, *magnetite* III, *epidote*, *calcite*, *quartz*

- Capo Calamita and Laghetto di Terra Nera show the most diversified mineral parageneses. Three generations of magnetite, three of hematite and two of pyrite can be distinguished, with the pyrometasomatic formation of cassiterite and silicon-bearing magnetites (Fig. 2.2, Table 2.1). The pyrometasomatic sequence starts with replacement of lamellar hematite I in an unoriented mode of formation (mushketovitization), described in this study for the first time.

- The deposits of Capo Calamita and Terra Nera show remarkable enrichments in silicon. Silicon-bearing magnetites are probably the result of fast formation at relatively high temperatures in shallow deposits (Shimazaki, 1998; Shcheka et al., 1977), suggesting proximity of the Capo Calamita and the Terra Nera deposit to the pluton.

- The occurrence of magnetite in the Rio Marina deposit decreases from bottom to top, probably not caused by tectonic deformation. Within the fractured deposit lamellar hematite formed posttectonically in young veins.

- Lippolt et al. (1995) dated the late-stage paragenetic minerals from the Rio Marina deposit. The Hematite samples define a (U + Th)-^{4}He age of 5.39 ± 0.5 Ma and paragenetic adularia gives a mean age of 5.32 ± 0.1 Ma using the K/Ar method. Both minerals fix the end of the Elbanean iron ore mobilization and formation.

- The Rio Albano deposit is hosted in quarzites and schists of the Verrucano formation, Complex III and shows magnetite veins of up to 7 cm thickness parallel the bedding of the host rock, described in this study for the first time.

- The mineralization ceases with the late-stage hydrothermal assemblages of quartz, chlorite, adularia, minor pyrite and calcite.

- The succession of geological events is evidenced by tectonic observations (Chapter 1): After regional metamorphism (Barberi et al., 1967) and the nappe formation causing the large N-S striking fault system, the Miocene intrusion resulted in contact metasomatism, local skarn formation and iron ore concentration. The activity of the post-intrusive ZDF in Terra Nera, during late-stage extension (Keller et al., 1994), is postdated by the precipitation of specularite and last pyrite. Finally, all ore bodies were affected by brittle deformation due to cooling and shrinking of the igneous stock.

Chapter 3

Chemical composition

The investigations are made to restrict the formation conditions of ore and skarn deposits. The results of chemical composition of Elbanean silicates and iron oxides are presented in order to clarify the interrelations between the ore generations within each deposit, and the comparison of the N-S trending deposits.
The chemical composition of ore and gangue minerals are presented in the two subsections of silicates and oxides. Several generations of magnetite and hematite as well as pyroxene, garnet, amphibole, ilvaite, epidote, calcite, mica and adularia were analyzed using an electron microprobe. Each proportion of Fe^{2+} to Fe^{3+} is calculated stoichiometrically after the cation-correction-method. First, some methodical remarks and the basis of mineral calculation are presented.

3.1 Methods and basis of calculation

Descriptions of optical properties in this paper are based on microscopic observation under oil immersion. The six ore deposits were sampled along several profiles and 108 polished sections were examined for identification of ore minerals by optical methods with reflected light. 41 samples have been selected for electron-microprobe measurements (ca. 1880 analyses points), conducted at the Institute of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, University of Tübingen. Chemical composition of minerals were determined using a Jeol JXA 8900 electron microprobe (EMP), equipped with three wavelength-dispersive spectrometers that are simultaneously run by the software of Microbeam Services. EMP operation conditions were 15kV accelerating voltage, 1.5 - 2.5 x 10^{-8} beam current and 20 sec measuring time. Energy dispersive system (EDS) peaks were recorded for 90 sec. The system was calibrated by the following Astimex standards (Table 3.1): Bustamite for Si (TAP) and Ca (PetJ), plagioclase for Al (TAP), olivine crystal for Mg (TAP), rhodonite for Mn (PetJ), hematite for Fe (LifH), cobaltite for Co and synthetic $SrTiO_3$ was used for Ti (PetJ). Matrix corrections were calculated by PRZ software supplied by Microbeams Services. The analytical error is 1% relative for the major elements. The detection limit under the specified working conditions varies between 0.04 (for Mn, Al, Ni, Ti, Mg, Si) and 0.08 wt% (for Fe, Cu, Co, Ca, Zn, Cr). Ni, Cu, Zn and Cr were below the detection limit and can be ignored. Repeated measurements of the standards between the analyses show measuring errors of up to 0.1%. The raw data were corrected automatically for background, dead time and shift of the instruments.
Each proportion of Fe^{2+} to Fe^{3+} is calculated stoichiometrically after the cation-correction-

Table 3.1: Detected elements, measured by electron microprobe analyzer (Jeol JXA 8900) with common (ASTIMEX) standards.

element	standard	channel
Fe	hematite	LifH
Si	bustamite	TAP
Al	plagioclase	TAP
Mg	olivine	TAP
Ca	bustamite	PetJ
Mn	rhodonite	PetJ
Zn	willemite	LifH
Ti	$SrTiO_3$	PetJ
Cr	chromite	PetJ
Co	cobaltite	LifH
Cu	cuprite	LifH
Ni	Ni_2Si	LifH

Table 3.2: Summary of pyrometasomatic to hydrothermal minerals, their replacements and alteration products.

primary minerals	secondary minerals
pyroxene	amphibole, hematite, epidote, calcite, chlorite
amphibole	ilvaite, epidote, hematite, calcite, chlorite
garnet	ilvaite, hematite, calcite,
feldspar	epidote, adularia, calcite, sericite
magnetite	hematite, goethite, limonite
hematite	magnetite, maghemite, goethite, limonite

method on the basis of perfect cation placement in the crystal lattice, the ligand field stabilization energy and weight. Every measurement point is listed and not averaged. The analyses documented in the following diagrams are completely tabulated in the Appendix.

3.1.1 General remarks

The results of the microscopic and paragenetic investigations are listed in Chapter 2. The complete data set as well as the locations of analyzed samples are shown in the Appendix. The paragenetic results were used as main criterion to select samples for electron microprobe measurements.
In the working area pyrometasomatic or hydrothermal and gradually altered minerals occur in the host rocks as well as in veins. The primary textures mostly exist as relics. In Table 3.1 the major hydrothermal minerals and their unaltered precursors are presented. Chlorite, quartz, chalcedony, calcite and epidote occur mainly in veins. Accessory zeolite, hematite, pyrite and sericite are found. Quartz and epidote, chlorite and quartz or chlorite and calcite

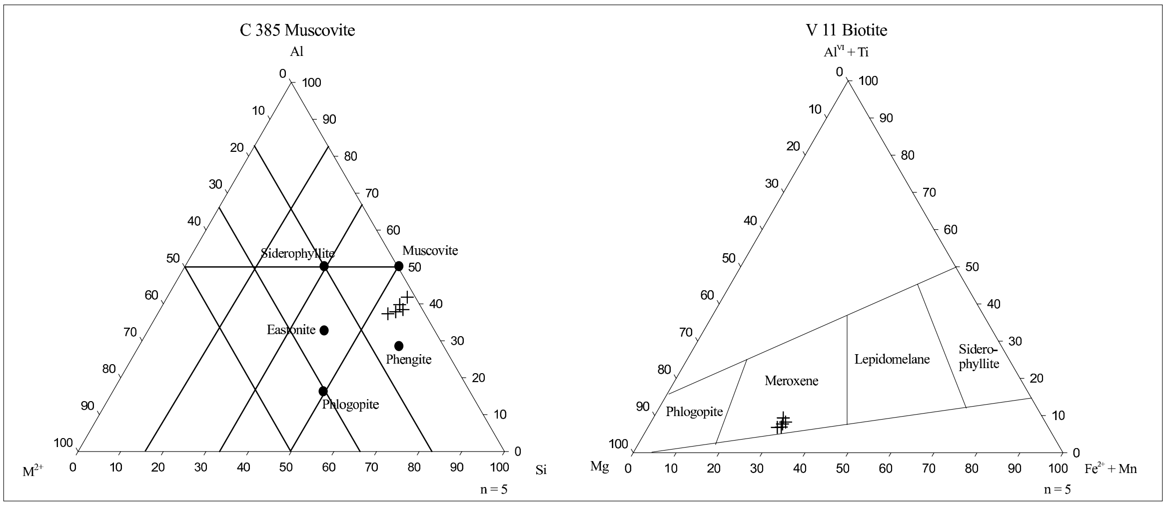

Figure 3.1: Classification of mica of the country rock. a) Muscovite from the Calamita Schists (C 385), surrounding Ginevro, Sassi Neri and Capo Calamita. b) Biotite from the Verrucano formation near the Rio Marina deposit (V 11).

occur in veins. In the Sassi Neri deposit veins of several centimeter thickness appear, filled with quartz at the outer rim and epidote in the center. In the Capo Calamita deposit the fluid infiltration path is shown at the transition between pure limestones and an epidote skarn with characteristic granular magnetite aggregates (Orlandi & Pezzotta, 1996).

3.1.2 Hydrothermal alteration

The intensity of alteration depends on permeability and texture of the host rock. The larger the porosity, the larger the permeability is expected to be (prior to the alteration) and more intense the alteration. Both, the cleavage of the rock and tectonic fault affect the alteration. The conversion of primary mineral assemblages and the formation of new minerals results in the reduction of rock permeability. Porphyric textures show more intense alteration, micritic textures are less intense, because of less permeability.
The alteration of feldspar depends on the temperature, the activity of H_2O and on the oxygen fugacity. At low temperature for example, plagioclase preferrable alters to phyllosilicates like sericite and clay minerals. Probably at higher temperatures epidote appears around plagioclase.

3.2 Composition of silicates

The analyzed silicates, mainly formed as part of the skarn, are Ca- and Fe-rich, partly hydrous silicates as would be expected from the present setting. They are roughly sorted according to their paragenetic position (from older to younger). The analyzed oxides of the six iron ore deposits are described according to their geographic position from south to north and with respect to their distance to the underlying intrusion southeast of the Calamita peninsula (Fig.

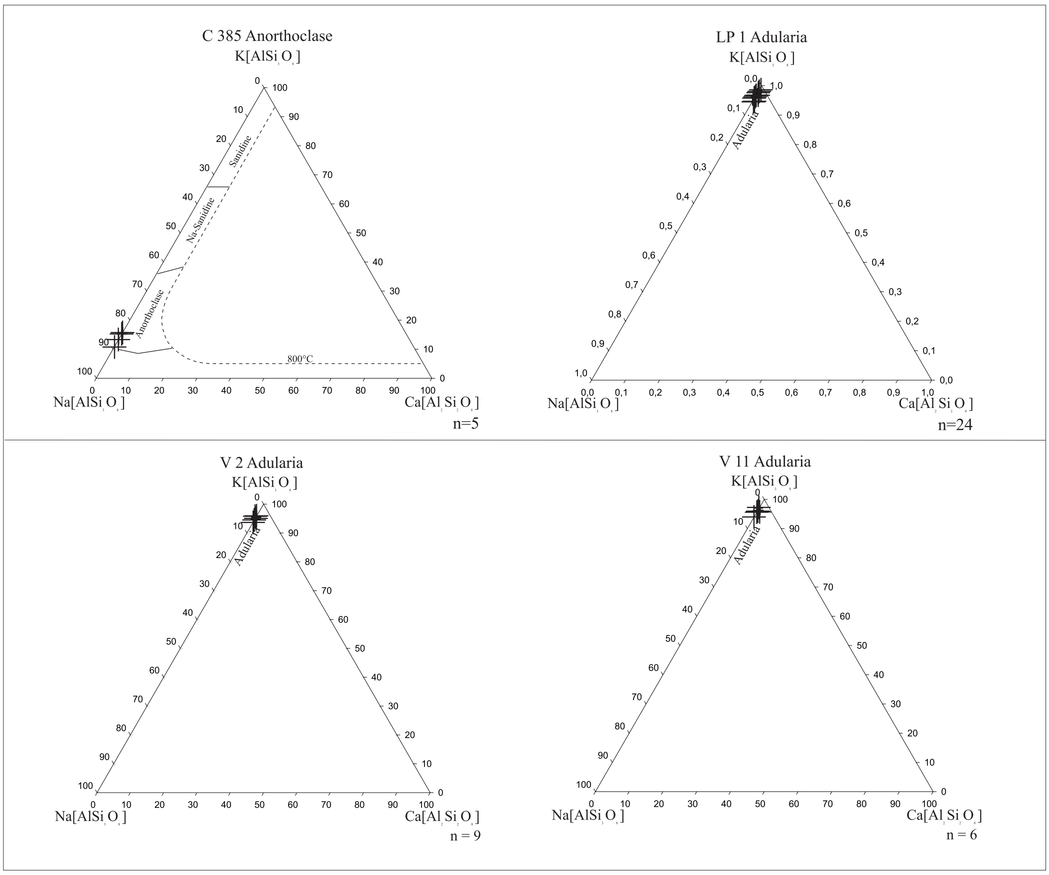

Figure 3.2: Classification of primary feldspar of the Calamita Schists (C 385) and of late adularia in joints of the Calamita Schists (LP 1) and the Rio Marina (V 2, V 11) deposit.

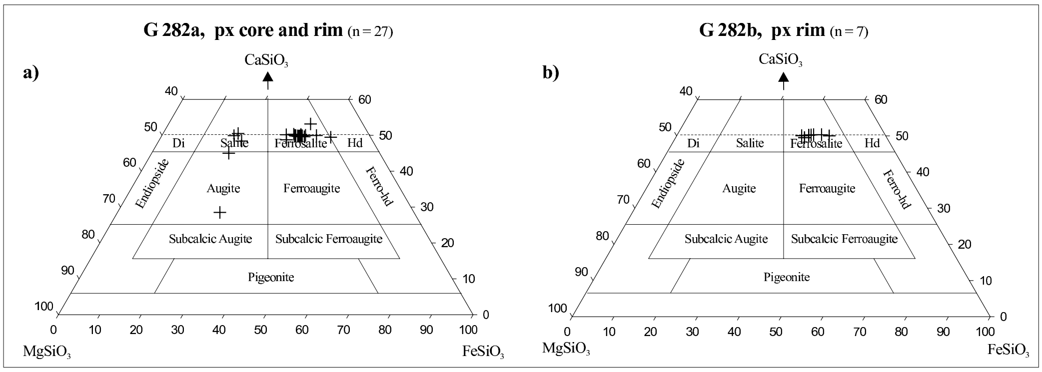

Figure 3.3: Pyroxene classification from the Ginevro deposit showing a) salitic cores and rims of ferrosalitic composition (G 282, n = 34). b) Note the small element changes in the optically zoned pyroxene (G 282b) of the same ferrosalitic composition like the rims in G 282a.

1.2). Pyrometasomatically to hydrothermally formed silicates are feldspar, chlorite, epidote, ilvaite, garnet, amphiboles and allanite. Their chemical variations are described below at the assumption of pressures of ca. 1 kbar (10^8 Pa).
Fig. 3.1 and 3.2 show the composition of mica and feldspar from the crystalline basement (Calamita Schists) and feldspar from young veins from the Calamita Schists and the Rio Marina deposit. The low grade regional metamorphosed Calamita Schists contain feldspar of anorthoclase composition, while adularia occurs in youngest tectonic joints. In the Sassi Neri, Capo Calamita and Rio Marina deposits, euhedral adularia is observed in veinlets all over the deposit.

3.2.1 Pyroxene

Pyroxene ($XY[Si_2O_6]$) shows a wide range of cation substitutions:

$$XY[Si_2O_6] \qquad \begin{array}{l} X = Ca, Na, Li, Mg, Fe^{2+} \\ Y = Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Ti, V, Cr \end{array}$$

A perfect placement of cations on the positions X, Y is given according to Cameron & Papike (1980). The group of monoclinic pyroxenes presented here has a wide range of chemical compositions and can be considered as members of the four component system, on the basis of 6 oxygens (after Morimoto (1988) and Newberry (1987)):

$$CaMgSi_2O_6–CaFeSi_2O_6–Mg_2Si_2O_6–Fe_2Si_2O_6$$

The analyzed pyroxenes vary from salite to ferrosalite and are classified after Poldervaart & Hess (1951) as Ca-rich clinopyroxenes. Diopside and hedenbergite are particulary characteristic of contact metamorphosed calcium-rich sediments. Diopside occurs relatively early in the mineral sequence of increasing metamorphism of siliceous dolomites. All members of the diopside - hedenbergite series occur in skarns (Cameron & Papike, 1980; Einaudi & Burt, 1982).

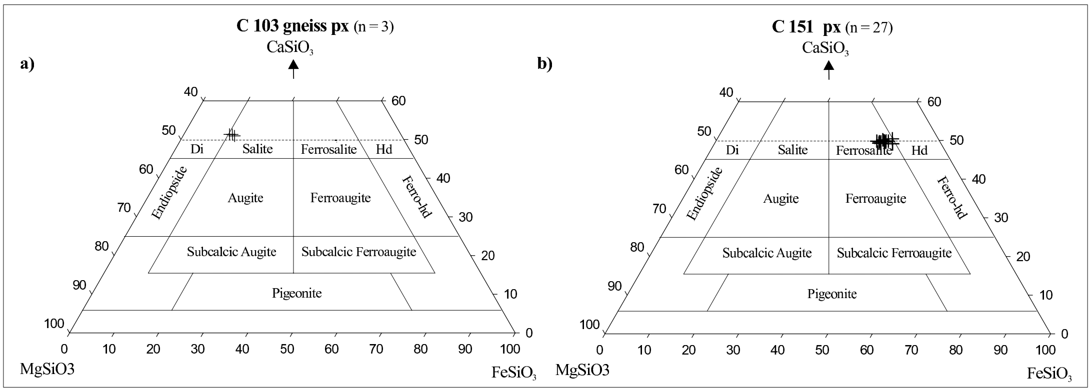

Figure 3.4: Classification of pyroxene: a) Salite from the country rock (Calamita Schists) surrounding the southern deposits (Ginevro, Sassi Neri and Capo Calamita) and b) Ferrosalite from the Capo Calamita deposit. Note that no zoned minerals were found within the deposit (as in Fig. 3.3).

3.2.1.1 Ginevro deposit

In the Ginevro deposit two pyroxene generations can be distinguished: Older cores of salitic composition, surrounded by ferrosalite rims (Fig. 3.3). The zoned pyroxene occurs in small xenomorphic crystals of a few millimeters in diameter. Ferrosalite can be found as rim around older salitic cores or frequently in veins crosscutting the skarn and host rock. Note the small element changes in the optically zoned pyroxene (G 282b, Fig. 3.3) of the same ferrosalitic composition like the rims in G 282a. Probably, the measured section through the pyroxene was not centric, but marginal.

3.2.1.2 Capo Calamita deposit

Salite from the Calamita Schists (crystalline basement, Fig. 3.4a) are distinct from ferrosalite of the Capo Calamita deposit (Fig. 3.4b). The ferrosalite is rarely included in unzoned garnet or occurs partly replaced by amphibole. This replacement of pyroxene to amphibole under absorption of water is described below.
It is characteristic for skarns that pyroxene only shows a small variance in chemical composition, which suggests constant chemical composition of the fluid and fast growth.

3.2.2 Amphibole

The analyzed amphiboles are all classified as Ca-amphiboles with $(Ca + Na)_Y > 1.33$ and $Na_Y < 0.67$ normalized on the basis of Leake et al. (1997). The amphiboles vary (depending on the X-position) from pargasite to tremolite and ferro-actinolite. Silicon ranges from 5.5 up to 8 silicon atoms per formular unit. The general formula of the monoclinic, calcium-rich amphiboles can be expressed as

$$X_{2\text{-}3}Y_5^{VI}Z_8^{IV}O_{22}(OH,F,Cl)_2 \qquad \begin{array}{l} X = Ca, Na, K, Mn \\ Y = Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Ti, Mn, Cr, Zn \\ Z = Si, Al \end{array}$$

Calcic amphiboles frequently show substitution of Si by Al^{IV}, which is compensated by either Al^{VI} for $(Mg, Fe)_Y$ towards tschermakite, or towards edenite depending on the $(Na, K)_X$ placement, or combined towards pargasite. Within the Mg-Fe series tremolite, actinolite and ferro-actinolite are used for the ranges of $XMg = Mg/(Mg + Fe^{2+}) = 1.0 - 0.9,\ 0.9 - 0.5$ and 0.5 - 0.0 respectively. The cation placement is given according to Zimmermann et al. (1997). The structural formulae and the classification of the chemical analyses are made on the basis of 24 oxygens for aqueous amphiboles (attaining best cation placement) after Stout (1972) and Richard & Clarke (1990).

Amphibole can be found in Ginevro, Sassi Neri, Capo Calamita and the Rio Marina deposit. Tremolite and actinolite are essentially metamorphic minerals and characteristic for skarn formation. In thermally metamorphosed impure dolomites, tremolite forms early by reaction between dolomite and quartz. The temperature for the reaction also depends on H_2O and CO_2 concentrations (Zimmermann et al., 1997).

$$\underset{dolomite}{5CaMg(CO_3)_2} + \underset{quartz}{8SiO_2} + H_2O \rightarrow \underset{tremolite}{Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2} + \underset{calcite}{3CaCO_3} + 7CO_2\uparrow$$

3.2.2.1 Ginevro deposit

In Ginevro zoned amphibole occurs (Fig. 3.5, 3.6). The cores are pargasite, while the rim and in many cases the vein amphiboles classify as tremolite (Fig. 3.7). The xenomorphic zoned amphibole rarely enclose pyroxene (Dimanche & Ruiz, 1969). The amphiboles of the Ginevro and Sassi Neri deposits show remarkable amounts of titanium in contrast to the other amphiboles. The pargasite cores of Ginevro contain up to 1.4 wt% Ti, the surrounding rims and vein amphiboles include distinctly less or no titanium. The iron-rich pargasites characteristically occur in metasomatic skarns. The correlation between composition and parageneses of the calcium amphiboles is documented in Fig. 3.8 (Hallimond, 1943) and shows limestones as parent rocks. The tremolite (vein) and the pargasite (core) are restricted to metamorphosed impure dolomitic limestones, iron-rich pargasites are commonly associated with hydroxy- (fluorine-) metasomatism (Holser, 1950). The chemical composition of the Sassi Neri deposit is illustrated in Fig. 3.9, and contains Ti up to 0.32 wt %. The titanium enrichment in these two deposits indicates higher formation temperatures (Raase, 1974) compared to other, titanium free amphiboles. Hastingsite, as described by Dimanche (1970) for the Ginevro deposit (three measurement points, showing more Ca and less Al in comparison to our measurements) can not be confirmed.

3.2.2.2 Capo Calamita deposit

In the Capo Calamita deposit ferro-actinolite and garnet replace one another (Fig. 3.10) in two sizeable skarn bodies (Nuova Zona and Punta della Calamita). Fractures and veins in garnet (occurring mainly in Nuova Zona and Palazzo) are filled by amphibole (ferro-actinolite).

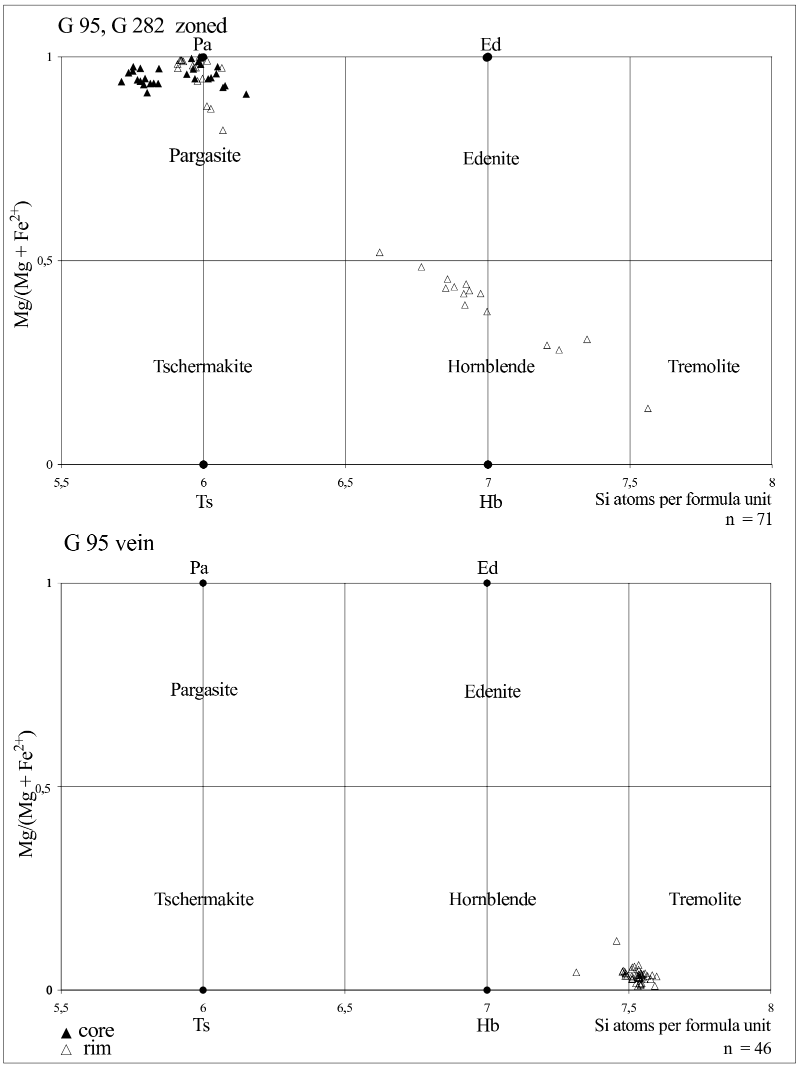

Figure 3.5: Zoned Ca-amphiboles with pargasite cores as well as rims and veins of tremolitic composition from the Ginevro deposit; classification after LEAKE et al. (1997).

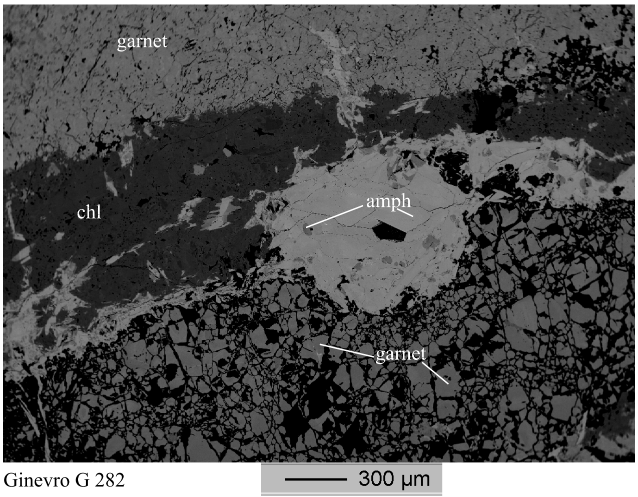

Figure 3.6: Amphibole from the Ginevro deposit besides cataclastic garnet crystals. Note the small pargasitic remnants (dark coloured) surrounded by amphibole of tremolitic composition (light), and chlorite (chl) as product of alteration (back-scattered electron image).

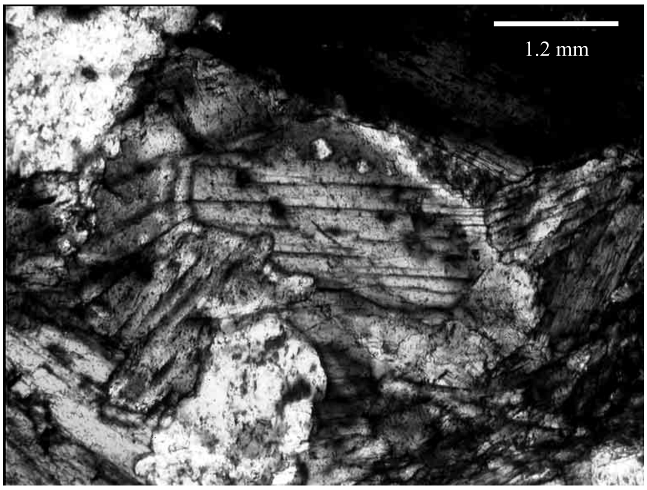

Figure 3.7: Zoned amphibole in veins from the Ginevro deposit. Note the core of pargasitic composition with its distinct cleavage (situated in the center), surrounded by a small, lighter tremolitic rim with imperfect cleavage (transmitted light, G 127).

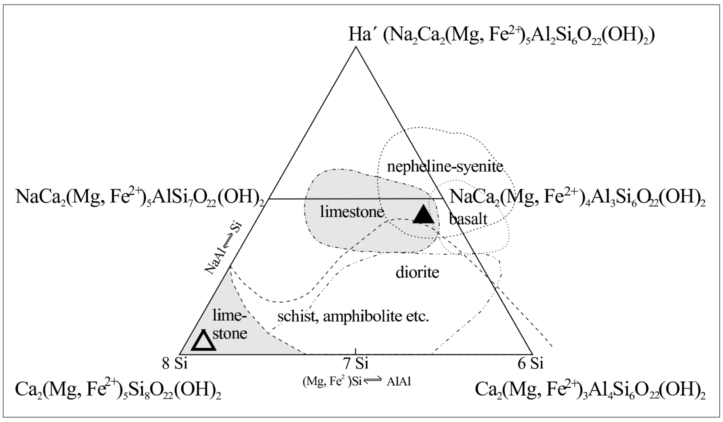

Figure 3.8: Relation between composition and paragenesis of calcium amphiboles after HALLIMOND (1943). Grey: limestone as parent rock. The pargasite ($NaCa_2\ (Mg, Fe^{2+})_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2$) and tremolite composition ($Ca_2(Mg, Fe^{2+})_5Si_8O_{22}\ (OH)_2$) indicates limestones as parent rocks for Ginevro and Sassi Neri. Filled triangle: pargasite cores, open triangle: tremolite rims from the Ginevro and the Sassi Neri deposit.

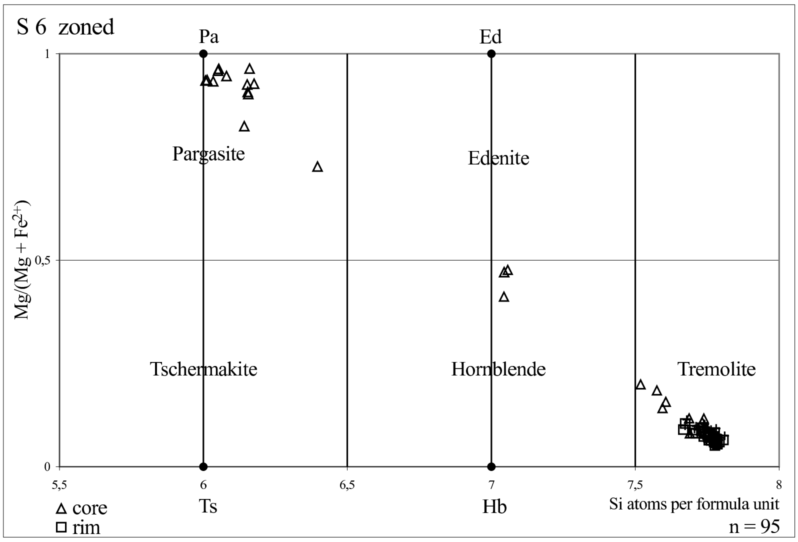

Figure 3.9: Zoned Ca-amphiboles from the Sassi Neri deposit with pargasite cores and rims of tremolitic composition; classification after LEAKE et al. (1997).

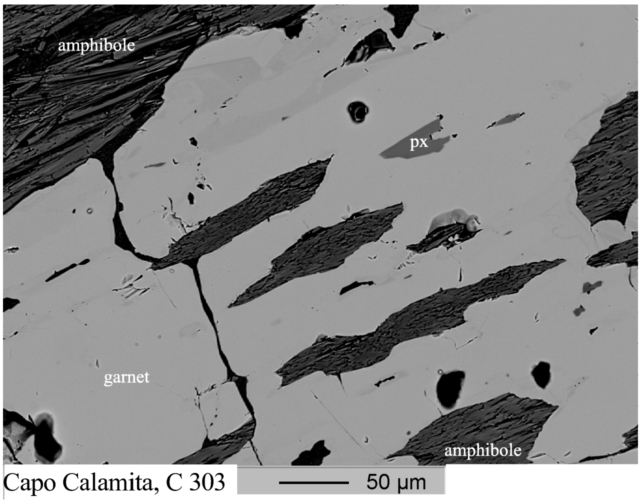

Figure 3.10: Replacement of pyroxene, preferrably along cracks in garnet, to uralite of actinolitic composition from the Capo Calamita deposit (back-scattered electron image, C 303).

Needles of ferro-actinolite, up to ten centimeters long and locally radial, partly dominate the skarn body of Punta della Calamita. The chemical variance of the Capo Calamita amphibole shows 7.3 and 7.9 Si atoms per formula unit (Fig. 3.11). The amphiboles contain no measurable titanium.

Actinolite is a characteristic mineral of the greenschist facies. After BOYD (1959), the P-T stability of ferro-actinolite (at P_{H_2O} = 1kbar and f_{O_2} defined by magnetite-quartz-fayalite buffer) does not exceed 480°C. At f_{O_2} higher than the magnetite-quartz-fayalite buffer, ferro-actinolite is not stable at any temperature. The main occurrence of ferro-actinolite is restricted to metamorphosed iron formations together with calcite and dolomite. Reasons are its narrow temperature range of stability, its restriction to highly reducing environments, and its chemical requirement of high Fe but absence of Na and Al (ROBINSON, 1982). In Capo Calamita pyroxene is altered to a pale green ferro-actinolite (uralite). The secondary fibrous light blue-green uralite (Fig. 3.10) is generated by a residual water-enriched magmatic fluid and reaction thereof with earlier pyroxene (KOSTYUK & SOBOLEV, 1969).

3.2.2.3 Il Porticciolo

South of Rio Marina, at Il Porticciolo, a formerly exploited skarn body was studied. The titanium free amphiboles of tremolitic composition (Fig. 3.12) occur as several centimeter long radial needles, with pyrrhotite and calcite in the interstices (Fig. 3.13). The small range of chemical composition for amphiboles from Capo Calamita and Il Porticciolo is typical for skarns.

3.2.3 Garnet

The chemical composition of garnet ($X_3Y_2[ZO_4]_3$) is tabulated on the basis of 16 cations and 24 oxygens (DONOHUE & ESSENE, 1998) in the Appendix.

A perfect placement of cations on the positions X, Y and Z with 6, 4 and 6 cations is given

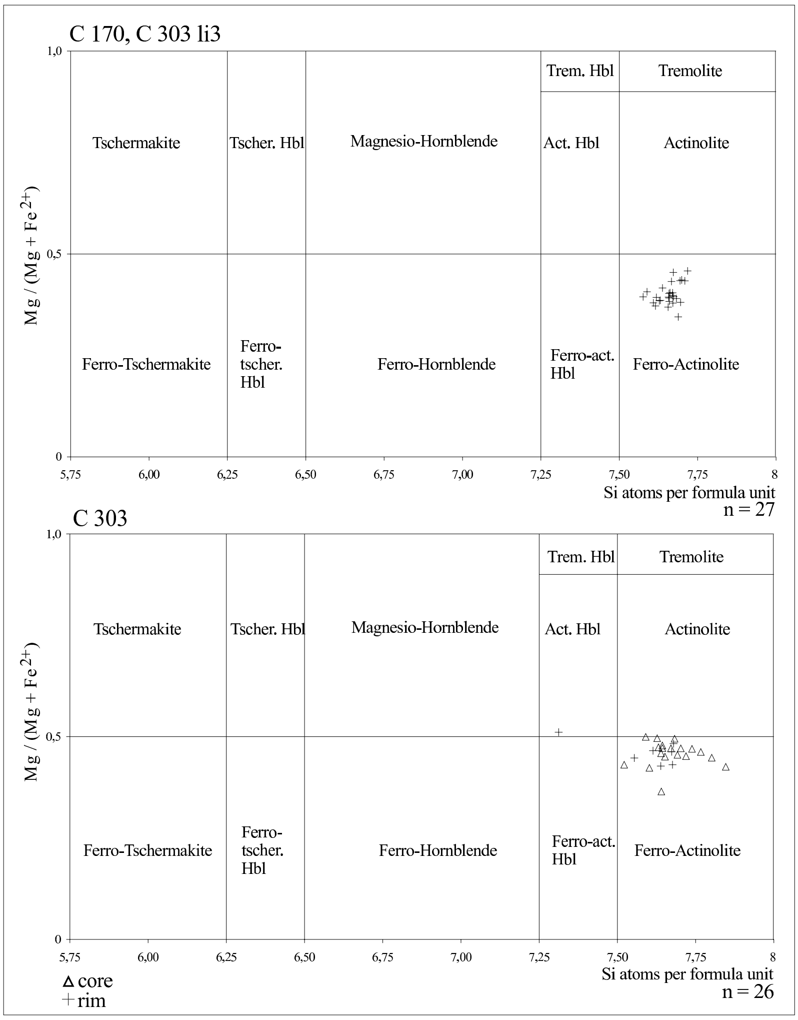

Figure 3.11: Ca-amphiboles from the Capo Calamita deposit; classification after Leake et al. (1997). The optically observed mineral zonation (core and rim) lies below the detection limit or is not based on element zonation.

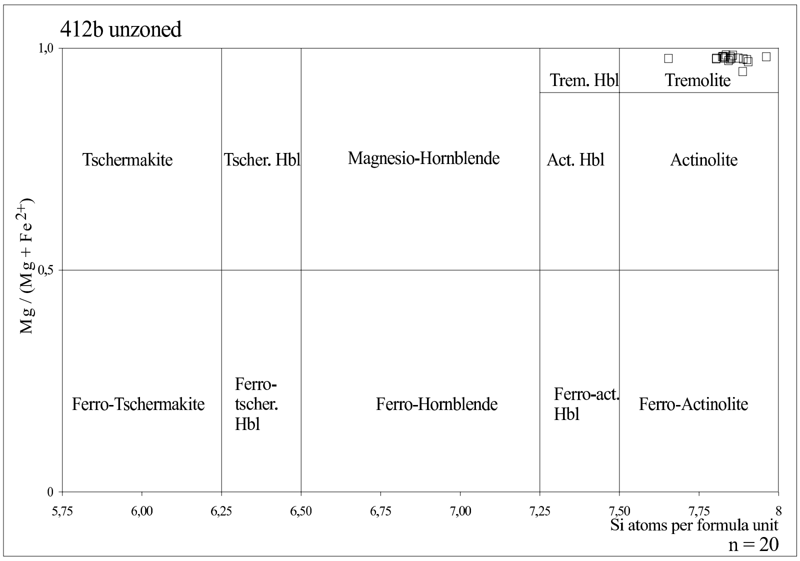

Figure 3.12: Ca-amphiboles of tremolitic composition from the deposit Il Porticciolo, south of the Rio Marina deposit; classification after Leake et al. (1997).

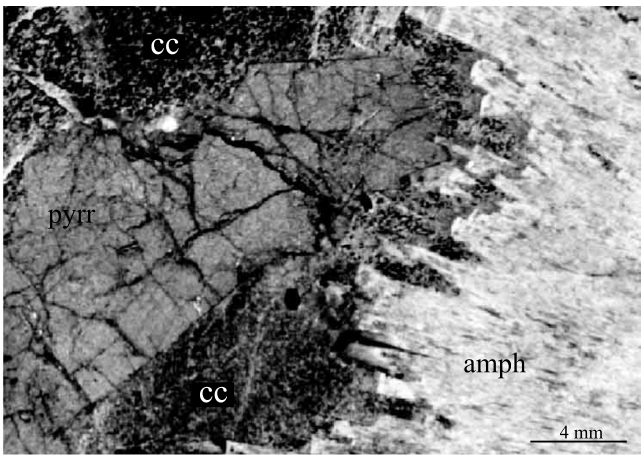

Figure 3.13: Needles of tremolite (amph) with pyrrhotite (pyrr) and calcite (cc) in the interstices from the Il Porticciolo skarn. The pyrrhotite shows brittle deformation (reflected and transmitted light).

according to Kleemann & Reinhardt (1994).

$$X_3Y_2[ZO_4]_3 \quad \begin{array}{l} X = Mg, Fe^{2+}, Mn, Na, Ca, K \\ Y = Al, Fe^{3+}, Ti \\ Z = Si, Fe^{3+}, Al \end{array}$$

The Fe^{3+} content is calculated depending on cation distribution and placement of the X-position (modified after Ryburn et al. (1976)):

1. X-position is filled (X > 6)
   Excess Fe^{2+} is converted into Fe^{3+} (on the Y-position) in order to obtain an ideal placement of X-position. This calculated Fe^{3+} is added to the Si on the tetrahedral Z-position, based on investigations of natural garnets from Schwartz & Burns (1978) and confirmed by Schulze (1991).
   Three cases result:

   a) ($Si + Fe^{3+} < 6$); tetrahedral position (Z) is completed with Al^{IV} up to 6

   b) ($Si + Fe^{3+} = 6$); ideal placement of the tetrahedral position (Z)

   c) ($Si + Fe^{3+} > 6$); excess Fe^{3+} is added up the octahedral position (Y)

2. X-position is ideal (X = 6) or not filled (X < 6)
   No Fe^{3+} calculations are made (otherwise the X-position would subside). The tetrahedral position (Z) is filled with Al^{IV}.
   Schwartz & Burns (1978) demonstrated the preferred emplacement of Fe^{3+} in the tetrahedral position in natural Fe-Ti-garnets (on the basis of crystal chemistry and Mössbauer-spectroscopy). This preferred placement of Fe^{3+} on the tetrahedral position (Z) is regarded in this study.
   The garnet analyses are presented as triangle projections of the end members almandine - pyrope - grossular, classified after Rickwood (1968) and Kohn & Spear (1989) in Fig. 3.14, 3.16 and 3.17.

3.2.3.1 Ginevro deposit

Grossular occurs subordinately and exclusively in the Ginevro deposit (Fig. 3.14). Locally monomineral layers of garnet and epidote alternate, up to several centimeter thickness and parallel to the foliation of the host rock. The unzoned grossular shows XFe around 0.24 and XCa around 0.73 (XMn = 0.3, Fig. 3.14). The xenomorphic crystals of several millimeters thickness are fractured by brittle deformation (Fig. 3.6).
The optically observed multiple zonation of garnet recognized locally, have little (below detection limit) or no chemical variation (Table 3.3). Locally anisotropic garnet, which lost their cubic shape, occur. The reason can be rapid fluctuations in elemental abundance or variations in crystallizing conditions, e.g. emplacement of additional Ca-ions, of Fe^{3+} (or $(OH)^-$) in the lattice. Anisotropic garnet, preferably in grossular, can also be caused by the degree of lattice order of Al^{3+} and Fe^{3+} in octahedral places or Ca^{2+} and Fe^{2+} in dodecahedral places (Allen & Buseck, 1988). Intracrystalline diffusion processes are also an explanation for the anisotropy (Anderson & Buckley, 1973), as well as the occurrence of $(OH)^-$-groups in the crystal lattice (Allen & Buseck, 1988; Milman et al., 2000).

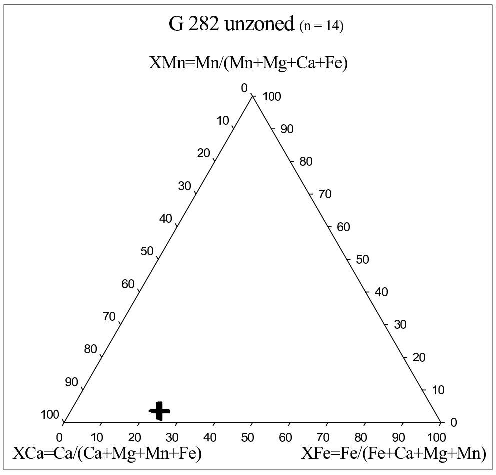

Figure 3.14: Classification of garnet after Rickwood (1968), samples from the Ginevro deposit. The grossular shows an average of XCa about 0.73 and XFe about 0.23, and no variation in composition.

Table 3.3: Mean and maximum values in wt% of garnet from the Capo Calamita and the Ginevro deposit. The multiple zonation (Capo Calamita: C 373, n = 32 and C 303, n = 113) is based on variable oxidation level of Fe^{2+} and the substitution of Fe^{2+} by Al^{3+}. The Fe^{3+} content is calculated after Ryburn et al. (1976). Alm: almandine, and: andradite, gros: grossulare, pyp: pyrope, sps: spressartine.

Garnet	Capo Calamita deposit						Ginevro deposit	
	unzoned (n = 53)		zoned (n = 32)		zoned (n = 113)		unzoned (n = 14)	
	mean	max	mean	max	mean	max	mean	max
SiO_2	35.32	35.94	35.78	36.08	35.63	37.27	38.57	38.85
TiO_2	0.02	0.15	0.02	0.07	0.01	0.10	0.29	0.46
Al_2O_3	0.28	0.88	0.29	1.63	0.73	2.10	15.86	16.27
FeO_{tot}	27.39	28.01	27.32	28.16	26.96	27.90	12.19	12.88
MnO	0.62	0.77	0.42	0.83	0.53	0.92	1.82	1.96
MgO	0.04	0.08	0.04	0.06	0.04	0.17	0.08	0.10
CaO	32.44	33.17	32.61	32.93	32.95	33.58	29.50	30.12
Na_2O	0.01	0.03	0.01	0.05	0.04	0.10	0.01	0.04
K_2O	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.03	0.00	0.00
Total	96.12	97.33	96.49	97.19	96.89	102.17	98.31	99.02
Alm	1.60	3.29	1.66	3.88	1.30	5.15	23.44	24.17
And	93.36	95.71	93.36	95.38	92.33	98.30	0.75	1.21
Gros	3.38	5.92	3.78	7.84	4.78	11.24	71.95	72.56
Pyp	0.18	0.33	0.17	0.27	0.15	0.70	0.28	0.33
Sps	1.46	1.85	0.99	1.95	1.24	2.09	3.55	3.84
Fe_2O_3	29.69	30.01	29.73	30.04	29.71	31.06	0.00	0.00
FeO	0.69	1.46	0.71	1.71	0.57	2.35	12.19	12.88
Total	99.11	100.69	99.61	100.98	100.20	102.08	98.31	99.02

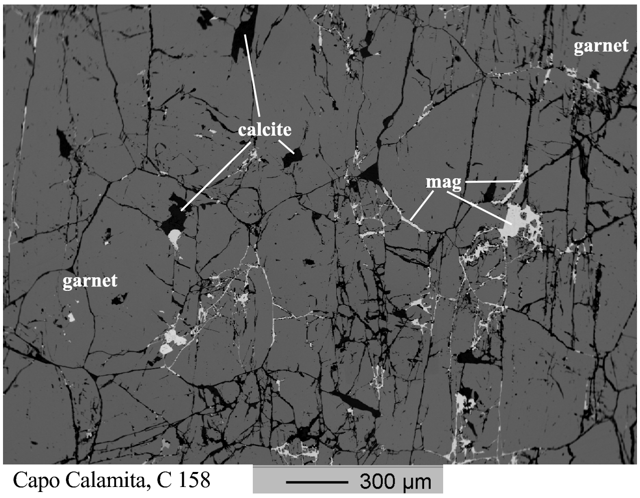

Figure 3.15: Unzoned cataclastic andradite of rock-forming dimension with calcite and magnetite in the interstices, Capo Calamita deposit (back scattered electron image).

Grossular is especially characteristic of both thermally and regionally metamorphosed impure calcareous rocks, but the occurrence as a result of regional metamorphism (of impure limestone) is less common than for contact metamorphism.

3.2.3.2 Capo Calamita deposit

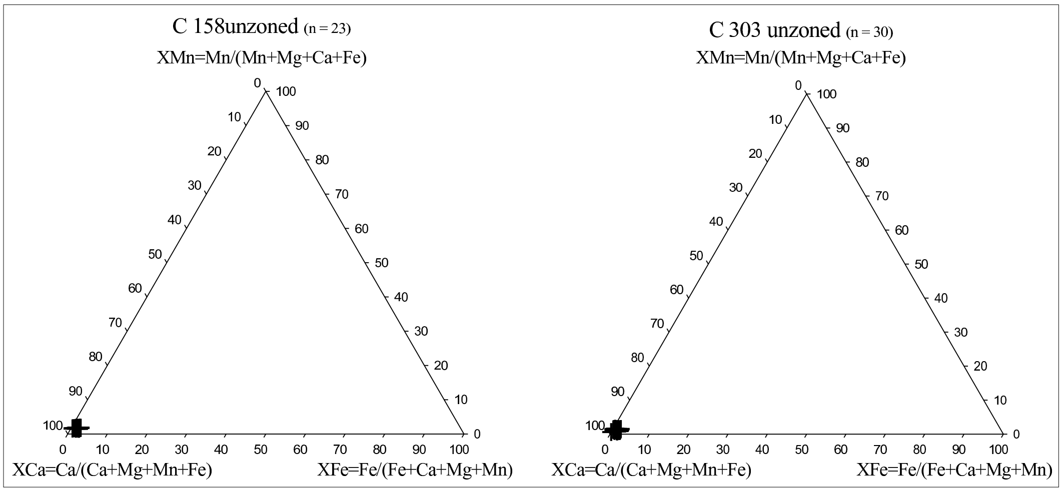

Figure 3.16: Classification after Rickwood (1968) of unzoned garnet from the Capo Calamita deposit. The andradite shows an average of XCa about 0.97 and XFe under 0.03.

In the Capo Calamita deposit unzoned andradite (Fig. 3.15, 3.16) locally dominates the skarn bodies. Subordinately, multiply-zoned andradite (Fig. 3.17) occurs. The cation variations in the chemical composition are small and non-systematic (Table 3.3), which is typical for skarn formation in a limestone host rock. Only irrelevantly more XFe (up to 0.05) and

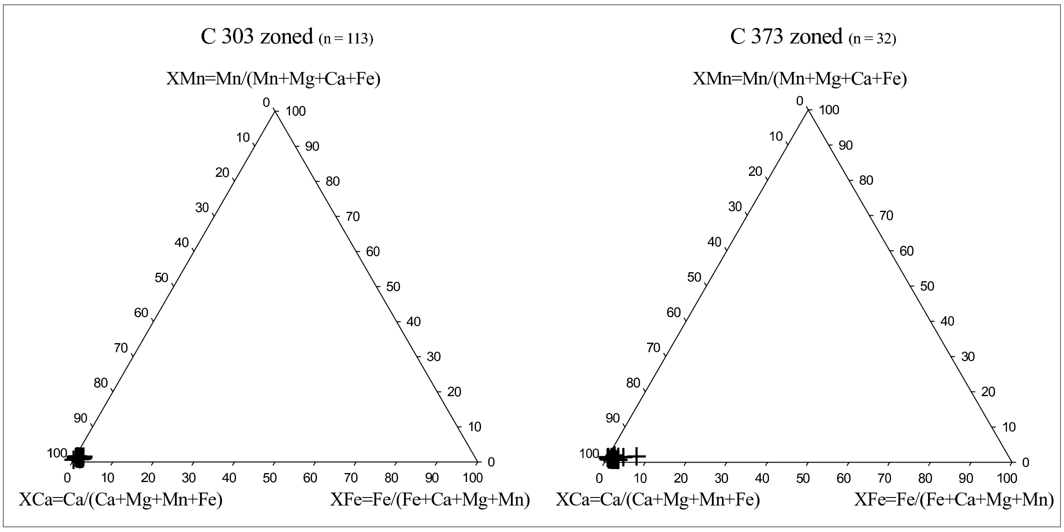

Figure 3.17: Classification after Rickwood (1968) of multiply zoned garnet from the Capo Calamita deposit. The andradite shows an average of XCa about 0.97 and a variance in XFe up to 0.05.

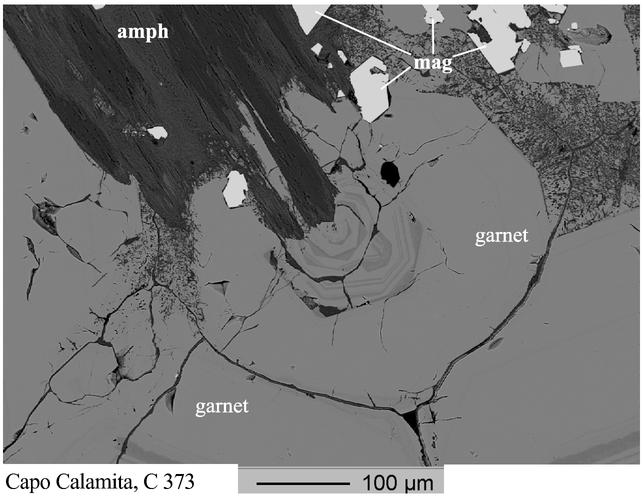

Figure 3.18: Hypidiomorphic, multiply zoned andradite, from the Capo Calamita deposit, which is partly replaced by ferro-actinolite, besides small magnetite crystals (back scattered electron image).

changing Fe and Al^{3+} contents were observed. Impure limestones as host rock and relatively fast formation from a fluid with constant chemical composition causes the characteristic crystallisation of such pure andradite.
Fig. 3.18 shows hypidiomorphic, multiply-zoned andradite, which is partly replaced by ferro-actinolite, besides small magnetite crystals. For this small differences in the zonation of the garnet crystals, the following reasons could apply (Anderson & Buckley, 1973): The chemical composition of the whole rock affects Ca-content of the analyzed garnets. A surplus of Ca expresses the grossular component of garnets (Ca > 1 per formula unit), besides

Ca-hornblende. In the majority of the polished sections analysed in this study, garnet is retrogradely replaced by chlorite. By comparison to garnet, chlorite has a higher Mg-content, which results in decreasing Mg concentration towards the garnet rim.
Andradite typically occurs in contact metamorphosed impure calcareous rocks and skarn deposits. This involves the participation of $Fe_2O_3 \pm SiO_2$:

$$\underset{calcite}{3CaCO_3} + \underset{hematite}{Fe_2O_3} + \underset{quartz}{3SiO_2} \rightarrow \underset{andradite}{Ca_3Fe_2Si_3O_{12}} + 3CO_2\uparrow$$

If FeO is also introduced, hedenbergite forms in addition to andradite and magnetite as the characteristic skarn assemblage. If $SiO_2 : Fe_2O_3 > 3$, wollastonite and andradite may be produced, but the ratio of $SiO_2 : Fe_2O_3$ in the Elbanean skarns did not exceed 3 and wollastonite is not observed. Nevertheless, the frequent retrograde alteration possibly erased former mineral generations. Besides andradite, magnetite of the second generation (Chapter II) precipitated.

$$\underset{hematite}{2Fe_2O_3} + \underset{calcite}{4CaCO_3} + 2Fe^{2+}_{aq} + 5H_4SiO_4 \rightarrow$$

$$\underset{andradite}{Ca_3Fe_2Si_3O_{12}} + \underset{hedenbergite}{CaFe(Si_2O_6)} + \underset{Magnetite}{Fe_3O_4} + 4CO_2\uparrow + 8H_2 + 4H^+$$

3.2.4 Ilvaite

Table 3.4: Chemical composition of ilvaite from Rio Marina (R. M.) and the Capo Calamita (C. C.) deposit, as well as measurements from Beran (1980) and Carrozini (1994) from the Rio Marina skarn (R. M. skarn), n.d. = no data. The proportion of Fe^{2+} to Fe^{3+} is stoichiometrically calculated after Droop (1987) and Strunz (1966).

Ilvaite	C. C. deposit	R. M. deposit	R. M. skarn	
	mean	mean	Carrozzini 1994	Beran 1980
SiO_2	29.76	30.66	29.34	28.90
TiO_2	0.02	0.04	0.00	*n.d*
Al_2O_3	0.19	0.58	0.50	0.40
FeO_{tot}	50.46	49.36	49.70	51.90
MnO	0.92	0.56	1.31	0.60
MgO	0.44	0.71	0.29	0.30
CaO	13.61	13.17	13.97	13.60
Na_2O	0.01	0.03	0.00	*n.d*
K_2O	0.00	0.19	0.00	*n.d*
Total	95.43	95.30	95.11	95.70
H_2O	2.08	2.11	2.20	2.25
Fe_2O_3	18.46	18.68	18.39	19.94
FeO	33.85	32.55	33.11	33.96
Total	99.36	99.28	99.11	99.95

The iron-rich water-bearing silicate ilvaite (lat. Ilva = Elba) with the formula

$$CaFe_2^{2+}Fe^{3+}[OH|O|Si_2O_7]$$

after STRUNZ (1966) is typical of calc-silicate rocks. Ca can be substituted by Mg up to 4.5 % (DIETRICH, 1972a) and by Mn up to 13.5 % (PLIMER & ASHLEY, 1978), and Fe^{3+} (1 %) can be substituted by aluminium and silicon. The proportion of Fe^{2+} to Fe^{3+} is stoichiometrically calculated on the basis of 6 cations and 9 oxygens (after DROOP (1987); STRUNZ (1966)).
The main occurrence of ilvaite is restricted to pyrometamorphism with silicon supply (KRÄUTNER & MEDESAN, 1969), autometasomatism of impure carbonates or to hydrothermal pyroxene or magnetite alteration. Within skarn bodies, ilvaite occurs preferably in the iron-rich horizons, after the formation of amphiboles. Replacement of clinopyroxene by hydrothermal fluids causes ilvaite and later calcite precipitation (VLAD & VASILIU, 1969). The stability of ilvaite depends mainly on the oxygen fugacity (BURT, 1971b; LUCCHETTI, 1989). The crystallization of ilvaite ranges from 90°C (KHETCHIKOV et al., 1968) up to 470 ± 25°C (GUSTAFSON, 1974).

$$\underset{Ca-amphibole}{6Ca_2Fe_5Si_8O_2(OH)_2} + 2H_2O + 4H^+ \rightarrow \underset{ilvaite}{10CaFe_2^{2+}Fe^{3+}(OH|O|Si_2O_7)} + \underset{quartz}{28SiO_2} + 2Ca_{aq}^{2+} + 5H_2$$

This reaction produces quartz, which appears in the parageneses, together with calcite in interstices. The analyzed ilvaite originate from Capo Calamita and Rio Marina deposits (Table 4.6). Ilvaite crystals up to 20 centimeter in length can be locally found in the Punta della Calamita skarn body. Smaller sized crystals of several millimeters also occur in the other skarnified areas of the deposit. In the Rio Marina deposit, skarn minerals are extremely rare, apart from previously unknown ilvaite included in euhedral pyrite crystals. South of the deposit, at the Torre di Rio Marina, skarnified marble with an ilvaite dominated zone of several square meters occur. This nearly pure ilvaite zone (ca. 100 m south of the Torre di Rio Marina) shows orthorhombic ilvaite crystals (CARROZZINI, 1994) as "quenched" metastable phase (CARROZZINI, 1994), because ilvaite shows a monoclinic structure under normal conditions.
Rare xenomorphic ilvaite remnants occur in the Ginevro deposit included in or replaced by magnetite. BARTHOLOMÉ & DIMANCHE (1967) described the following equilibrium for Elbanean deposits:

$$\underset{hedenbergite}{11CaFe(Si_2O_6)} + \underset{magnetite}{5Fe_3O_4} + 1/2H_2O \rightarrow \underset{ilvaite}{8CaFe_3(Si_2O_7)O(OH)} + \underset{andradite}{Ca_3Fe_2(SiO_4)_3} + \underset{quartz}{3SiO_2}$$

For high total pressure, higher water fugacity and lower temperature, the following reaction results in the formation of ilvaite and hematite:

$$\underset{andradite}{2Ca_3Fe_2(SiO_4)_3} + \underset{magnetite}{12Fe_3O_4} + \underset{quartz}{6SiO_2} + 3H_2O \rightarrow \underset{ilvaite}{6CaFe_3(Si_2O_7)O(OH)} + \underset{hematite}{11Fe_2O_3}$$

The paragenesis ilvaite + hematite does not occur - neither in Ginevro nor in the Capo Calamita deposit. But the replacement of ilvaite by magnetite and vice versa appears (see below in Chapter 4, Fig. 4.5). Calcite minerals occur apart from ilvaite, replacing pyroxene (Vlad & Vasiliu, 1969):

$$\underset{hedenbergite}{6CaFeSi_2O_6} + (H_2O + CO_2 + 7/2O_2) \rightarrow$$
$$\underset{ilvaite}{2CaFe_2^{2+}Fe^{3+}[OH|O|Si_2O_7]} + \underset{calcite}{4CaCO_3} + \underset{quartz}{8SiO_2}$$

The chemical composition of ilvaite from the Capo Calamita deposit, the Rio Marina deposit and the Torre di Rio Marina skarn is uniform (Table 4.6).
The dehydration curve of ilvaite coincides with that of ferro-actinolite (Bartholomé & Dimanche, 1967), resulting in the upper limit to the temperature of formation for ilvaite: 430°C at 0.5 kbar, 460°C at 1 kbar (Ernst, 1966). The reaction can be described as:

$$\underset{magnetite}{3Fe_3O_4} + \underset{ferro-actinolithe}{Ca_2Fe_5(Si_8O_{22})(OH)_2} + \underset{hedenbergite}{4CaFe(Si_2O_6)} + 2H_2O \rightarrow$$
$$\underset{ilvaite}{6CaFe_3(Si_2O_7)O(OH)} + \underset{quartz}{4SiO_2}$$

3.2.5 Epidote

Table 3.5: Mean values of epidote from the Capo Calamita (C 103, n = 8) and the Ginevro deposit (G 282; n = 2). Note the small chemical differences between the deposits.

Epidote	**Capo Calamita** mean	max	**Ginevro** mean	max
SiO_2	36.40	36.86	37.92	38.04
TiO_2	0.05	0.20	0.05	0.05
Al_2O_3	22.76	25.73	23.22	23.59
FeO_{tot}	10.93	12.83	10.36	10.51
MnO	0.25	0.93	0.06	0.08
MgO	0.07	0.14	0.01	0.02
CaO	22.93	23.46	22.84	22.85
Na_2O	0.01	0.03	0.12	0.23
K_2O	0.00	0.02	0.00	0.00
Total	93.42	94.13	94.60	94.61
H_2O	1.81	1.83	1.83	1.83
Fe_2O_3	9.55	10.71	10.87	10.92
FeO	2.34	4.79	0.57	0.68
Total	96.18		96.40	

Epidote is a typical product of contact metamorphism. The composition of the epidote group can be expressed by the formula:

$$Ca_2Al_2O(Fe^{3+}, Al)OH[Si_2O_7][SiO_4].$$

Fe^{3+} content is calculated depending on the change in the cation distribution on the basis of 12.5 oxygens (modified after Ryburn et al. (1976)).

In Ginevro epidote is associated with clinopyroxene, Ca-amphibole, garnet and chlorite. In Sassi Neri and Ginevro, unzoned epidote is found along bleached zones with quartz-bearing margins and epidote in the center. Epidote, a common mineral in skarns occurs in a wide variety, analysed exemplarily for the two locations east of Capo Calamita and in the Ginevro deposit (Table 3.5). Note the differences in Ca-, Mg-, Al- and Ti-content of epidote between the locations. Epidote of the Ginevro deposit or skarn is characterized by higher Si, Mg and K content. Epidote from Calamita Schists, east of the Capo Calamita deposit, shows higher contents of Al and Ca (Table 3.5).

3.2.6 Allanite

Table 3.6: Results from the chemical composition of allanite in wt% from the Ginevro deposit (G 282, n = 5).

Allanite	**Ginevro deposit**				
	m.p.1	m.p.2	m.p.3	m.p.22	m.p.23
SiO_2	28.18	28.51	29.18	29.18	28.23
TiO_2	0.71	0.60	0.63	0.64	0.67
Al_2O_3	16.32	16.92	16.41	16.31	16.20
Cr_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO_{tot}	12.48	10.55	9.79	10.69	10.13
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.54	0.69	0.64	0.74	0.67
CaO	12.10	13.06	12.76	12.87	12.66
Na_2O	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
K_2O	0.42	0.00	0.00	0.00	0.01
ClO_2	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
La_2O_3	7.29	7.05	7.20	7.40	7.29
Ce_2O_3	12.35	12.54	12.31	12.36	12.16
Nd_2O_3	9.32	9.02	9.40	9.03	9.31
Sm_2O_3	0.70	0.60	0.76	0.61	0.61
Eu_2O_3	0.12	0.10	0.16	0.11	0.13
Gd_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.57	99.68	99.25	99.94	98.08

Previously unknown was the occurrence of small crystals of monoclinic-prismatic allanite, which is rare but widely scattered in the skarn from the Ginevro deposit. Allanite is a characteristic accessory mineral in many granodiorites, in limestone skarns and pegmatites. The structure of allanite is essentially the same as that of other members of the epidote group. The chemical composition of allanite from the Ginevro deposit is presented in Table 3.6.

3.3 Results from chemical composition of silicates

- Different types of deposits are distinguished, according to the chemical composition: in Ginevro and Sassi Neri, amphibole dominated lenses with minor pyroxene and garnet occur. In the Capo Calamita and the Rio Marina deposits extensive skarn bodies appear. A skarn slice in the Zuccale Detachment Fault is exposed in the Terra Nera deposit. In the deposit of Rio Albano, no skarn is found.

- The analyzed silicates, mainly formed as part of the skarn are expectedly Ca- and Fe-rich and hydroxyl-bearing silicates. Thus, a Fe- and Ca-rich composition is estimated for the fluid influx. The metasomatic minerals did not grow under isochemical conditions, as is to be expected for skarn formation processes. The different silicates are mostly uniform for all analyzed skarn bodies, contrary to the expectations and indicating a constant, fluid dominated formation system.

- Two generations of pyroxenes are variably enriched in Fe and no hedenbergite occurs, but it has been mentioned in the literature (Dimanche & Ruiz, 1969). The salite-cores from Ginevro have a similar composition as pyroxene in the surrounding Calamita Schists. Ferrosalite from Ginevro overgrew pyroxene of salitic composition. The analyzed ferrosalite shows minor variance in chemical composition with $FeSiO_3$ below 90%, which is characteristic for skarns and suggests constant chemical composition of the fluid and fast growth.

- In the Capo Calamita deposit only pyroxene of ferrosalitic composition can be found, which is altered to amphibole (uralite) and garnet, presumably by water-rich fluids (Kostyuk & Sobolev, 1969). The temperature of uralite (actinolite) formation from the Capo Calamita deposit did not exceed 480°C (at P_{H_2O} = 1kbar, after Boyd (1959)). The main occurrence of ferro-actinolite, a characteristic mineral of the greenschist facies, is restricted to metamorphosed iron formations together with calcite and dolomite (Robinson, 1982).

- The pargasite cores of Ginevro and Sassi Neri show remarkable amounts of titanium, which are characteristic for metasomatic skarns and may indicate higher pyrometasomatic formation temperatures than those for the other Elbanean deposits (Raase, 1974).

- Tremolite (Ginevro, Sassi Neri and Il Porticciolo) and pargasite (Ginevro, Sassi Neri) are restricted to metamorphosed impure dolomitic limestone (Hallimond, 1943), iron-rich pargasites are commonly associated with hydroxy- (fluorine-) metasomatism (Holser, 1950). The skarns formed from impure limestone have the following mineral sequence:

$$pyroxene \rightarrow garnet \rightarrow amphibole \rightarrow ilvaite \rightarrow epidote \rightarrow adularia$$

- There are only small differences in the chemical composition of the two different garnets: In the Capo Calamita deposit "pure" andradite (containing $X_{Ca} > 93$ wt%) occurs, while in the Ginevro deposit grossular (containing $X_{Fe} = 72$ wt% and $X_{Ca} = 23$ wt%) can be found. The optically observed multiple zonation of garnet recognized locally, has little (below detection limit) or no chemical variation.

- If $SiO_2 : Fe_2O_3 > 3$, wollastonite and andradite may be produced, but the ratio of $SiO_2 : Fe_2O_3$ in the Elbanean skarns did not exceed 3 and wollastonite is not observed (EINAUDI et al., 1981; HARRIS & EINAUDI, 1982).
- The chemical composition of ilvaite is uniform in the deposits of Capo Calamita, Rio Marina, and the Torre di Rio Marina. The dehydration curve of ilvaite coincides with that of ferro-actinolite (BARTHOLOMÉ & DIMANCHE, 1967), resulting in the upper limit to the temperature of formation for ilvaite: 430°C at 0.5 kbar, 460°C at 1 kbar (ERNST, 1966).
- Previously unknown allanite crystals were described, a typical accessory component in granodiorites, limestone skarns and pegmatites. The occurrence of adularia in all deposits indicates late-stage formation from a potassium rich fluid in veins, syngenetic with pyrite.

3.4 Composition of oxides

Results of the chemical composition of Elbanean iron oxides are presented in order to clarify the interrelations between the ore generations within each deposit and the comparison of the N-S trending deposits. The analyses, especially of the zoned minerals may help to reconstruct different precipitation and replacement phases.

Magnetite

Spinel group : $A_8^{[4]} B_{16}^{[6]} O_{32}$

normal spinel: $R_8^{2+} R_{16}^{3+} O_{32}$ $\qquad R^{2+} = Fe, Mg, Mn, Zn, Ni, Cu$

inverse spinel: $R_8^{3+} (R_8^{2+} R_8^{3+})_{16} O_{32}$ $\qquad R^{3+} = Fe, Cr, Co, Al, V, Ge, (Fe + Ti)$

Magnetite Fe_3O_4, where 2/3 of all Fe^{2+} ions are substituted by R^{3+}, is the most resistant iron oxide (HOLLEMAN & WIBERG, 1995). Because of its atomic radius, the ion radius and the ligand stabilization field energy, cobalt behaves similar to chromium in the spinel lattice. Hence, low spin Co^{3+} prefers, due to its charge and stabilization energy, the octahedral position (substituting for Fe^{3+}; HOLLEMAN & WIBERG (1995)).
The determination of the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio and the correction of iron positioning in spinel ($X^{II}Y_2^{III}O_4$): The proportion of Fe^{2+} to Fe^{3+} is calculated stoichiometrically according to the cation-correction-method on the basis of three cations and four oxygens (DROOP, 1987). This assumes a perfect placement of cations on the positions X and Y as a function of their cation change, ligand field stabilization energy and weight.

Hematite

Trigonal Fe_2O_3 contains almost pure Fe^{3+}, rarely small amounts of trace elements as Al, Ti or Si occur. The placement of cations on each position is completely listed in the Appendix.

The discrimination of the oxide generations by their chemical composition is documented in Table 3.7 (for detailed analyses, see the Appendix). The oxides can be subdivided into several generations, as described in Chapter 2 (parageneses), and deduced from the textural

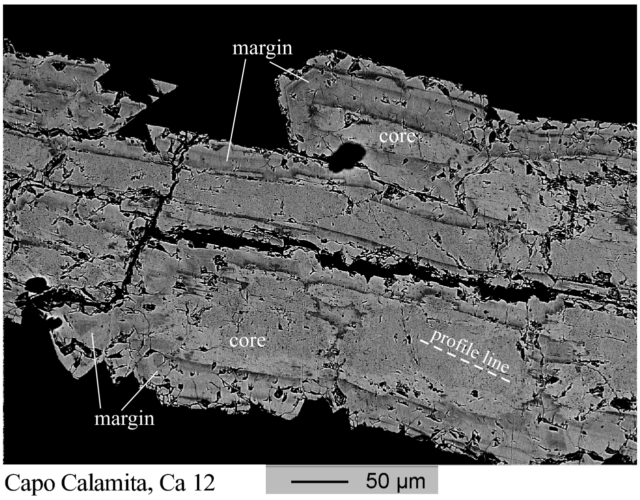

Figure 3.19: Needles of mushketovite surrounded by subtly zoned younger magnetite from the Capo Calamita deposit (back scattered electron image). The element variations of the marked profile line is presented in Fig. 3.20.

results described below. The northern deposits are dominated by hematite, whereas the deposits of Ginevro, Sassi Neri and Capo Calamita are dominated by magnetite.

3.4.1 Miniera del Ginevro

Strong variations in light element contents (silicon, aluminum, calcium and magnesium) are typical for the Ginevro magnetites, in which the TiO_2 contents are high: The older magnetite (mag I) shows enrichment in SiO_2 up to 5.2 wt% and in Al_2O_3 of max. 2 wt%. The concentration of trace elements decreases from core to rim (Table 3.7). Both, core and rim show relatively high TiO_2 contents (up to 0.6 wt%). The younger, light magnetite (mag II) shows no remarkable enrichments except for MgO (Table 3.7).

3.4.2 Miniera Sassi Neri

The setting of the Sassi Neri deposit is identical with that of the Ginevro deposit. Only the aluminum content shows remarkable variations and increasing proportions: The euhedral, older magnetite generation (mag I) can be distinguished from a second, younger generation (mag II). The MgO content of magnetite I (overgrown by amphibole) is relatively high compared to other magnetites with values up to 0.4 wt% (mean 0.1 wt%). Both generations show high Al_2O_3 contents, the older generation up to 2.2 wt% (mean 0.85 wt%). The younger magnetite (mag II) reveals Al_2O_3 contents up to 3.1 wt% (mean 1.1 wt%) and slightly increasing SiO_2 contents (Table3.7).

3.4.3 Miniera di Capo Calamita

The variation of the ore mineralizations is conspicuous. Characteristic is the occurrence of mushketovite (Fig. 3.19, 3.20). Cobalt-bearing magnetites are also described here for the first time.

Table 3.7: Mean element oxide concentrations of Elbanean iron oxides from the oldest (I) to the youngest (III) generation, in wt%.

Magnetite	**Ginevro**			**Sassi Neri**		**Capo Calamita**			**Terra Nera**		
	I (core)	I (margin)	II	I	II	I	II	III	I (core)	I (margin)	II
CaO	0.26	0.06	0.01	0.03	0.02	0.11	0.35	0.08	0.13	0.06	0.03
MgO	0.09	0.03	0.61	0.11	0.05	0.07	0.23	0.01	0.27	0.16	0.24
FeO_{tot}	89.62	91.16	92.23	91.30	91.48	91.68	90.53	91.54	91.87	91.84	91.82
MnO	0.03	0.02	0.02	0.07	0.01	0.04	0.07	0.05	0.04	0.04	0.01
Cr_2O_3	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Al_2O_3	0.81	0.46	0.05	0.85	1.05	0.07	0.14	0.05	0.06	0.04	0.01
TiO_2	0.12	0.07	0.01	0.06	0.06	0.00	0.01	0.01	0.05	0.09	0.14
SiO_2	1.53	0.81	0.01	0.12	0.23	1.10	1.64	1.20	2.01	0.56	0.30
Fe_2O_3	65.85	67.14	69.13	67.38	62.31	67.75	67.14	67.52	67.87	68.13	68.27
FeO	30.37	30.75	30.02	30.67	35.41	30.72	30.12	30.79	30.87	30.52	30.38
Total	99.06	99.34	99.86	99.30	99.64	99.86	99.70	99.71	101.23	99.61	99.39

..continued	**R. Marina**	**R. Albano**
	I	I
CaO	0.05	0.03
MgO	0.11	0.02
FeO_{tot}	92.75	92.72
MnO	0.03	0.01
Cr_2O_3	0.00	0.00
Al_2O_3	0.05	0.01
TiO_2	0.05	0.01
SiO_2	0.22	0.07
Fe_2O_3	68.83	68.73
FeO	30.81	30.88
Total	100.15	99.75

Hematite	**C. Calamita**		**Terra Nera**				**R. Marina**		**R. Albano**	
	I	II	I	II (core)	II (margin)	III	I	II	I	II
CaO	0.05	0.07	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	0.00
MgO	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.08	0.01	0.01	0.01
Fe_2O_3	99.15	98.61	98.11	96.43	97.03	97.56	99.10	98.92	99.37	99.66
MnO	0.02	0.01	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Cr_2O_3	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Al_2O_3	0.07	0.33	0.05	0.11	0.08	0.18	0.14	0.59	0.01	0.29
TiO_2	0.03	0.00	0.04	0.01	0.04	0.17	0.02	0.00	0.00	0.01
SiO_2	0.46	0.55	0.03	0.01	0.08	0.04	0.14	0.11	0.02	0.08
Total	99.78	99.60	98.26	96.56	97.27	97.98	99.51	99.65	99.45	100.07

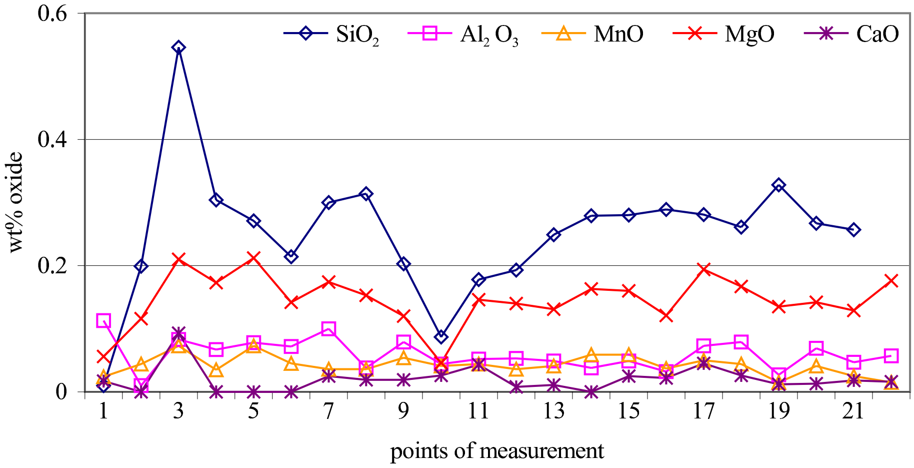

Figure 3.20: Element variations of mushketovite from the Capo Calamita deposit (mag I, core; step-width: 4μm; Ca 12b). For the position of the profile line see Fig. 3.19. There is only little enrichment of Si and Al in pure magnetite. The other elements are below the detection limit.

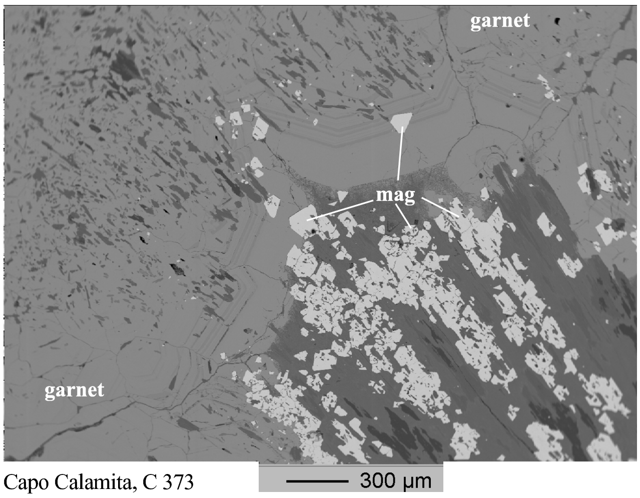

Figure 3.21: Euhedral magnetite crystals are included in multiply zoned andradite or enriched in the foliation of the skarnified host rock, Capo Calamita deposit (back scattered electron image).

Table 3.8: Oxide concentration of magnetite subgenerations from the Capo Calamita deposit. Presented are mean and maximum values in wt %, n.d. = no data.

	Capo Calamita deposit					
Magnetite I	mushke (n = 25)		euhedral (n = 56)		mag I tot. (n = 81)	
	mean	max	mean	max	mean	max
NiO	*n.d.*	*n.d.*	0.00	0.06	0.00	0.06
CuO	*n.d.*	*n.d.*	0.02	0.11	0.02	0.11
ZnO	*n.d.*	*n.d.*	0.00	0.08	0.00	0.08
CaO	0.02	0.09	0.16	0.69	0.11	0.69
MgO	0.13	0.21	0.04	0.23	0.07	0.23
$\mathbf{FeO_{tot}}$	92.34	93.24	91.39	93.67	91.68	93.67
MnO	0.04	0.07	0.05	0.10	0.04	0.10
$\mathbf{Cr_2O_3}$	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	0.04
$\mathbf{Al_2O_3}$	0.06	0.11	0.08	0.53	0.07	0.53
$\mathbf{TiO_2}$	0.00	0.02	0.10	0.03	0.00	0.03
$\mathbf{SiO_2}$	0.23	0.55	1.49	3.49	1.10	3.49
CoO	0.01	0.14	0.00	0.02	0.00	0.14
$\mathbf{Fe_2O_3}$	68.51	69.09	67.41	68.96	67.75	68.83
FeO	30.69	31.07	30.73	31.62	30.72	31.73
Total	99.69		100.06		99.86	

	Capo Calamita deposit					
Magnetite II	rim around Co-core (n = 7)		without Co-core (n = 173)		mag II tot. (n = 180)	
	mean	max	mean	max	mean	max
NiO	*n.d.*	*n.d.*	0.01	0.04	0.01	0.04
CuO	*n.d.*	*n.d.*	0.01	0.07	0.01	0.07
ZnO	*n.d.*	*n.d.*	0.02	0.09	0.02	0.09
CaO	0.37	0.58	0.35	2.79	0.35	2.79
MgO	0.21	0.28	0.24	1.05	0.23	1.05
$\mathbf{FeO_{tot}}$	89.95	91.12	90.55	93.12	90.53	93.12
MnO	0.06	0.08	0.07	0.18	0.07	0.18
$\mathbf{Cr_2O_3}$	0.01	0.02	0.01	0.05	0.01	0.05
$\mathbf{Al_2O_3}$	0.40	0.61	0.13	0.61	0.14	0.61
$\mathbf{TiO_2}$	0.01	0.02	0.10	0.06	0.01	0.06
$\mathbf{SiO_2}$	2.04	2.48	1.63	4.93	1.64	4.93
CoO	0.10	0.16	0.00	0.40	0.00	0.16
$\mathbf{Fe_2O_3}$	66.32	67.17	67.17	70.76	67.14	71.01
FeO	30.28	30.68	30.10	30.45	30.12	30.68
Total	99.79		99.81		99.70	

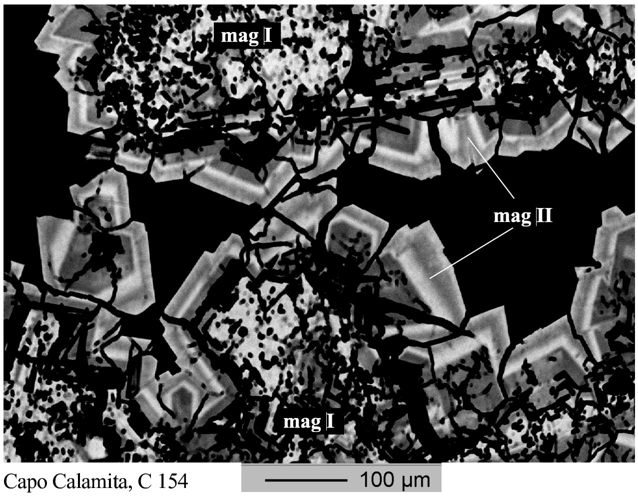

Figure 3.22: Zoned magnetite margins (mag II) from the Capo Calamita deposit. Dark zones are enriched in Si, Al, Mg and Ca (compared with light zones); back scattered electron image.

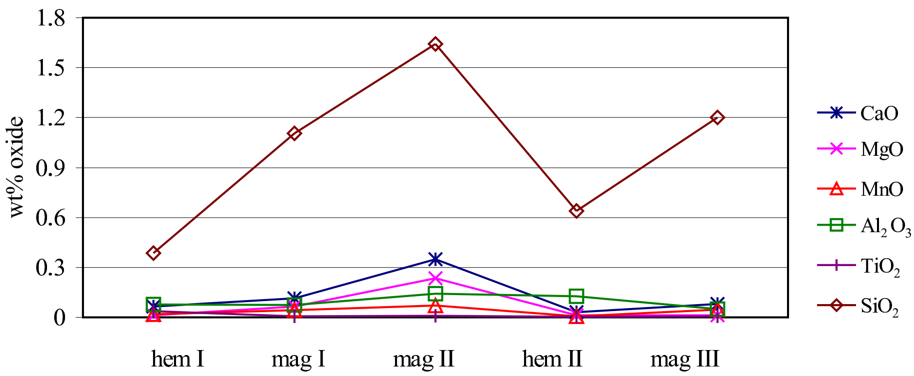

Figure 3.23: Element distribution of the Capo Calamita iron oxides in their mineral forming sequence versus the element content (mean values).

Table 3.9: Oxide concentration of magnetite subgenerations from the Terra Nera deposit. Presented are mean and maximum values in wt%.

	Terra Nera deposit					
Magnetite	mag I core (n = 3)		mag I rim (n = 19)		mag II (n = 16)	
	mean	max	mean	max	mean	max
CaO	0.13	0.22	0.06	0.21	0.03	0.05
MgO	0.27	0.42	0.16	0.32	0.24	0.37
FeO_{tot}	91.87	93.94	91.84	94.59	91.82	92.50
MnO	0.04	0.09	0.04	0.08	0.01	0.03
Cr_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al_2O_3	0.06	0.17	0.04	0.16	0.01	0.02
TiO_2	0.05	0.25	0.09	0.34	0.14	0.24
SiO_2	2.01	2.98	0.56	1.25	0.30	0.38
Fe_2O_3	67.87	69.35	68.13	70.26	68.27	68.95
FeO	30.80	31.54	30.53	31.37	30.38	30.45
Total	101.23		99.61		99.39	

The deposit shows the clearest distinction of paragenetic stages. Three generations of magnetite and two of hematite can be distinguished. Lamellar hematite (hem I) is gradually replaced by magnetite in an unoriented mode of formation (Chapter 2, mushketovitization, Fig. 3.19). The generated mushketovite (mag I, Fig. 3.20) has constant amounts of cobalt (up to 0.14 wt%) and minor SiO_2 contents (Table 3.8) in Vallone Basso. The euhedral magnetite generation (mag I euhedr., Fig. 3.21) contains no cobalt and shows SiO_2 contents of up to 3.5 wt%. Younger magnetite margins (mag II, Fig. 3.22) surrounding magnetite I have high SiO_2 contents up to 4.9 wt% and a subtle variance in CaO and MgO. The margins overgrowing the cobalt-bearing mushketovite (Vallone Basso) contain also CoO of max. 0.2 wt% (Table 3.8). Magnetite III is enriched in SiO_2. Other elements are not significant or below detection limits (Table 3.7). Lamellar hematite (hem I) of Capo Calamita contains high amounts of SiO_2, younger hematite (hem II) is enriched in SiO_2 and Al_2O_3 (Table 3.7, Fig. 3.23).
Cobalt occurs without exception in mushketovite and the rim around Co-bearing mushketovite (because of nucleation). Around euhedral, Co free magnetite no cobalt-bearing rims can be found.

3.4.4 Miniera Laghetto di Terra Nera

Specularite shows relatively high TiO_2 content by comparison to other examined deposits: Hematite occurs frequently, whereas magnetite is of minor importance. The zonation of magnetite (mag I) is based on variations in silicon and carbon. Cores of magnetite I can be distinguished by high SiO_2 concentration up to 3.0 wt% and MgO contents of max. 0.4 wt% (Table 3.9). The magnetite margin (mag I, margin) contains minor amounts of trace elements. Magnetite of the second generation (mag II) shows a relatively high TiO_2 concentration (max. 0.2 wt%) and minor SiO_2 content (Table 3.9, Fig. 3.24). Unzoned hematite

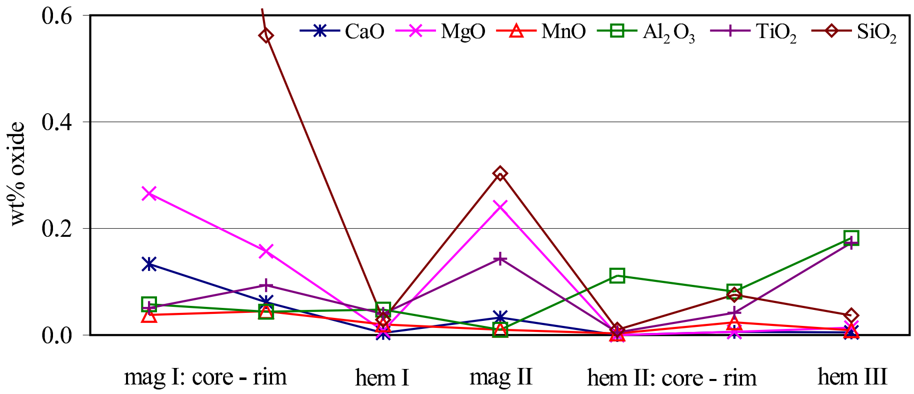

Figure 3.24: Oxide concentration of the Terra Nera iron oxides in their mineral forming sequence. The high value of SiO_2 of the magnetite I cores (mean 2.0 wt%) are listed in Table 3.9.

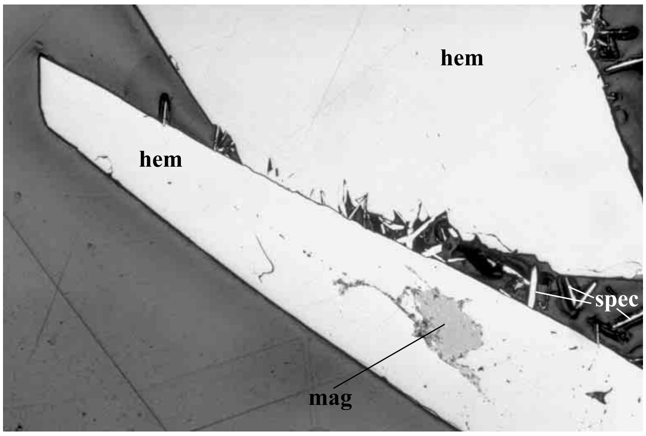

Figure 3.25: Hematite pseudomorph with relict magnetite besides lamellar specularite from the Terra Nera deposit (ES 42, long side 550 μm).

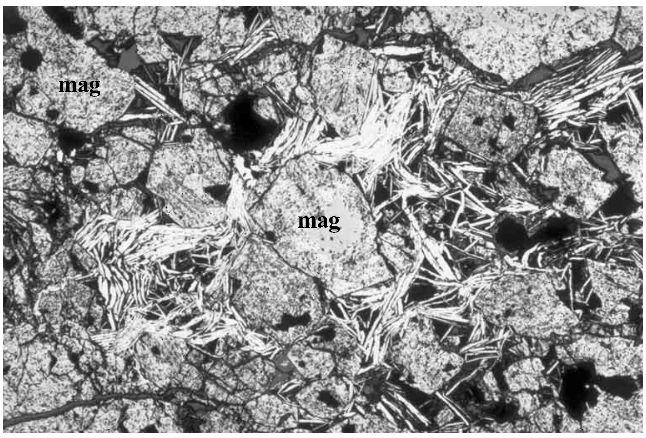

Figure 3.26: Partly ductile deformed as well as broken lamellar specularite between magnetite crystals from the Terra Nera deposit (long side 1100 μm).

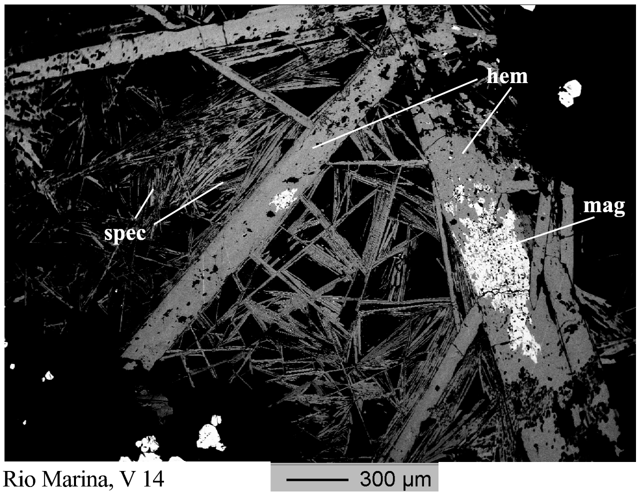

Figure 3.27: Remnants of magnetite in hematite besides lamellar specularite from the Rio Marina deposit (V 14, back scattered electron image).

(hem I, Fig. 3.25), produced by martitization of older magnetite, does not reveal remarkable enrichment of trace elements, whereas zoned hematite (hem II) varies in Al_2O_3 and SiO_2. Specularite (hem III, Fig. 3.26) of the Terra Nera deposit is characterized by a relatively high Al_2O_3 content (Fig. 3.24) and shows high TiO_2 concentration (up to 0.6 wt%).
Silicon-bearing magnetites (per definition $SiO_2 > 1$wt%, Shcheka et al. (1977)) occur only in the higher tempered magnetite generations of Terra Nera. Shimazaki (1998) showed that silicon-bearing magnetites are rapidly precipitated, as Si is otherwise incongruous in magnetite. Silicon occupies the tetrahedral position of the crystal lattice, compensated by Fe^{2+} in the octahedral position. The silicon enrichment is formed under rapid cooling conditions in a Si-oversaturated fluid system, assisted by silicon from the surrounding host rocks.

3.4.5 Miniera di Rio Marina

One generation of magnetite but no mushketovite occurs in the deposit Rio Marina. Magnetite (mag I) has little enrichment in SiO_2 (max. 0.9 wt%). Rarely, zoned hematite (hem I), partly with relict magnetite (Fig. 3.27), varies in contents of SiO_2, MgO and Al_2O_3. Nearly pure specularite (hem II) shows the highest amounts of Al_2O_3 (mean 0.6 wt%, Table 3.10).

3.4.6 Miniera di Rio Albano

Tabular specularite is the dominant phase in the northernmost deposit, whereas magnetite is minor. Both magnetite I, which is replaced oriented by hem I, and hematite I have no remarkable enrichments. Locally, subtly and multiply-zoned hematite I (Fig. 3.28), observed optically, does not have significant chemical zonation. Specularite (hem II) has little enrichment in Al_2O_3 (Table 3.11).

Table 3.10: Oxide concentration of the Rio Marina iron ore generations. Presented are mean and maximum values in wt%.

	Rio Marina deposit					
	Magnetite I (n = 70)		Hematite I (n = 50)		Specularite (n = 19)	
	mean	max	mean	max	mean	max
NiO	0.01	0.05	0.01	0.04	0.01	0.05
CuO	0.01	0.06	0.02	0.12	0.01	0.07
ZnO	0.02	0.05	0.02	0.10	0.01	0.07
CaO	0.05	0.19	0.01	0.11	0.00	0.02
MgO	0.11	0.54	0.08	3.58	0.01	0.07
FeO_{tot}	92.27	93.34	89.41	89.88	89.31	90.17
MnO	0.03	0.10	0.01	0.05	0.01	0.02
Cr_2O_3	0.00	0.03	0.01	0.06	0.00	0.02
Al_2O_3	0.05	0.43	0.14	0.62	0.59	0.71
TiO_2	0.05	0.23	0.02	0.33	0.00	0.01
SiO_2	0.22	0.94	0.14	4.97	0.11	0.19
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe_2O_3	68.48	69.57	99.05	90.40	98.90	99.16
FeO	30.65	30.74	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.64		99.51		99.65	

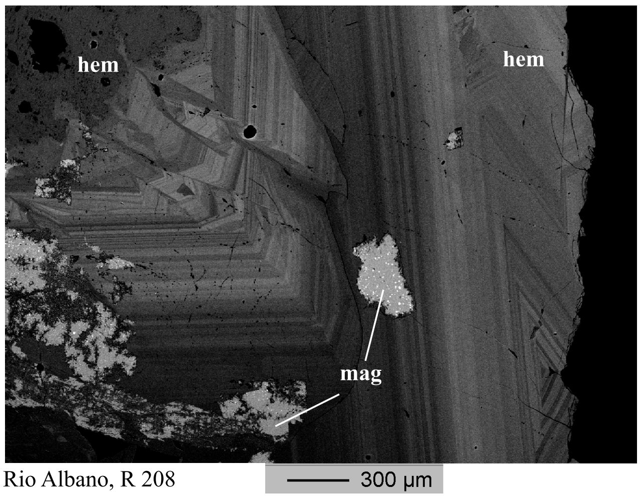

Figure 3.28: Magnetite replaced by multiply zoned hematite from the Rio Albano deposit (back scattered electron image).

Table 3.11: Oxide composition of the Rio Albano deposit. Presented are the mean and maximum values in wt%. Note that only specularite shows little enrichment in Al_2O_3.

	Rio Albano deposit					
	Magnetite I (n = 101)		Hematite I (n = 43)		Specularite (n = 9)	
	mean	max	mean	max	mean	max
ZnO	0.01	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.03	0.20	0.03	0.11	0.00	0.01
MgO	0.02	0.15	0.01	0.05	0.01	0.04
FeO_{tot}	92.72	93.35	89.42	89.90	89.68	90.54
MnO	0.01	0.07	0.01	0.03	0.00	0.02
Al_2O_3	0.01	0.05	0.01	0.05	0.29	0.61
TiO_2	0.01	0.03	0.00	0.02	0.01	0.08
SiO_2	0.07	0.47	0.02	0.16	0.08	0.26
Fe_2O_3	68.73	69.42	99.37	99.51	99.68	100.22
FeO	30.88	30.88	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.81		99.45		100.07	

3.5 Results from chemical composition of oxides

Only small element variations were found within the iron oxides. The differences in chemical composition of the iron ore deposits are an expression of different host rocks. Optical observed zonation of the oxides have no significant chemical variation. The absence of common magmatic diversity speaks in favour of secondarily mobilized and replaced Fe.

- The mineralogical variety of assemblages reflects the alternating crystallization of minerals under conditions of variable oxygen and sulfide fugacity (e.g. magnetite - hematite replacement). The crystallization of magnetite depends mainly on the redox-potential. Under contact-metamorphic conditions magnetite precipitates at higher temperatures and lower oxygen partial pressure than hematite (Shi, 1992).

- Small differences in trace element contents within the deposits are probably caused by different host rocks: Ginevro and Sassi Neri are characterized by high amounts of (hardly removable) aluminium, probably derived from the surrounding, aluminium-bearing Calamita Schists.

- Silicon-bearing magnetites (Shcheka et al., 1977) occur only in the higher tempered, old magnetite generations of Ginevro, Capo Calamita and Terra Nera, as well as in hematite I of the Capo Calamita deposit. The silicon enrichment of Ginevro, Capo Calamita and Terra Nera is formed under rapid cooling conditions in a Si-oversaturated fluid system, assisted by silicon from the surrounding host rocks, as generally described by Shimazaki (1998).
  Magnetite in Sassi Neri does not contain silicon, presumably because of slower precipitation and more equilibration between the fluid and the mineral phase.

- Small amounts of malachite and azurite, possibly of the Co-bearing modification kolwezite $(Cu, Co)_2(CO_3)(OH)_2$, and Co-bearing magnetite are restricted to the western flank of the Capo Calamita deposit. Cobalt occurs without exception in mushketovite and the rim around Co-bearing mushketovite (because of nucleation). Around euhedral, Co free magnetite no cobalt-bearing rims can be found. After the local precipitation of cobalt, the fluid contains no more cobalt.

- The remarkable S-N gradient is documented in the multitude of mineral assemblages and replacements in the south (Capo Calamita and Terra Nera) and the decrease with increasing distance to the shallow intrusion towards the north (Rio Albano).

- The magnetite in the northern deposits of Rio Marina and Rio Albano, as well as the youngest generation in Terra Nera are pure iron oxides and consequently of lower temperature origin. The decrease towards the north, towards younger oxide generations and lower content of impurities indicates two different types of iron ore deposits: The deposits of Ginevro and Sassi Neri and the (hematite-bearing) deposits of Capo Calamita, Terra Nera, Rio Marina, and Rio Albano towards the north.

- Under epizonal conditions hematite (specularite) occurs as sparry needles, whereas mesozonal hematite preferably appears as isometric, thick lenticular crystals without (0001) faces in granoblastic fabric (e.g., hem I from the Rio Marina deposit or hem II from Terra Nera). The specularite from the Terra Nera deposit has a slight enhancement in titanium concentration in the margins. Only specularite of the Rio Marino deposit shows a mean of 0,6 wt% Al_2O_3.

Chapter 4

Skarn deposits

Clarifying the genesis of Elbanean iron ore deposits requires the investigation of skarn bodies. Skarn formation includes a wide range of potential ore-forming environments. Most geochemical studies of iron ore and skarn deposits have focused on mineral phase equilibria, fluid inclusions and isotopic investigations of fluid sources and pathways, which are essential to enlighten the ore forming processes.

4.1 Definition of skarns and skarn deposits

Skarns are formed during regional or contact metamorphism. A variety of metasomatic processes involves fluids of magmatic, metamorphic, meteoric or marine origin. Skarns are associated with different environments such as plutons, major shear zones, geothermal systems, on the seafloor and lower crustal depths in metamorphic terrains (Meinert, 1983).
Einaudi et al. (1981) suggests to use the term "skarn" strictly in a descriptive sense, without genetic interpretation. In general, skarns can be subdivided into endo- and exoskarns. Problems in determination of the skarn topology due to the irregular shape of the intrusive body arise, when the contact is not exposed. Einaudi et al. (1981) defined skarn according to its mineralogy, which includes (a wide variety of) calc-silicate minerals and is usually dominated by pyroxene and garnet. Commonly, there is a zonation pattern of the exoskarn, dominated by proximal garnet, whereas the distal skarn contains more pyroxene (Fig. 4.1). Minerals for skarn classification are garnet, pyroxene and amphibole, which occur in all skarn types and show a wide compositional variability (Chapter 2).
In most cases, fluid transfer and fluid composition control the skarn and ore deposition (Meinert, 1992). The host rock affects the composition and texture of the skarn bodies, and the skarn and ore minerals often result from the same hydrothermal system.
Skarn bodies are rarely formed by metamorphism of pre-existing ore deposits, e.g. in Aguilar in Argentina (Gemmell, 1992) or the Franklin Furnace, USA (Johnson et al., 1990). Most of the skarn deposits are related to igneous activity and have been described by Zharikov (1970a,b); Shimazaki (1980); Einaudi et al. (1981); Meinert (1983); Newberry (1987) and Meinert (1992). Zharikov (1970a,b) was the first to describe systematic variations in skarn mineralogy among major skarn classes, using phase equilibria, mineral compatibilities and compositional variations in solid solution series. Einaudi et al. (1981) and Burt (1982) classified deposit types and their mineralogical variations.

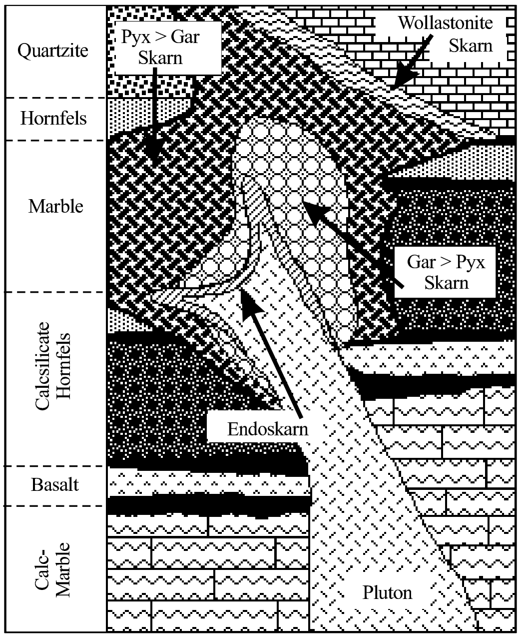

Figure 4.1: Zonation of classic skarns depending on geometry of the pluton and the fluid flow. The proximal exoskarn is dominated by garnet and the distal skarn contains more pyroxene. The complete legend is listed in Fig. 4.2 (after Meinert, 1992).

4.2 Formation of skarn deposits; general trends

The formation of a skarn deposit as dynamic process was first described by Lindgren (1902); Barrell (1907) and Goldschmidt (1911). Contact metamorphism is complex and not a simple isochemical recrystallization process, because of the strong temperature gradients and fluid circulation (Salemink & Schuiling, 1987; Bowers, 1990). There is often a transition from early metamorphism resulting in hornfels and reaction skarn to later (proximal) metasomatism resulting in coarse-grained ore-bearing skarn (Fig. 4.2).

The level of intrusion as well as the depth of formation are also largely a function of the surrounding wall rock temperature. Assuming an average geothermal gradient for an orogenic area of 35°C per kilometer (Blackwell et al., 1990), the volume of rock affected by temperatures in the range of 400°-700°C would be considerably larger surrounding a deeper pluton than a shallower one. Metamorphism is more extensive and higher tempered at depth than at the top of the system (Meinert, 1992). The depth of skarn formation also affects the mechanical properties of the host rock. In a deep skarn environment, rocks tend to deform in a ductile manner rather than by brittle fracturing. Host rocks at shallow depths mainly deform by fracturing and faulting (rather than folding). In shallow skarn deposits, intrusive contacts are sharply discordant to bedding, caused by the pressure relief (Einaudi & Burt, 1982).

While cooling, the intrusion is affected by shrinking brecciation, causing intense fracturing of the plutonic body as well as of the surrounding rocks (Meinert, 1983). As a consequence of the associated increase in rock permeabilities, intensive metasomatic-hydrothermal activity along the transport channels starts. This results in dissolution of material, leaching of the

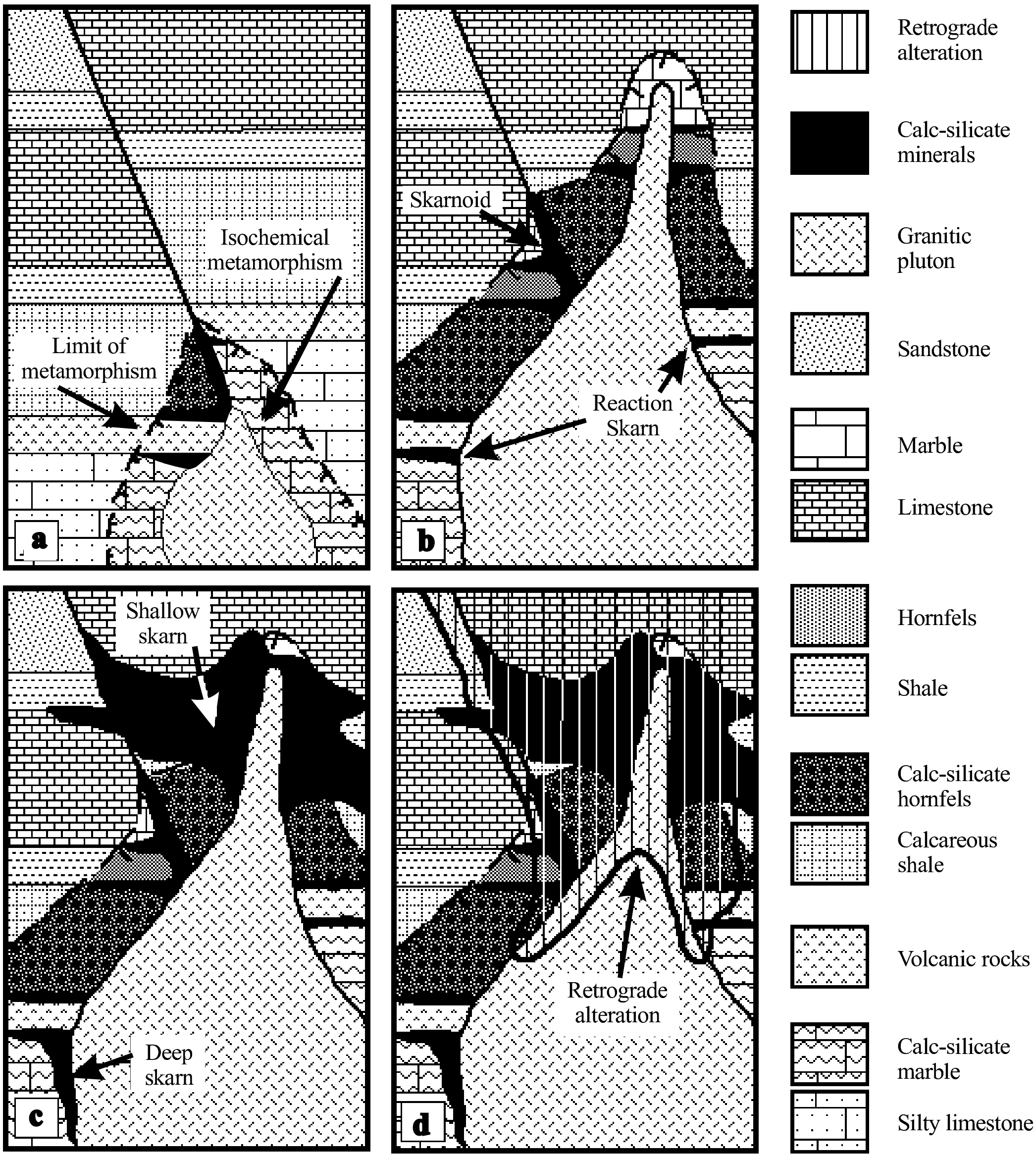

Figure 4.2: Evolutionary stages of pluton-associated skarn deposits: a) Initial intrusion causes metamorphism of sedimentary rocks. b) Metamorphic recrystallization and phase changes reflect protolith composition. Diverse calc-silicate minerals were formed by fluid circulation in impure lithologies and along fluid boundaries. c) Crystallization and dissolution of an aqueous phase result in fluid-controlled metasomatic skarn. d) Cooling of the pluton and the circulation of meteoric water causes (mainly in shallow zones) retrograde alteration of metamorphic and metasomatic minerals (after Meinert, 1992).

mafic components of the surrounding rocks and the redeposition of the dissolved material together with that of the fluid influx.
Skarn bodies crosscut through bedding and replace primary structures. Strong hydrofracturing associated with shallow-level intrusions increases the permeability of the host rocks, not only for igneous-related metasomatic fluids, but also for later, meteoric fluids (Shelton, 1983). Retrograde skarn minerals (epidote, amphibole, chlorite, and other hydrous phases) overprint the prograde mineralization. The inflow of meteoric water and retrograde alteration of skarn minerals is more intensive and more pervasive in shallow skarn systems (Fig. 4.2; Einaudi & Burt, 1982). The shallowest and youngest known skarns are forming in active geothermal systems, e.g. the Tuscan Larderello-Tavale geothermal field (Cavarretta et al., 1982).
Pure limestones rarely show contact metamorphic silicates, but they are capable to react with fluids and assimilate gas containing metal elements. Volatile components leak into veins and dislocation planes or other permeable locations of the wall rock. The pressure relief leads to vaporization, distillation and reaction with the wall rock and causes metal formation in the contact aureole.
Under pneumatolytic conditions, limestone decomposes because of high contents of dissolved H_2S in the fluid. $CaCl_2$ resolved from the limestone migrates away as dissolved brine or reacts with the silicates of the wall rock. Tourmaline and topaz formation is not typical in limestones, but pneumatolytic silicate replacements are characteristic.
The formation of minerals depends on temperature, pressure, the element concentration, modification of ionic concentration of H (pH) and the redox potential (Eh).
Under epithermal conditions the fluid shows concentrated, poorly dissociated, alkali- and chlorine-rich electrolytic solutions. The metal dissolves as alkali- or polysulfides (Dipple & Gerdes, 1998; Meinert, 1987). With increasing distance to the intrusive body, recrystallization vanishes.

4.3 Skarn deposits of eastern Elba

On Elba island, the shallow intrusion of a granodiorite - quartzmonzonite pluton into a series of previously regionally metamorphosed gneisses, marbles and marble-bearing schists produced extensive deposits of Ca-Fe skarns and iron ores. Structural and petrological investigations show that the contact metamorphic aureole was formed as a result of thermal heating accompanying fluid convection (Seeck, 1998; Erz, 2000; Dünkel, 2001).
Einaudi et al. (1981) described the difficulty to distinguish skarn zonation without an outcrop of the plutonic contact zone. Elba skarns suffer similar problems, separating the overlapping and partly altered or replaced mineral assemblages. The Elbanean skarn bodies are classified by Einaudi et al. (1981) as contact pneumatolytic replacement deposits. The exoskarn is altered by circulating fluids. Supercritical gas discharge due to pressure relief caused both vaporization and distillation processes in the wall rock (Einaudi et al., 1981).
The shallow East Elba pluton with temperatures not exceeding 650°C (at the contact aureole of the intrusive body and in the surrounding wall rocks, Dimanche (1971)) enabled the formation of wollastonite only in the inner contact zone. The mineral sequence of oxide and silicate formation is apparently inconsistent, because of the overlap of skarn and ore formation, the complex, fast and partly contemporaneous mineral formation without chemical equilibria, and reciprocal replacements (Chapter 2).

Figure 4.3: Ductily deformed Calamita Schists surrounding the Ginevro iron ore deposit, 30 m NN, W flank of the mining area.

The skarn bodies are irregular replacement bodies with characteristic mineral assemblages:

Sulfides: Pyrite, chalcopyrite, rarely galena
Oxides: Magnetite (martite, Ti-free), hematite
Silicates: Ca-Mg-Fe-silicates (garnet, pyroxene, amphibole, epidote, ilvaite)

4.3.1 The Ginevro and Sassi Neri skarns

Isolated skarn bodies without sedimentary structures surrounded by the intensive and ductily deformed Calamita Schists are observed at the Ginevro (Fig. 4.3) and the Sassi Neri deposits (Fig. 1.2). The skarn areas of Ginevro and Sassi Neri differ from all other Elbanean skarns. The amphibole dominated skarns are characterized by veinlets (with bleached quartz-bearing rims and epidote minerals in the center), penetrating the surrounding Calamita Schists. Along fractures and other fluid migration paths the mafic components (mainly mica) of the Calamita Schists have been removed.

No primary carbonate can be observed in both deposits. Based on the occurring mineral association and observations from Dimanche (1974b), a metasomatic overprint of primary dolomite lenses can be concluded for the Ginevro and the Sassi Neri deposit.

The skarn and ore minerals appear mainly in coarse-grained, often almost monomineralic concentrations. Grossular and ilvaite are subordinate in these deposits. Not the expected paragenesis with magnetite, garnet and pyroxene (Dimanche & Ruiz, 1969), but an uncommon skarn association has been found:

$$magnetite \text{ I} + grossular + quartz \rightarrow pargasite/tremolite + magnetite \text{ II} + ilvaite$$

Small pargasite and euhedral magnetite crystals occur as inclusions in garnet. Dimanche (1969) described rims of andradite around grossular cores. In this study grossular was found exclusively. The grossular only occurs in amphibole lenses and not in the Calamita Schists outside the deposit. The analyzed pyroxene is zoned with salite cores and iron-rich rims of ferro-salitic composition. Two possible reactions describe the replacement of pyroxene (Chapter 3.1):

$$pyroxene \rightarrow ilvaite + calcite$$
$$pyroxene + magnetite \rightarrow ilvaite$$

Subordinate xenomorphic ilvaite crystals are observed, and epidote, adularia, quartz and rarely calcite are concentrated in vugs and veins. Minor and dispersed amounts of pyrite occur.

4.3.2 The Capo Calamita skarns

The best diversification of skarn (and iron ore) zonation can be observed in the Capo Calamita deposit (Fig. 1.2). A typical pyrometasomatic sequence depending on the supposed distance to the pluton was formed. Three skarn bodies can be distinguished: Punta della Calamita, Vallone Alto (south of Palazzo) and Nuova Zona (Fig. 4.4, 4.5). Close to the plutonic contact an epidote skarn was formed in Vallone Basso (Fig. 4.4), followed by a garnet-pyroxene-skarn with magnetite and, towards the north, by pure marble with single magnetite crystals and euhedral pyrite, probably with increasing distance to the pluton. In the Nuova Zona an almost monomineralic garnet skarn is exposed.
Quartz can be observed in the parageneses, perhaps as a result of complete consumption of SiO_2 in the replacement reaction. Remnants of pyroxene occur as inclusion in garnet and amphibole in the skarnified areas of the Capo Calamita deposit.
The zoned skarn bodies refer to a high temperature gradient between cold host rock and hot fluid. Thus, the zonation shows a "frozen system" of skarn formation, usually formed in an non-equilibrated system (Zharikov, 1970a,b), as is customary for contact metamorphism.

4.3.2.1 Skarn Punta della Calamita

On the south coast of the Calamita peninsula, at Punta della Calamita (Fig. 4.5), a skarn body of several tenths of meters occurs, containing metasomatic minerals of several centimeters, such as ilvaite, ferro-actinolite, magnetite, pyrite and andradite. An unskarnified marble wedge underlies the skarn-ore body in sharp contact and without evidence of tectonic emplacement. Locally, the recrystallized minerals mimic the natural carbonate bedding.
The sizable zonation of the skarn body shows mainly ferro-actinolite in the SE part, massive ilvaite towards the NW, up to a magnetite-dominated NW zone:

- Radial fibrous ferro-actinolite, pyrite up to 1.5 cm in diameter and subordinate ilvaite occur in the SE part of Punta della Calamita.

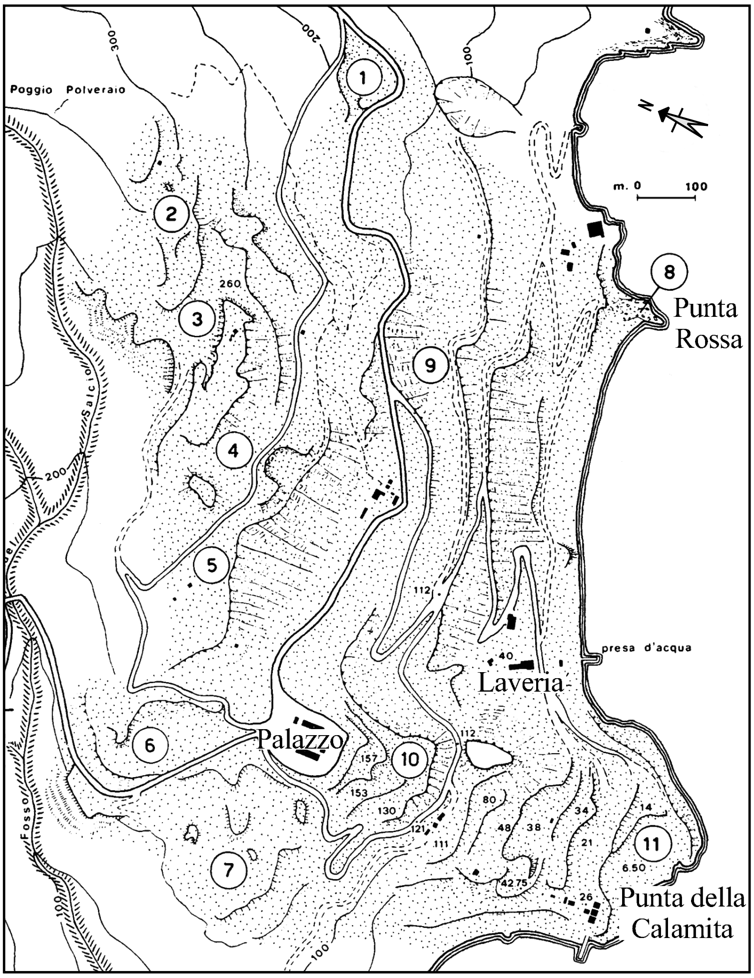

Figure 4.4: The Capo Calamita deposit: (1) Civetta, (2) Albaroccia, (3) Nuova zona, (4) Macei Alto, (5) Polveraio, (6) Coti Nere, (7) Le Piane, (8) Punta Rossa, (9) Macei Basso, (10) Vallone Alto, (11) Vallone Basso (after CALANCHI et al., 1976).

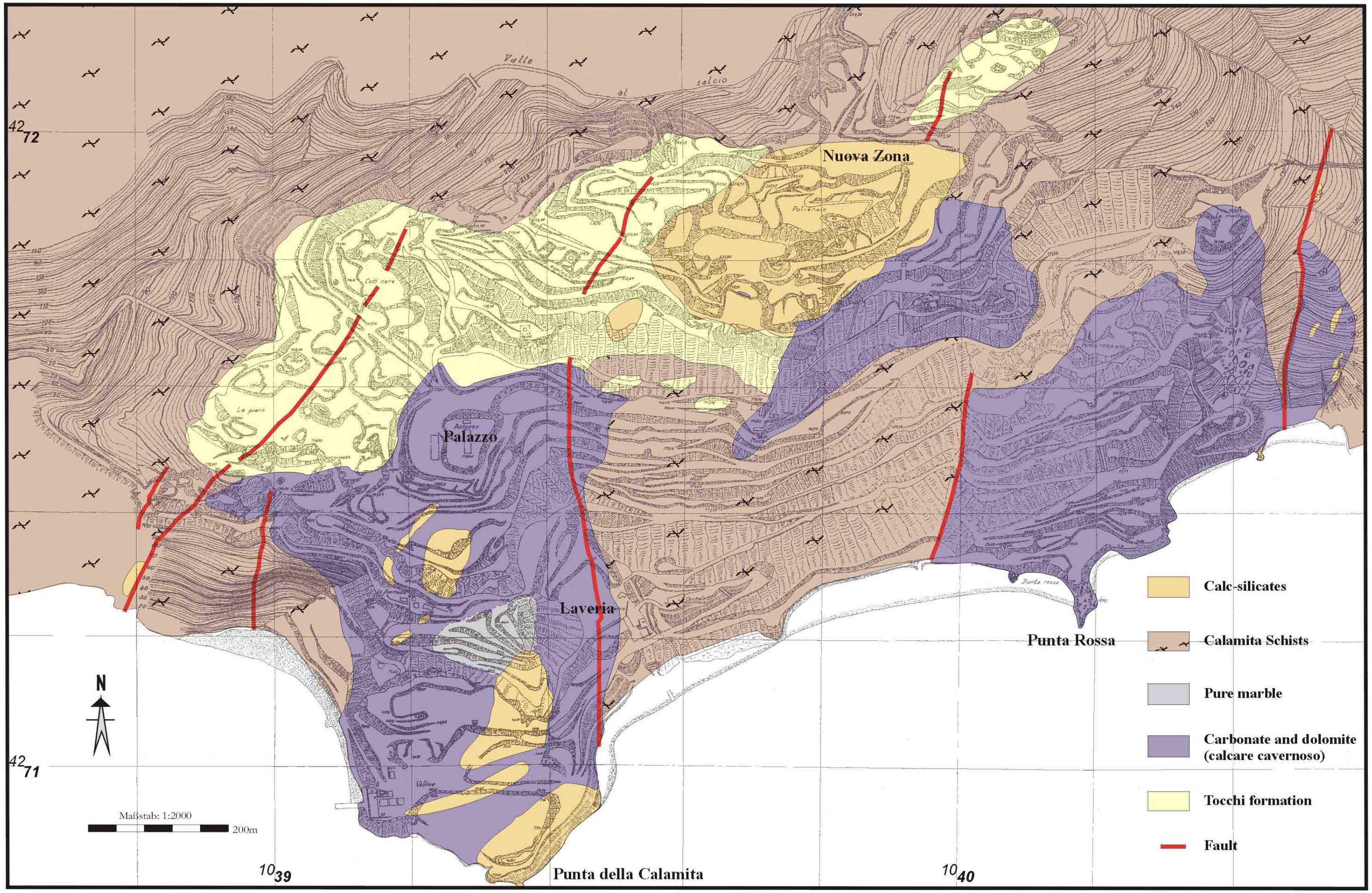

Figure 4.5: Geological map with major faults and skarn deposits of the Capo Calamita deposit (after DÜNKEL, 2001). Three skarn bodies can be distinguished: Punta della Calamita, Vallone Alto (south of Palazzo) and Nuova Zona. In Vallone Basso an epidote skarn is observed, followed by a garnet-pyroxene-skarn with magnetite towards the north. In the Nuova Zona an almost monomineralic garnet skarn is exposed.

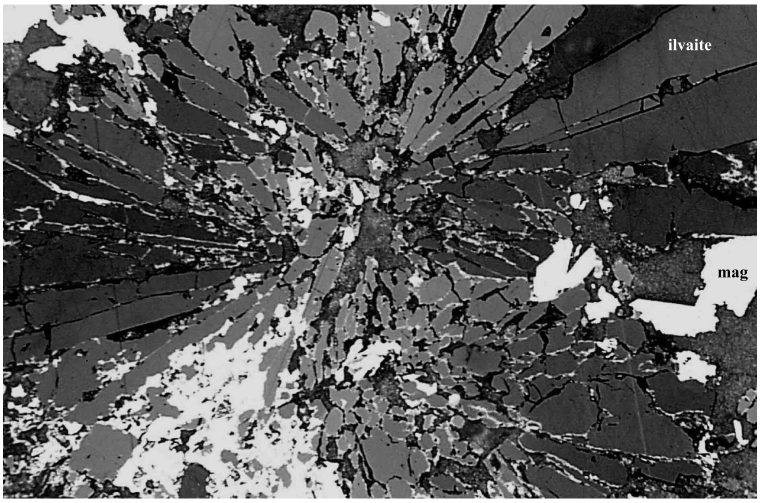

Figure 4.6: Ilvaite crystals from the Capo Calamita deposit, showing a distinct pleochroism from reddish-brown to yellowish-brown in reflected light. White: Magnetite replacing ilvaite. (Width = 550 μm, oil immersion).

- Ilvaite up to 20 cm in length dominates the subsequent zone towards NW. The sorosilicate is nearly opaque in transmitted light and shows a distinct pleochroism from reddish-brown to yellowish-brown in reflected light (Fig. 4.6).
- Mainly magnetite follows towards the NW in an abandoned mine area.

Needles of ferro-actinolite and uralite overgrow the mineral association, and later veinlets of epidote, quartz and calcite penetrate the skarn bodies.

4.3.2.2 Skarn south of Palazzo

Epidote builds up the SE flank below the locality Palazzo and west of Laveria (Fig. 4.4). Magnetite veins of several centimeters crosscut the skarn body. In Vallone Alto, the epidote skarn changes to a magnetite dominated ore body with sharp contact to the overlying unskarnified marble (Fig. 4.5). Towards the NW, a garnet-rich, almost monomineralic zone of andradite, with calcite and magnetite in the interstices follows (Fig. 3.20). An older magnetite generation (mag I) embeded in andradite, occurs (Fig. 3.31). The garnet is partly replaced by ferro-actinolite (Fig. 3.23). In transmitted light, the andradite occurs in veins locally anisotropic or multiply zoned (below detection limit of the electron microprobe, see Chapter 3). The unskarnified marble in Vallone Alto does not show any skarn minerals. Pyrite and iron oxides are absent, too. There is no primary bedding visible in the pure, irregulary jointed marble.

4.3.2.3 Skarn of Nuova Zona

SE of the mining area Nuova Zona an almost monomineralic garnet skarn body is exposed (Fig. 4.5). Towards the north, ferro-salite, ferro-actinolite and less abundant magnetite and ilvaite occur besides andradite. Two generations of andradite can be distinguished: multiply zoned and locally anisotropic minerals besides unzoned, coarse-grained masses of andradite. Pyroxene (ferrosalite) is subordinate in Nuova Zona. In general, an overlap of skarn and ore formation with two main skarn formation periods can be distinguished within the Capo Calamita deposit (Chapter 2, Fig. 2.9). Euhedral magnetite crystals (mag II) occur in zoned andradite of the first formation stage. The andradite is partly replaced by younger ferro-actinolite. Ilvaite replaces ferro-actinolite and magnetite (mag III) replaces ilvaite. Magnetite veins of several centimeters in diameter crosscut the epidote skarn south of Palazzo.

4.3.3 The Terra Nera skarn

A small skarn body (3 x 1.6 m^2) is surounded by an unskarnified cataclastic zone of the Zuccale Detachment Fault (ZDF), underlying the Terra Nera deposit (Fig. 1.2). The skarn contains epidote, hedenbergite, calcite and garnet of several millimeters in diameter (Seeck, 1998). The skarn body is crosscut by the ZDF and therefore older than the ZDF. The skarn slice is covered with an unknown green, lamellar, fine-crystalline and immeasurable mineral "felt", overgrowing the whole mineral association. In other parts of the Terra Nera deposit no skarn mineralizations were found.

4.3.4 Skarn Torre di Rio Marina

South of the Rio Marina deposit, at the port of Rio Marina, a ca. 30 x 100 m^2 sized skarn, with sharp contact to the unskarnified marble, is present. The heterogeneous skarn shows magnetite - garnet - salite - tremolite - layers (thickness up to several centimeters), precipitated in the bedding plane of the skarnified marble. Depending on the quantity of iron, tremolite, epidote or ilvaite layers were observed; ilvaite formed in the iron rich layers. Around 150 m south of the Torre di Rio Marina at the coast, several square meters of almost monomineralic ilvaite (sized several millimeters in diameter) is exposed. Subordinately, pyrrhotite and needles of tremolitic composition, as well as calcite and quartz in the interstices have been observed. The skarn body is mainly covered with an uncertain green, lamellar and fine-crystalline mineral "felt", probably tremolite, growing from quratz-rich zones into the calcite interstices. Fragments of unskarnified marble surrounded by calc-silicate rocks, without tectonic contact, confirm the pyrometasomatic and fluid related genesis. Minor pyrite (py II, Chapter 2) of several millimeters in diameter occurs within the skarn area.
In the Rio Marina deposit, ilvaite minerals as inclusions in pyrite of the youngest generation (py II, Chapter 2) were found.

4.3.5 Skarn Il Porticciolo

3 km south of Rio Marina (Fig. 1.2), a tectonically bound skarn area between porphyroid ("Ortano-gneiss") and calc-phyllitic schists, both belonging to Complex II (Trevisan, 1950), characterizes the east coast. The alteration at Il Porticciolo replaced the mineral stock of the host rocks almost completely. Radial "suns" of tremolite occur, besides minor magnetite, epidote in veinlets, as well as pyrrhotite and calcite in the interstices (Fig. 3.15). Within the gneiss (Complex II) rarely veins of quartz-actinolitic composition have been observed, which are probably connected with the skarn (because of the mineral assemblage).

4.4 The occurrence of ilvaite

The black orthorhombic or monocline sorosilicate ilvaite $CaFe_2^{2+}Fe^{3+}[OH|O|Si_2O_7]$ preferably occurs in a Ca-Fe-Si-C-O system of carbonate-related skarn deposits (Cocco & Garavelli, 1954; Burt, 1971b,c; Plimer & Ashley, 1978; Pesquera & Velasco, 1986). The infrequent, mixed-valence iron silicate is typically formed during contact metamorphism as a late phase in skarn deposits or in igneous rocks as a late-stage alteration product. Subordinately, ilvaite is found in regionally metamorphosed serpentinite, e.g. in W-Liguria in the "Gruppo de Voltri", where metaophiolites (rodingites) occur (Dietrich, 1972b). Lucchetti (1989) described ilvaite formation under high pressure conditions (p > 10 kbar, ca. 35 km depth). Ilvaite with a Mn-content of up to 6 % was observed in mud from the Red Sea, 2 km below sea level (Weiss et al., 1980).
In late metasomatism, ilvaite - often associated with quartz - replaces magnetite and is altered to goethite/limonite. Kräutner & Medesan (1969) described ilvaite as pyrometasomatic replacement product under silicon supply.
The polyphase ilvaite-bearing host rocks of Elba are different in mineralogy. First low-grade regional-metamorphism affected the Calamita Schists (Dünkel, 2001) in the southern part of the studied area, whereas limestones, marbles and quartzitic schists occur in the northern parts. A younger, contact metamorphic and ilvaite-forming phase is associated with garnet, clinopyroxene, amphibole, pyrite and magnetite (Chapter 3).
Ilvaite is located in skarn areas along the east coast of Elba Island in four areas:

- Subordinately as xenomorphic remnants of several millimeters in diameter in the Ginevro deposit.
- In Capo Calamita skarn deposits, locally rock-forming.
- South of the Torre di Rio Marina, at a famous coast-exposure.
- Rarely, ilvaite occurs as inclusions in pyrite from the Rio Marina deposit, described in this study for the first time.

Elbanean skarns show the hydrous iron silicate associated with quartz and in paragenesis with ferro-actinolite, andradite and magnetite (Bartholomé & Dimanche, 1967). Ilvaite occurs as idiomorphic, prismatic minerals up to 20 cm in length, as subhedral and radial-columnar crystals (Fig. 4.6).
The rareness of ilvaite in skarns is due to its dependency on the oxygen fugacity and its small stability field (Bartholomé & Dimanche, 1967; Burt, 1971b; Gustafson, 1974; Lucchetti, 1989). The stability of the ilvaite-quartz-magnetite assemblage is documented in the system CaO-FeO-O-SiO_2-H_2O (Fig. 4.8 - 4.13, Burt (1971b); Burton & Taylor (1982); Gustafson (1974)).
No exact estimation of formation conditions can be made, because many parameters, like chemical compositions of fluid phase and host rock, pressure, fugacities etc., are involved. The mole fraction X_{CO_2} usually increases from the pluton in direction to distal carbonate, assuming high X_{CO_2} content for the northern Elbanean deposits (Burt, 1971c; Gustafson, 1974). The formation of ilvaite in CO_2-bearing systems is restricted to low f_{O_2} and high iron content (Yaquian & Jibao, 1993; Carrozzini, 1994). Supposing low f_{O_2} values and a suspected X_{CO_2} near the intrusive body of 0.1, wollastonite should occur above 500°C (Einaudi et al., 1981; Harris & Einaudi, 1982). Nevertheless, the frequent retrograde alteration possibly erased former mineral generations.

4.5 Summary

- The Elbanean skarns can be classified as shallow and altered exoskarns, containing Ca- and Fe-rich silicates. The contact pneumatolytic replacement deposits (Einaudi et al., 1981) and skarn areas are mostly unzoned, which indicates relatively fast formation conditions. Predominantly sharp and discordant contacts to the unskarnified host rocks occur. Brittle deformation dominates folding in all deposits.

- The skarn areas of Ginevro and Sassi Neri differ from the other Elbanean skarns. The amphibole dominated lenses with minor pyroxene and garnet are characterized by veinlets of bleached quartz-bearing rims and epidote in the center, penetrating the surrounding Calamita Schists. Grossular and ilvaite are subordinate in these deposits.

- No primary carbonate can be observed in the Ginevro and Sassi Neri deposit. Based on the mineral associations and observations from Dimanche (1974b), a metasomatic overprint of primary dolomite lenses is assumed for the Ginevro and the Sassi Neri deposit.

- The skarns of Capo Calamita, Rio Marina and subordinate Terra Nera belong to a different skarn type, exposing a high and mainly similar mineral diversity. The Capo Calamita and the Rio Marina skarn show sharp contacts to the unskarnified marbles. Within several centimeters, the primary bedding of the host rock is visible, but within medium to long distances, skarn formation does not strictly follow lithological boundaries.

- Two major skarn formation phases are discriminated for the Capo Calamita deposit (for details see Chapter 2):

  1) *Ferrosalite*, *andradite*, *magnetite* II, *ilvaite*, *hematite* II, *quartz*
  2) *Pyrrhotite*, *ferro-actinolite*, *ilvaite*, *magnetite* III, *epidote*, *calcite*, *quartz*

- The zoned skarn bodies from Capo Calamita refer to a high temperature gradient between cold host rock and hot fluid. Thus the zonation shows a "frozen system" of skarn formation, usually formed in an non-equilibrated system (Zharikov, 1970a,b), as is customary for contact metamorphism.

- The exoskarns are altered by circulating fluids. Supercritical gas discharge due to pressure relief caused both vaporization and distillation processes in the wall rock (Einaudi et al., 1981). The shallow East Elba pluton with temperatures not exceeding 650°C (at the contact aureole of the intrusive body and in the surrounding wall rocks, Dimanche (1971)) enabled the formation of wollastonite only in the inner contact zone.

- Depending on the porosity and permeability of the infiltrated host rock, reaction rims emerge, which block the dispersion of the reaction front (Einaudi et al., 1981). Therefore, the fluid transport is focused in directon of maximum permeability (Dipple & Gerdes, 1998). Also fragments of unskarnified marble, as exposed in Capo Calamita and Rio Marina, surrounded by calc-silicate rocks and without tectonic contact, confirm the metasomatic and fluid related genesis.

- In Elbanean skarns during late metasomatism, ilvaite - often associated with quartz - replaces magnetite and is altered to goethite/limonite (Einaudi et al., 1981; Einaudi & Burt, 1982). Kräutner & Medesan (1969) described ilvaite as pyrometasomatic replacement product under silicon supply.

- The huge size of ilvaite crystals, up to 20 cm in length, in the Capo Calamita deposit as well as the almost monomineralic ilvaite zone south of the Torre di Rio Marina, can be explained by a large volume of saturated fluid, assuming constant formation conditions with time and the absence of a high temperature gradient in this zone.
  In the Ginevro deposit the situation is different. Here, small and xenomorphic ilvaite crystals were mainly replaced by magnetite and vice versa, probably indicating a high temperature gradient.

- The Rio Marina deposit does not show skarn mineralization, except of minor "strayed" ilvaite crystals included in the youngest pyrite generation. Even the transported carbonate-bearing wedge in the Rio Marina deposit do not contain calc-silicates or iron ores. Only a minor amount of the youngest pyrite generation occurs in the carbonatic slice.

- The stability of the ilvaite-quartz-magnetite assemblage can not be estimated exactly, because many parameters, like chemical compositions of fluid phase and host rock, pressure, fugacities etc., are involved. The mole fraction X_{CO_2} usually increases from the pluton in direction to distal carbonate, assuming high X_{CO_2} content for the northern Elbanean deposits (Burt, 1971c; Gustafson, 1974).

- The formation of ilvaite in Elba, in a low pressure CO_2-bearing system is restricted to low f_{O_2} and high iron concentration (Yaquian & Jibao, 1993; Carrozzini, 1994). Supposing low f_{O_2} values and a suspected X_{CO_2} near the intrusive body of 0.1, wollastonite should occur above 500°C (Einaudi et al., 1981; Harris & Einaudi, 1982). Nevertheless, the frequent retrograde alteration possibly erased former mineral generations.

- All skarn areas are locally covered with an unknown green, lamellar and fine-crystalline mineral "felt" of probably tremolitic composition (incapable of measurement), overgrowing the mineral assemblages.

4.6 Phase equilibria of skarn deposits

Skarn formation includes a wide range of potentially ore-forming environments. Most geochemical studies of skarn deposits have focused on mineral phase equilibrium, fluid inclusions and isotopic investigations of fluid sources and pathways. Experimental phase equilibrium studies and an internally-consistent thermodynamic database to model potential skarn-forming solutions (e.g. Flowers & Helgeson (1983); Ferry & Baumgartner (1987); Johnson & Norton (1984, 1985)) are essential for clarifying mineral reactions. Fractionation of elements between minerals can also be used to estimate conditions of skarn formation. A general review of phase equilibria applicable to skarn systems is presented by Bowman (1998). A more specialized treatment of the vector representation of skarn mineral stabilities is presented by Burt (1998). Dipple & Gerdes (1998) integrated standard phase equilibria treatment of skarn mineralogy with fluid dynamics, in order to model the metasomatic evolution of skarn systems.

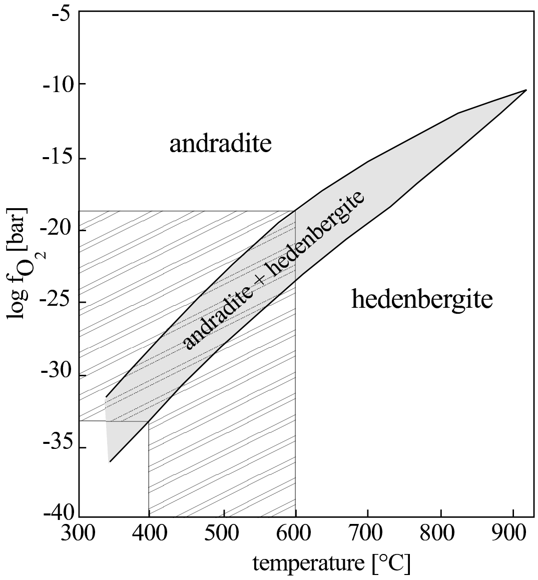

Figure 4.7: Projections of log f_{O_2} - temp stability range of pure andradite and pure hedenbergite at 2 kbars fluid pressure. The region between the two univariant curves indicates the f_{O_2} - temp range where both phases can coexist (after GUSTAFSON, 1974). Note the maximum range of estimated values of f_{O_2} between 10^{-18} bar (hedenbergite in) and 10^{-33} bar (andradite out) relevant for the reaction andradite-hedenbergite in Elbanean skarns.

4.6.1 Phase equilibria in the system Ca-Fe-Si-O

The paragenetic relations, developed during metamorphism of siliceous dolomites, limestones and iron-rich calc-silicate skarns, have been investigated in detail by BURT (1971a,b,c) for the system Ca-Fe-Si-C-O-H. However, only little experimental work has been done on this system. ERNST (1966) showed a breakdown curve for hedenbergitic pyroxene to form andradite + magnetite + quartz with increasing f_{O_2}. GUSTAFSON (1974) determined the maximum stability limits of pure andradite and hedenbergite over a wide temp - P_{fluid} - f_{O_2} range (Fig. 4.7). With the knowledge of the stability of hedenbergite, GUSTAFSON (1974) restricted the stability field of ilvaite as documented in Fig. 4.9, 4.10 and 4.11.
Following REDHAMMER et al. (2000), clinopyroxene is a stable phase (with hematite-magnetite buffer) in the temperature range between 350° and 780°C. Depending on the oxygen fugacity (f_{O_2}), the stability diagram for a selected clinopyroxene composition at 4 kbar is given in Fig. 4.8. For the Elbanean deposits with temperatures not exceeding 500°C (DIMANCHE & RUIZ, 1969; DIMANCHE, 1971; DÜNKEL, 2001), the oxygen fugacity for the mineral pair pyroxene (hedenbergite) - andradite is restricted to $f_{O_2} \leqq 10^{-17}$ bar (REDHAMMER et al., 2000). Note, that the following equation shows the end-member composition of the occurring mineral reaction and represents an approximation:

$$\underset{pyroxene}{9CaFe(Si_2O_6)} + 2\,O_2 \rightarrow \underset{andradite}{3Ca_3Fe_2Si_3O_{12}} + \underset{magnetite}{Fe_3O_4} + \underset{quartz}{9SiO_2}$$

Gustafson (1974) confirms that the range of oxygen fugacity of f_{O_2} is between 10^{-18} and 10^{-33} bar for Elba.
For mineral phases in Ca-Fe-Si skarns BURT (1971a,c) described an isobaric, isothermal μ_{O_2} -

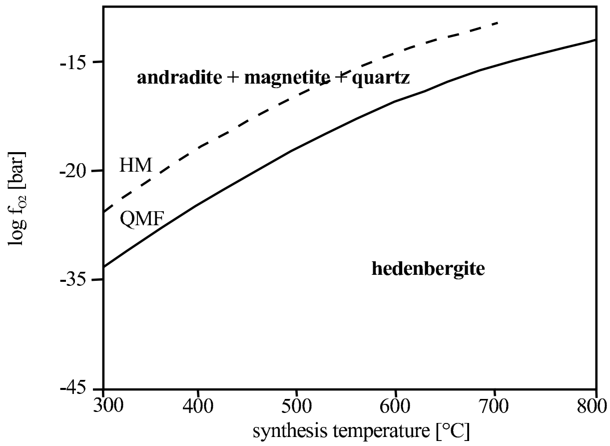

Figure 4.8: Temperature versus log f_{O_2} stability diagram for a hedenbergitic composition, comparable to the Elbanean conditions, at 4 kbar. The solid line corresponds to the stability boundary (after Redhammer et al. (2000)). Note that the temperatures of the Elbanean deposits did not exceed 600 °C (Chapter 5); HM: Hematite-magnetite buffer; QMF: Quartz-magnetite-fayalite buffer.

μ_{CO_2} diagram (Fig. 4.9), where μ defines the chemical potential. During skarn formation the partial pressure of CO_2 is probably much less than the total pressure (the dominant species is H_2O) and both, μ_{O_2} and μ_{CO_2} are externally controlled. The diagram (Fig. 4.9) shows the topological relationships of mineral stability fields over broad ranges of pressure and temperature (in the range 300° to 600°C and 2 to 3 kbars). Yet reliable thermochemical data are still lacking, therefore, the phase diagrams are drawn for unspecified temperatures, pressures and chemical potentials.

P, T, μ_{O_2}, and μ_{CO_2} are not the only variables affecting the stability of Ca-Fe-Si skarn minerals. Gradients in the μ_{Ca}, μ_{Fe} and μ_{Si} must have existed across the skarns, as indicated by the monomineralic zones typical of the Capo Calamita deposit. Elements, such as helium, sulfur, fluorine, boron and iron, played important roles, especially during late stage, low-temperature processes. In some Japanese skarn deposits (Burt, 1971a), early skarn assemblages clearly show a time-dependent trend. The direction of these Japanese changes is indicated schematically by arrows in Fig. 4.9. The grey field (Fig. 4.9) shows the approximate location at which the Elbanean skarn assemblage: andradite (And) + hedenbergite (Hed) + ilvaite (Ilv) was formed and ilvaite appears in the third dimension; note also the different scale: μ_{CO_2} increases double compared to μ_{O_2}.

4.6.2 Stability of ilvaite

Due to the restricted oxygen fugacity and the limitation of the chemical potential by the assemblage andradite-hedenbergite-ilvaite, Gustafson (1974) limited the stability conditions particularly of ilvaite even more. On the expanded f_{O_2} - temp diagram (Fig. 4.10), the high-temperature breakdown of ilvaite is shown:

- At high oxygen fugacity, near the magnetite-hematite (MH) buffer and higher:

$$\underset{ilvaite}{9CaFe_3(Si_2O_7)O(OH)} + 2.75O_2 \leftrightharpoons \underset{andradite}{3Ca_3Fe_2(SiO_4)_3} + \underset{quartz}{9SiO_2} + \underset{magnetite}{7Fe_3O_4} + 4.5H_2O$$

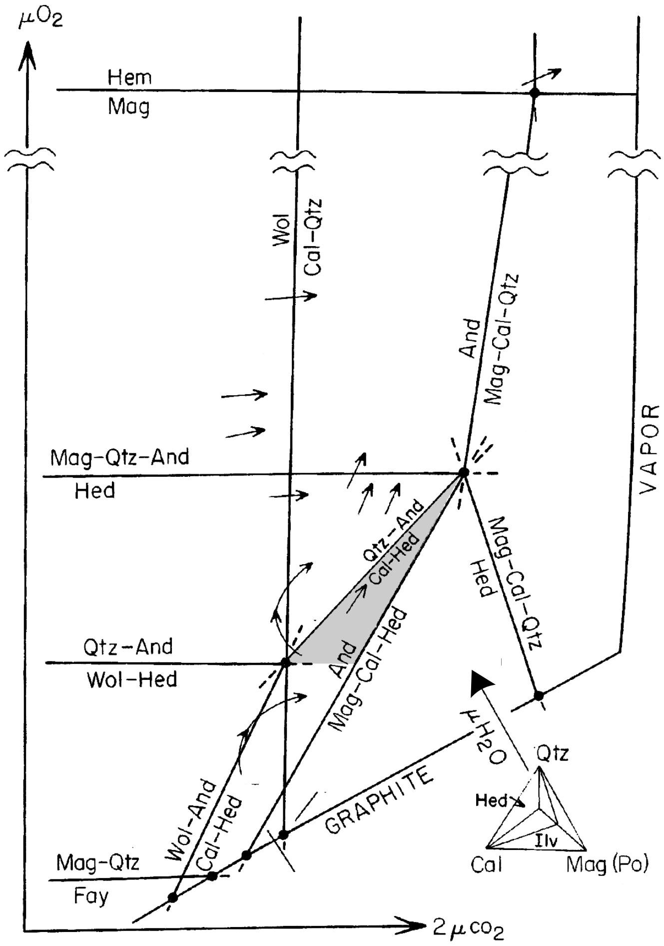

Figure 4.9: Schematic isobaric, isothermal μ_{O_2} - $2\mu_{CO_2}$ stability diagram of the system Ca-Fe-Si-C-O for the facies of different skarns. The grey field shows the approximate location in μ_{O_2}-$2\mu_{CO_2}$ at which the Elbanean skarn assemblage: andradite (And) + hedenbergite (Hed) + ilvaite (Ilv) was formed. Arrows show approximate changes of conditions over time for several Japanese skarn deposits and one skarn assemblage is exemplarily graphical documented (from Burt, 1971c); Qtz = quartz, Po = pyrrhotite, Fay = fayalite, Wol = wollastonite, Hem = hematite, Mag = magnetite, Cal = calcite.

- At moderate and low f_{O_2} in the vicinity of the nickel-nickel oxide (NNO) buffer and under more reducing conditions:

$$\underset{ilvaite}{12CaFe_3(Si_2O_7)O(OH)} + O_2 \leftrightharpoons \underset{hedenbergite}{12CaFe(Si_2O_6)} + \underset{magnetite}{8Fe_3O_4} + 6H_2O$$

The stability field of the reaction (ilvaite $\leftrightharpoons$ hedenbergite + magnetite) of pure end members described above is given in Fig. 4.11. Ernst (1966) synthesized ilvaite at relatively high oxygen fugacities below approximately 450°C. But the hedenbergite in the study of Ernst (1966) was not pure, containing variable amounts of ferrosilite ($FeSiO_3$). In this case, ilvaite no longer plots in the area magnetite-hedenbergite. Thus, stoichiometric ilvaite cannot form from the reaction of magnetite + hedenbergite, if the bulk composition lies below this region.

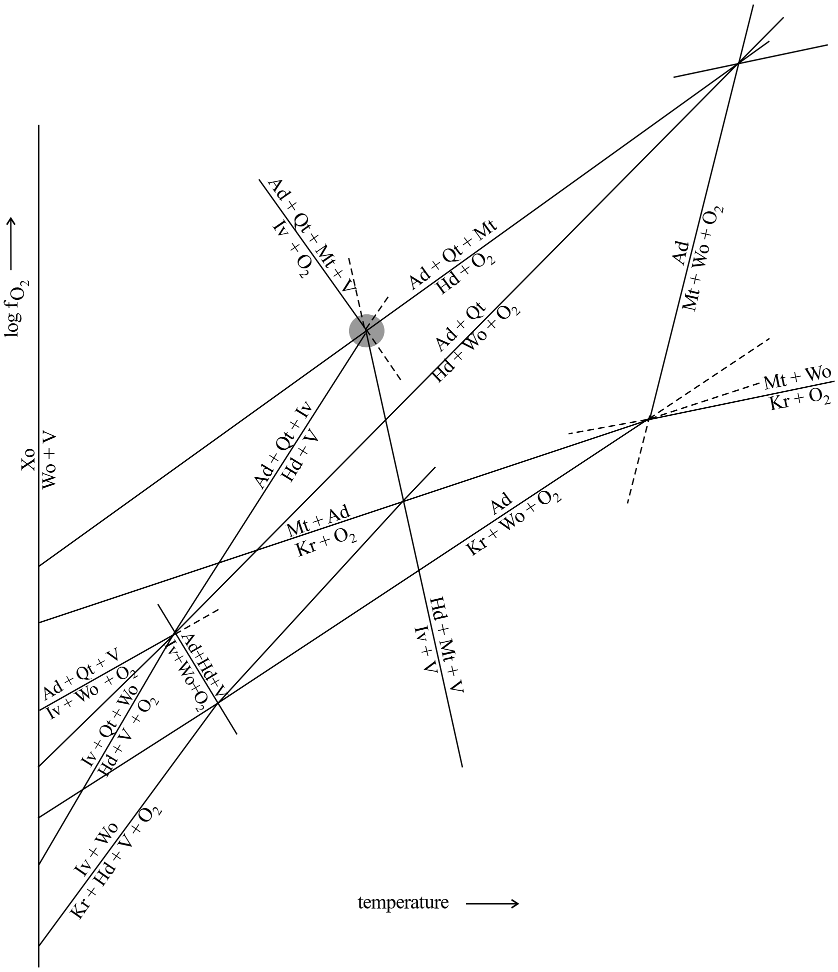

Figure 4.10: Stable isobaric invariant points involving the phases andradite (Ad), hedenbergite (Hd), quartz (Qt), magnetite (Mt), wollastonite (Wo), xonotlite (Xo; $Ca_6(Si_6O_{17})(OH)_2$), kirschsteinite (Kr; $CaFeSiO_4$), ilvaite (Iv) and vapor (fluid; V). The grey dot locates the isobaric invariant point of the relevant coexisting phases Ad + Hd + Qt + Mt + Iv + V for Elbanean skarns (from Gustafson (1974)).

4.6.3 Fluid fugacities in the Fe-Si-O-H-S system

On Elba island an alternating crystallization of hematite and magnetite generations (of different oxidation stages), occurs without conspicuous trace element enrichments, as discussed in Chapter 2 and 3. A mainly continuous pyrometasomatic to hydrothermal cooling process at temperatures below 500°C and ca. 1 kbar can be assumed (Dimanche & Ruiz, 1969; Dimanche, 1971; Dünkel, 2001), apart from variable element concentrations in the fluid, depending on different fluid sources or pathways through different host rocks.
Based on experimental data of univariant reactions depending on sulfur activity (Barnes (1979), Fig. 4.12) and pressure, subjected to the Fe-Si-O-H-S system (Shi (1992), Fig. 4.14), variations in mainly oxygen and sulfide fugacities (Burt, 1971b; Shi, 1992) result in the replacement of older hematite and magnetite generations.

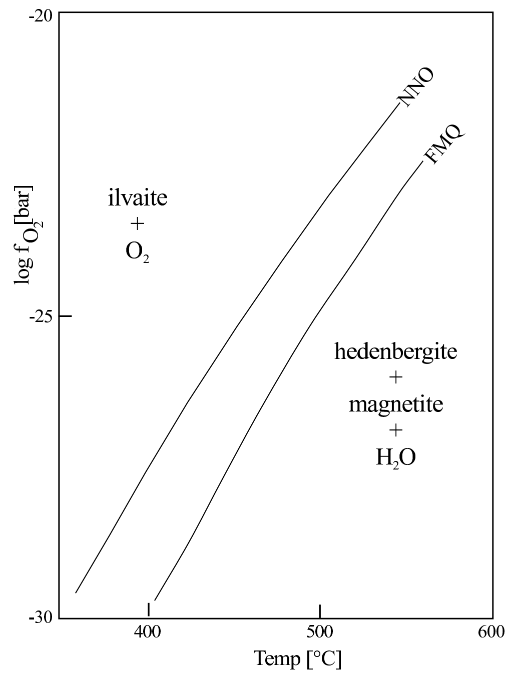

Figure 4.11: log f_{O_2} - temperature diagram for the reaction ilvaite + O_2 $\leftrightharpoons$ hedenbergite + magnetite + H_2O at P_{fluid} = 2 kbar, from GUSTAFSON (1974). NNO: nickel-nickel oxide buffer; FMQ: fayalite-magnetite-quartz buffer.

With decreasing temperature the stable mineral assemblages change from starting pyrite-magnetite formation to stable pyrite-hematite formation. The fugacity corresponds to the activity, describing the effective sulfur concentration under non-ideal conditions (BARNES, 1979). For example at temperatures below 500°C: Pyrite forms at relatively high a_{S_2}. Hematite occurs at decreasing a_{S_2}, while magnetite precipitates at lower a_{S_2}, increasing f_{O_2} or at higher temperature.
The knowledge of heterogeneous equilibria in the Fe-Si-O-H-S system is also a prerequisite for the understanding of redox conditions, fluid fugacities and phase relations in the Elbanean skarn formation system. The quartz saturated Fe-Si-O-H-S system (SHI, 1992) allows to estimate fluid fugacities and phase equilibria in carbonate-silicate-oxide-sulfide-fluid systems in the relevant crustal temperature and pressure range.
For this study, the theoretical phase diagrams of the hematite-magnetite-pyrite buffer, based on experimental data from SHI (1992), delimit the composition of the involved fluid phase, applicable for a simplified one-phase cooling process near the plutonic contact.

The **h**ematite-**m**agnetite-**py**rite (HMPy) f_{O_2}-f_{S_2} buffer:
The HMPy equilibrium is controlled by the univariant O-buffering reaction hematite-magnetite (HM) and two divariant reactions MPy and HPy. The pressure dependence is much smaller than the temperature dependence for the HMPy buffer, and the f_{S_2} values increase with increasing temperature and decreasing pressure (SHI, 1992). Fig. 4.13 shows the temperature-pressure relations for f_{H_2S}, f_{SO_2}, f_{H_2} and f_{H_2O} in the HMPy assemblage.
One can conclude from this diagram that H_2S is the dominant S-bearing species in the fluid

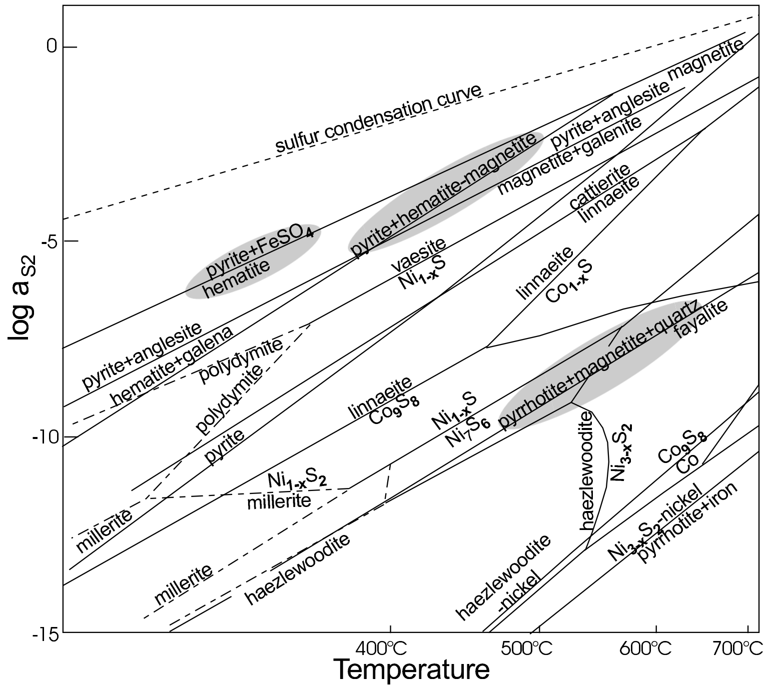

Figure 4.12: Sulfur activity of different iron oxides versus temperature. The fugacity corresponds to the activity, describing the effective sulfur concentration under non-ideal conditions (Barnes, 1979). For example at temperatures below 500˚C: formation of pyrite at relatively high a_{S_2}. Hematite occurs at decreasing a_{S_2}, while magnetite precipitates at lower a_{S_2}, increasing f_{O_2} or at higher temperature.

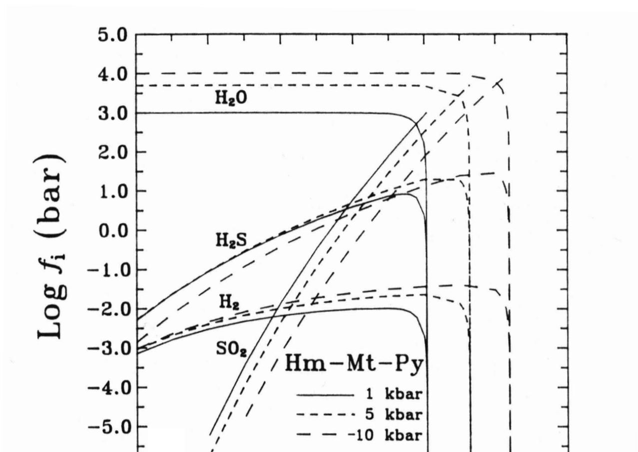

Figure 4.13: log f_i - temperature - pressure relations of the hematite-magnetite-pyrite-H_2O buffering assemblages at 1, 5 and 10 kbar. H_2S is the dominant S-bearing species in the fluid phase at low temperatures and SO_2 is the most abundant S-bearing species at high temperatures; $f_i = f_{SO_2}$ or f_{H_2} or f_{H_2S} or f_{H_2O} (from Shi, 1992).

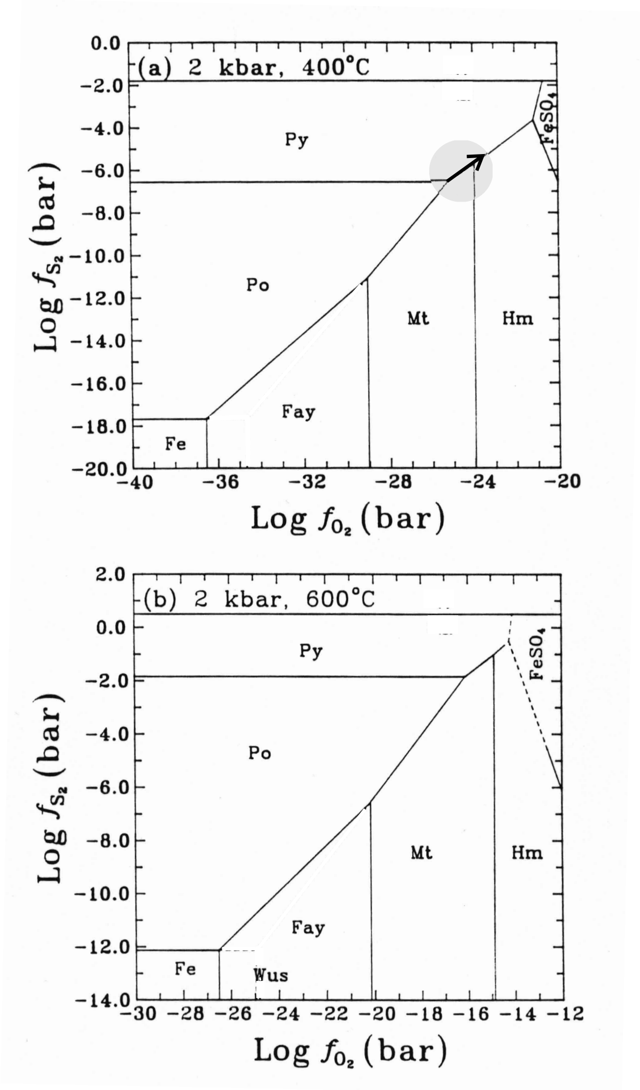

Figure 4.14: log f_{O_2} - log f_{S_2} phase diagrams for the quartz-saturated system Fe-Si-O-H-S at 2 kbar and a) 400°C and b) 600°C (from Shi, 1992). Note the shift of stability fields with decreasing temperatures towards lower f_{O_2} and f_{S_2} values. For the Terra Nera deposit, a simplified (grey) crystallization area, without regard to cooling, is shown. The supposed pressure of 2 kbar is slightly too high, which results for the shallow Elba deposits in an unimportant shift towards higher fugacities; po = pyrrhotite; py = pyrite; mag = magnetite; fay = fayalite; hem = hematite; wus = wüstite; Fe = iron.

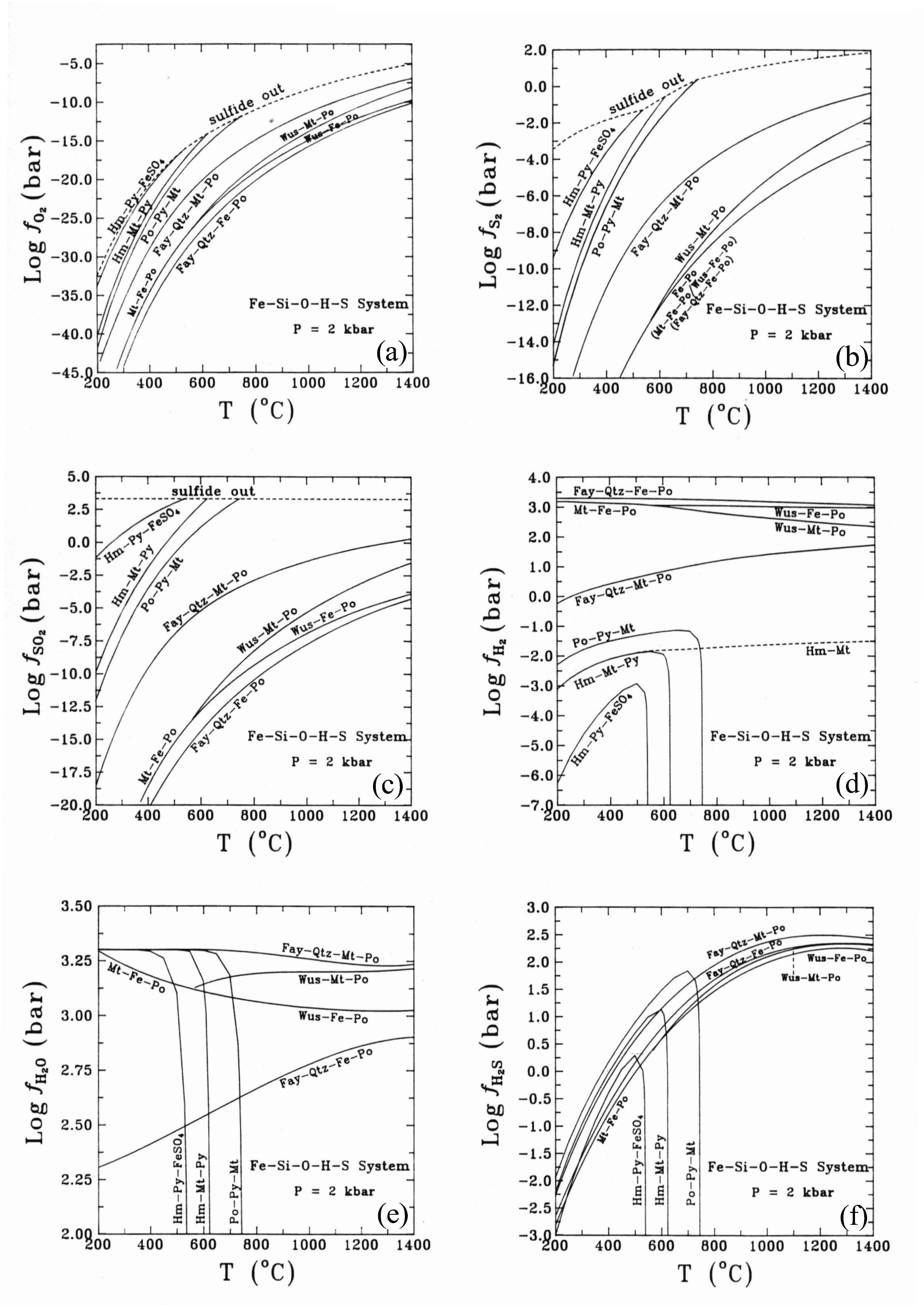

Figure 4.15: log f_i - temperature phase diagrams for invariant reactions at 2 kbar for the Fe-Si-O-H-S system. a) O_2, b) S_2, c) SO_2, d) H_2, e) H_2O, f) H_2S. The dashed lines (sulfide out) illustrate the upper limits of stabilities for pyrite- and pyrrhotite-bearing assemblages. The complete legend is listed in Fig. 4.14, from Shi (1992).

Table 4.1: Mineral reactions involving magnetite (mag), hedenbergite (hed), andradite (and), ferro-actinolite (Fe-act), calcite (cc) and quartz (qtz). The diagram is based on a pressure of 1 kbar, calculated activities of $a_{and} = 0.8$, $a_{cc} = 0.9$, $a_{Fe-act} = 0.06$ and the max. value of $a_{hed} = 0.8$.

reaction no.	mineral reaction	
(1)	$12and + 18CO_2$	$\rightarrow 2mag + 18hed + 18cc$
(2)	$2and + 2qtz + 2CO_2$	$\rightarrow 4hed + 2cc + O_2$
(3)	$2and + hed + H_2O + 5CO_2$	$\rightarrow$ Fe-act $+ 5cc + O_2$
(4)	$9hed + 2O_2$	$\rightarrow mag + 3and + 1qtz$
(5)	$6and + 18CO_2$	$\rightarrow 4mag + 18cc + 18qtz + O_2$
(6)	$6hed + 6CO_2 + O_2$	$\rightarrow 2mag + 6cc + 12qtz$
(7)	$24and + 18$Fe-act	$\rightarrow 10mag + 108hed + 18H_2O + 7O_2$
(8)	$48and + 18H_2O + 108CO_2$	$\rightarrow 18$Fe-act $+ 2mag + 108cc + 23O_2$
(9)	6Fe-act $+ 12cc + O_2$	$\rightarrow 2mag + 24hed + 12CO_2 + 6H_2O$
(10)	$6and + 2$Fe-act $+ 10qtz$	$\rightarrow 22hed + 3O_2 + 2H_2O$
(11)	Fe-act $+ 3cc + 2qtz$	$\rightarrow 5hed + 3CO_2 + H_2O$
(12)	$10and + 2qtz + 22CO_2 + 4H_2O$	$\rightarrow 4$Fe-act $+ 22cc + 5O_2$
(13)	$12and + 22mag + 108qtz + 18H_2O$	$\rightarrow 18$Fe-act $+ 17O_2$
(14)	$10mag + 12cc + 48qtz + 6H_2O$	$\rightarrow 6$Fe-act $+ 5O_2 + 12CO_2$

phase at low temperatures (relevant for Elbanean deposits), and SO_2 is the most abundant S-bearing species at high temperatures (above 500°C). f_{H_2O} and f_{H_2} decrease with decreasing pressure (Fig. 4.13).
At a given temperature, pyrite may be oxidized to hematite lowering f_{S_2} at fixed f_{O_2} (Fig. 4.14). Or hematite may be replaced by pyrite lowering f_{O_2} at fixed f_{S_2}. Magnetite may be replaced by hematite increasing f_{O_2} and by pyrite increasing f_{S_2} (Fig. 4.14).
However, the log f_{S_2} curve of the HMPy buffer will never cross the same curve of another buffer at any temperature or pressure (Shi (1992), Fig. 4.15). Thus, pyrrhotite is never in equilibrium with coexisting hematite and magnetite. The study of Shi (1992) also specifies the upper limits of f_{O_2} and f_{S_2} for HPy and MPy nonbuffering assemblages at different temperatures and a pressure of 2 kbars (Fig. 4.14). The stability fields shift with decreasing temperatures towards lower f_{O_2} and f_{S_2} values.
Fig. 4.15 shows the f_{O_2}, f_{S_2}, f_{SO_2}, f_{H_2}, f_{H_2O} and f_{H_2S} for different invariant reactions at a pressure of 2 kbars and various temperatures. The diagram also illustrates the upper limits of stabilities for the pyrite- and pyrrhotite-bearing assemblages. Note the increasing stability field for the assemblage hematite-pyrite with decreasing temperature.

4.6.4 Constraints on f_{O_2} and a_{CO_2}

The replacement of the Ca- and Fe-bearing mineral assemblages are probably based on local variations in f_{O_2}, a_{H_2O} or a_{CO_2}. The activity can be thought of as effective mole fraction of a component in a nonideal solution, just as the fugacity is the effective pressure of a nonideal gas. In order to constrict the prevailing conditions, an f_{O_2} - a_{CO_2} diagram was calculated for the deposits of Ginevro and Capo Calamita in the Ca-Fe-Si-O-H-C system, depending on magnetite, hedenbergite, andradite, ferro-actinolite, calcite, quartz, CO_2 and

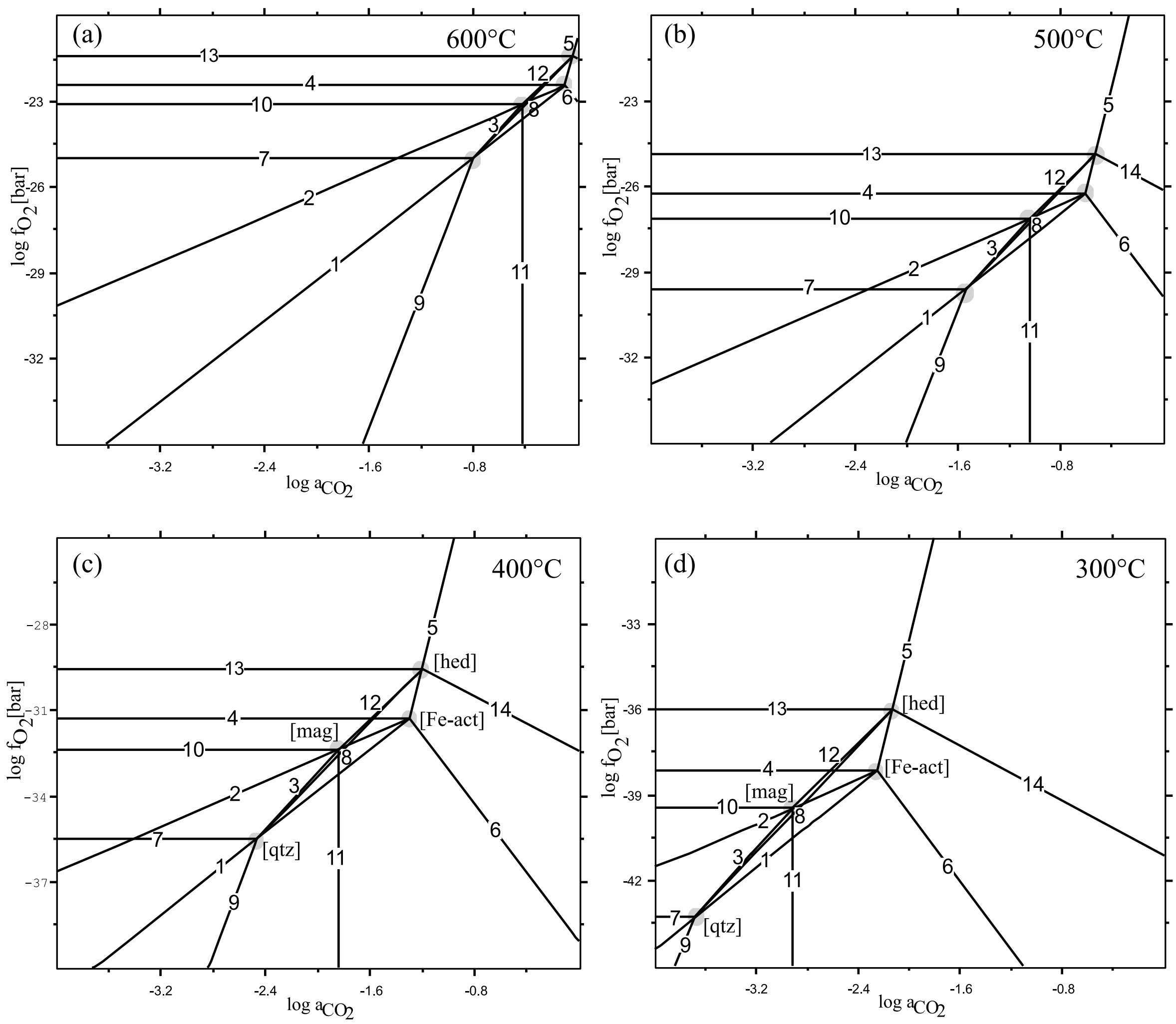

Figure 4.16: The f_{O_2} - a_{CO_2} diagram (Fig. 4.17) showing the involved reactions (Table 4.1) in order to clarify the various Ca-bearing skarn assemblages ranging between (a) 600°C, (b) 500°C, (c) 400°C and (d) 300°C. The diagram is based on a pressure of 1 kbar and calculated activities of $a_{and} = 0.8$, $a_{hed} = 0.8$, $a_{cc} = 0.9$ and $a_{Fe-act} = 0.06$. The position of invariant points shift with decreasing temperature towards lower f_{O_2} and lower a_{CO_2} values. Grey dots: Invariant points of hedenbergite (hed), ferro-actinolite (Fe-act), magnetite (mag), quartz (qtz). Note the increasing stability field in-between the invariant points during cooling of the system.

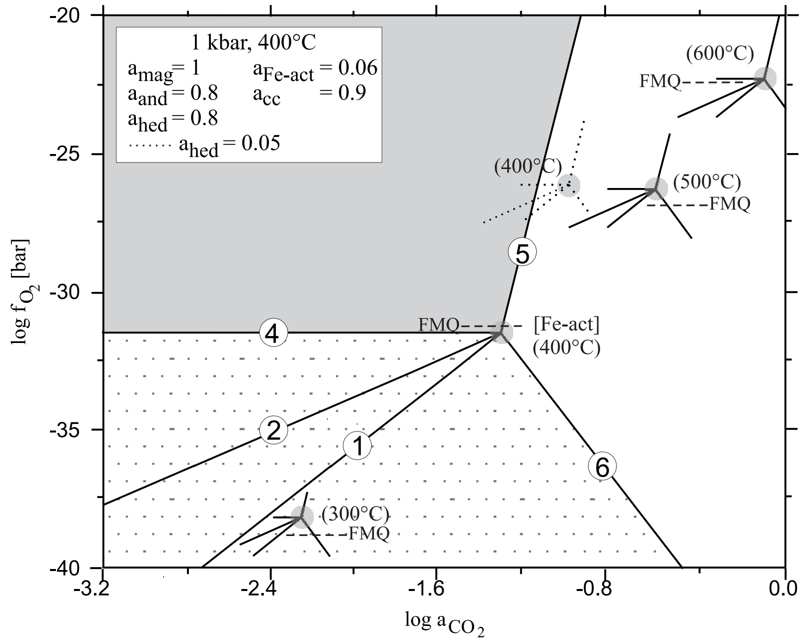

Figure 4.17: The zoomed f_{O_2} - a_{CO_2} diagram (out of Fig. 4.16) shows the reactions (1)-(5), Table 4.1 together with the synthetic fayalite-magnetite-quartz (FMQ) buffer curve in order to clarify the various Ca-bearing skarn assemblages. In the range of 300-600˚C the position of the invariant point (ferro-actinolite) shifts with decreasing temperature towards lower f_{O_2} and a_{CO_2} values (grey dots) from log f_{O_2} = -22.4 bar at 600˚C to -38.2 bar at 300˚C, while log a_{CO_2} changes from -0.1 at 600˚C to -2.2 at 300˚C. Dotted lines: Exemplarily shown reaction lines for 400˚C and a_{hed} = 0.05.

Table 4.2: Mineral reactions involving magnetite (mag), hedenbergite (hed), andradite (and), ferro-actinolite (Fe-act), calcite (cc) and quartz (qtz). The diagram is based on a pressure of 1 kbar, calculated activities of $a_{and} = 0.8$, $a_{cc} = 0.9$, $a_{Fe-act} = 0.06$ and the min. value of $a_{hed} = 0.05$, representative for the east flank of the Capo Calamita deposit.

reaction no.	**mineral reaction**	
(1)	12and + 18CO_2	→ 2mag + 18hed + 18cc
(2)	2and + 2qtz + 2CO_2	→ 4hed + 2cc + O_2
(3)	9hed + 2O_2	→ mag + 3and + 9qtz
(4)	6and + 18CO_2	→ 4mag + 18cc + 18qtz + O_2
(5)	6hed + 6CO_2 + O_2	→ 2mag + 6cc + 12qtz
(6)	6Fe-act + 12cc + O_2	→ 2mag + 24hed + 12CO_2 + 6H_2O
(7)	4hed + 2mag + 8qtz + 2H_2O	→ 2Fe-act + O_2

H_2O (GEO-CALC, Berman et al. (1987); Lieberman & Petrakakis (1990)). Due to the thermodynamic database of Berman (1988) and Ghiorso & Evans (2002) isothermic log f_{O_2} - log a_{CO_2} diagrams from 300°C up to 600°C were calculated in order to clarify the various Ca-bearing skarn assemblages.

Magnetite was regarded as a pure end member in accordance with microprobe analyses (Chapter 3). The solution model of Holland (1990) is used for the calculation of end member activities for hedenbergite, that of Cosca et al. (1986) for andradite and a "mixing on site" model for calcite and ferro-actinolite.

The resulting activities ($a_{and} = 0.8$, $a_{cc} = 0.9$, $a_{Fe-act} = 0.06$ and $a_{hed} = 0.8$) were plotted in a f_{O_2} - a_{CO_2} diagram (Fig. 4.16) for 300°, 400°, 500° and 600°C, showing the involved reactions (Table 4.1). In the range of 300-600°C the topologic relations between the reactions (1)-(14) are not similar and the position of the invariant points shift with decreasing temperature (Fig. 4.16, 4.17). The zoomed invariant point for ferro-actinolite (Hellner & Schurmann (1966), Fig. 4.17) for example shifts from log f_{O_2} = -22.4 bar at 600°C to -38.2 bar at 300°C, while log a_{CO_2} changes from -0.1 to -2.2, as well as the synthetic fayalite-magnetite-quartz buffer curve decreases with decreasing temperature.

Note, that the maximum range of a_{hed} between 0.8 (Fig. 4.16) and 0.05 (occurring at the east flank of the Capo Calamita deposit) is examplarily itemized for $a_{hed} = 0.05$ in Table 4.2 showing less involved reactions; whereas the other activities are stable. The invariant point of ferro-actinolite is situated for $a_{hed} = 0.05$ at higher log f_{O_2} and log a_{CO_2} related to $a_{hed} = 0.8$; for example at 500°C: Δlog $a_{CO_2} = 0.3$ and Δlog $f_{O_2} = 5.34$.

The f_{O_2} - a_{CO_2} diagram restricts the different Ca-mineral assemblages:

Assuming a temperature of 400°C, the formation of andradite (reaction (3), grey area in Fig. 4.17) refers to a fluid phase with log $a_{CO_2} < -1$ ($a_{CO_2} < 0.1$). For 600°C andradite points to a higher CO_2 activity with $a_{CO_2} < -0.1$ ($a_{CO_2} < 0.8$).

The carbonate-bearing samples from the Capo Calamita deposit indicate higher f_{O_2} and higher a_{CO_2} values (white area) and gave minimum values for $a_{hed} = 0.05$. Salite-bearing samples were less oxidized (dotted area) and show lower a_{CO_2} values.

The temperature constraints are in good agreement with magmatic to hydrothermal trend proved for the Elbanean skarn formation. The formation of contact-metamorphic Ca-minerals between 600°C and 300°C refers to the above described estimations of f_{O_2} and a_{CO_2}.

4.7 Conclusions

- The typical contact metamorphic mineral ilvaite acts as a significant index mineral. Marginally dissolved ilvaite crystals included in pyrite from the Rio Marina deposit were formed by relatively high f_{S_2}. After Gustafson (1974) the minimum level for formation of the surrounding pyrite mineral gave f_{S_2} around 10^{-4} bar (at 2 kbar and below 527°C), after Gustafson (1974).

- The high temperature breakdown of ilvaite is given at high oxygen fugacity, near the magnetite-hematite buffer (MH) and above:

$$ilvaite \leftrightharpoons andradite + quartz + magnetite$$

At moderate and low f_{O_2} in the vicinity of the nickel-nickel oxide buffer (NNO) and under more reducing conditions (for the fayalite-magnetite-quartz buffer):

$$ilvaite \leftrightharpoons hedenbergite + magnetite$$

These appraisals are in good agreement with the formation conditions of hedenbergite (Fig. 4.7). Relevant for the reaction andradite-hedenbergite in Elba are f_{O_2} between 10^{-33} bar and 10^{-18} bar, estimated after the maximum temperature appraisals of Dimanche & Ruiz (1969); Dimanche (1971) and Dünkel (2001).

- Based on experimental data of univariant reactions depending on sulfur activity (Barnes (1979), Fig. 4.12) and pressure, subjected to the Fe-Si-O-H-S system (Shi (1992), Fig. 4.14), variations in mainly oxygen and sulfide fugacities (Shi, 1992; Burt, 1971b) result in the replacement of older hematite and magnetite generations.
  In the shallow Elbanean deposits (supposed pressure of 1 kbar) with decreasing temperature the stable mineral assemblages change from starting pyrite-magnetite formation to stable pyrite-hematite formation. Constraints are made according to Fig. 2.14 and the results are in good agreement with the observed geological and mineralogical processes discussed in Chapter 1-3.

- The supposed fluid phase composition of the hematite-magnetite-pyrite assemblage can also be estimated (Fig. 4.15, Shi (1992)) and presents a first approximation, based on experimental data applied to Elbanean deposits.

- It is possible to reconstruct the path along the reaction equilibrium of the involved minerals, as shown for the Terra Nera deposit in Fig. 4.14. In the Capo Calamita deposit a slightly lower oxygen-fugacity (f_{O_2}) resulted in the formation of pyrrhotite.
  The results are in agreement with the geological and mineralogical investigations described above, although the illustration (Fig. 4.14; Shi (1992)) does not consider the cooling of the system. Re-mobilisation combined with variation of the physico-chemical conditions causes the alternating crystallization of minerals.

- Activities representative for the deposits of Ginevro and Capo Calamita are $a_{and} = 0.8$, $a_{cc} = 0.9$, $a_{Fe-act} = 0.06$ and a_{hed} between 0.8 and 0.05, resulting in the mineral reactions shown in Table 4.1 and Table 4.2.

- Due to the thermodynamic database of Berman (1988) and Ghiorso & Evans (2002) isothermic log f_{O_2} - log a_{CO_2} diagrams were calculated for the Ginevro and the Capo Calamita deposit: Assuming a temperature of 400°C, the formation of andradite (Fig. 4.17) refers to a fluid phase with log $a_{CO_2} < -1$ ($a_{CO_2} < 0.1$). For 600°C andradite points to a higher CO_2 activity with $a_{CO_2} < -0.1$ ($a_{CO_2} < 0.8$).

- The carbonate-bearing samples from the Capo Calamita deposit indicate higher f_{O_2} and higher a_{CO_2} values and gave additionally minimum values for $a_{hed} = 0.05$. Salite-bearing samples were less oxidized (dotted area) and show lower a_{CO_2} values.

- The constraints on f_{O_2} and a_{CO_2} are in perfect agreement with the projections of log f_{O_2} - temperature after Gustafson (1974) and the estimated fluid fugacities in the Fe-Si-O-H-S system (Shi, 1992).

- The temperature constraints are in good agreement with magmatic to hydrothermal trend proved for the Elbanean skarn formation. The formation of contact-metamorphic Ca-minerals between 600°C and 300°C refers to the above described estimations of f_{O_2} and a_{CO_2}.

- Certainly, the genesis of the east Elba ore deposits cannot be finalized by this first approximation, based on experimental data. More detailed geochemical data (see Chapter 5 and 6) are required for a better understanding of the compositional variations of fluids and the emplacement of Elba iron ores.

Chapter 5

Isotopic studies

Isotopic investigations, particularly the stable isotopes of C, O and S are critically important in documenting the multiple fluids present in most skarn systems (Rye & Ohmoto, 1974; Shelton, 1983; Ohmoto & Goldhaber, 1997; Bowman, 1998). The pioneering study of Taylor (1971) demonstrated the importance of both magmatic and meteoric waters in the evolution of skarns. Fractionation or separation of naturally occurring stable isotopes occurs as a result of their different masses. Such a fractionation is common in all physico-chemical processes such as vaporization, condensation, melting, crystallization or diffusion and by chemical reactions. Reaction rates and accompanying isotope exchange is a function of the species involved and their composition (Rollinson, 1993).

5.1 Sulfur isotopic study

Sulfur isotopic studies on a variety of sulfide minerals (including pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite) from Elbanean deposits (Capo Calamita, Rio Marina, Il Porticciolo) have been examined in order to clarify the source of sulfur in ore forming fluids (Fig. 5.1).
First comparative studies on Elbanean and Tuscan pyrites were made by Deschamps et al. (1983a) and Deschamps et al. (1983b). First detailed sulfur isotopic studies were made in the context of a unpublished diploma thesis by Erz (2000) within our "Elba-Project" supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft. The data of Erz (2000) align with the outcome of this study and are included here.

5.1.1 Method

The S-isotope compositions were measured in an automated fashion, using a Carlo Erba (CE 2500) elemental analyzer linked to a Finnigan MAT Delta Plus XL mass spectrometer. The on-line continuous flow sulfur isotope measurements were performed according to the method of Giesemann et al. (1994). The samples were reacted at 1050°C in a He-carrier gas spiked with oxygen. The SO_2 produced was separated from other combustion gases by gas chromatography. Any SO_3 produced was reduced to SO_2 by passing the gas over metallic Cu held at 650°C.
Final results were calibrated against international standards (IAEA standards S 1 to S 3 and NBS 123 (ZnS)) with accepted values of -0.3, -32.1 and 17.1 ‰, respectively. The resulting δ^{34}S values are expressing the differences between the S-isotopic ratio of a sample relative

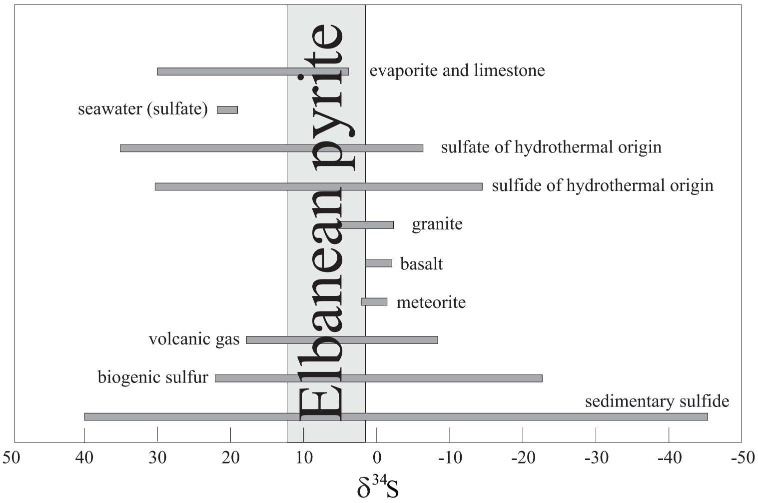

Figure 5.1: Variation of sulfur isotopic composition (δ^{34}S values in ‰) in rocks, waters and volcanic gases from Hoefs (1997), compared to those of Elbanean pyrites, pyrrhotites and chalcopyrites made by Erz (2000) and in this study.

to Cañon Diablo Troilite (CDT) in parts per thousand. The external reproducibility of the standards is better than 0.1 ‰.

$$\delta^{34}S = \left(\frac{(^{34}\mathrm{S}/^{32}\mathrm{S})_{sample}}{(^{34}\mathrm{S}/^{32}\mathrm{S})_{CDT}} - 1 \right) \text{ x } 1000$$

5.1.2 Possible sulfur sources

Seawater sulfate: Sulfur ions are always present in seawater, mainly as sulfate ions (Fig. 5.1). The δ^{34}S curve from Claypool et al. (1980) indicates values of 12 to 17 ‰ for Triassic seawater, Miocene seawater sulfate is mainly in the range of 21 to 22 ‰. The inorganic fractionation between sulfate and sulfide is predominantely a function of temperature, f_{O_2} and pH (Faure, 1986). Higher temperatures of precipitation result in smaller δ^{34}S fractionation between sulfate and sulfide ions.
For example, at 500°C H_2S should have δ^{34}S values about 14 ‰ lower and at 400°C about 17 ‰ lower than the original seawater sulfate. Hence, δ^{34}S values of 7 to 8 ‰ (or 3 to 4 ‰, respectively) are expected for precipitation of sulfides from Miocene seawater. δ^{34}S values close to the seawater isotopic composition should be the case for high-temperature formation of ore. High fractionation (resulting in light sulfides) refers to low-temperature deposits (Ohmoto & Lasaga, 1982).

Sulfur from surrounding rocks: Ore forming sulfur could be derived from the evaporitic rocks of the Upper Triassic cavernous limestones ("calcare cavernoso", see Chapter 1), which are in stratigraphic contact to the Verrucano Formation containing the northernmost deposits of Elba (Rio Marina and Rio Albano). These rocks of evaporitic origin contained gypsum, which may have provided sulfate ions to solution. Isotope exchange between sulfide already present in the fluid and dissolved sulfate from the "calcare cavernoso" formation changed the isotopic composition of total sulfur in solution relevant for pyrite precipitation.

Table 5.1: Sulfur isotopic composition (δ^{34}S, relative to Cañon Diablo Troilite (CDT), ± 0.3 error) of pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite from different Elbanean deposits; number of measurements = 10. Note the decrease in δ^{34}S values from N (Rio Marina) to S (Capo Calamita) and the low values of the earlier (”older”, see Chaper 2) species of chalcopyrite.

	δ^{34}S [‰]	$\delta^{34}S_{mean}$ [‰]
Pyrite R. Marina	7.77	
Pyrite R. Marina	7.70	7.74
Pyrrhotite Porticciolo	6.98	
Pyrrhotite Porticciolo	6.91	
Pyrrhotite Porticciolo	7.47	
Pyrrhotite Porticciolo	7.62	7.25
Pyrite C. Calamita	7.43	
Pyrite C. Calamita	6.81	7.12
Chalcopyrite C. Calamita	5.59	
Chalcopyrite C. Calamita	5.65	5.62

Basaltic magmatism, as is for example represented by the ophiolite sequence of complex IV (Trevisan (1950), see Chapter 1), may have initiated hydrothermal convection where sulfur from basaltic rocks might have been leached (Shanks et al., 1981). But the known occurrences of Elbanean basaltic rocks are tectonically overlying the ore deposits, making the basalt-derived sulfur source unlikely. Nevertheless, basaltic rocks could be part of buried basement nappe stacks (Finetti et al., 2001). Moreover, no significant concentration of organic material is known, which could have produced a relevant amount of H_2S.

Magmatic sulfur: The δ^{34}S values of magmatic sulfides ranges in general around zero ‰ and show littler variation (Fig. 5.1). Ore deposits that are the result of a meteoric, metamorphism or sedimentation activity typically show a wider range of δ^{34}S values and tent to be higher (Rye & Ohmoto, 1974; Graham & Valley, 1992; Ohmoto & Goldhaber, 1997).

5.1.3 Results and discussion

Sulfur isotopic studies on a variety of sulfide minerals (pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite) from Elbanean deposits, summarized in Fig. 5.1 and Table 5.1, indicate a very narrow range of δ^{34}S values. An overview of the ranges in δ^{34}S of pyrite (py II, see Chapter 2) and pyrrhotite in the deposits is given by Erz (2000) in Fig. 5.2.

- The δ^{34}S values of all sulfides from east Elbanean deposits are rather homogeneous, ranging from $\delta^{34}S = 1.7$ to 12.1 ‰ (relative to CDT, Erz (2000)). Low δ^{34}S values lie within the range considered typical for magmatic values (Rye & Ohmoto, 1974). The highest tempered deposit, Sassi Neri (Fig. 5.2), shows the lowest δ^{34}S values ($\delta^{34}S_{mean} = 1.7$ ‰, Erz (2000)). The close spatial relation of the Sassi Neri deposit

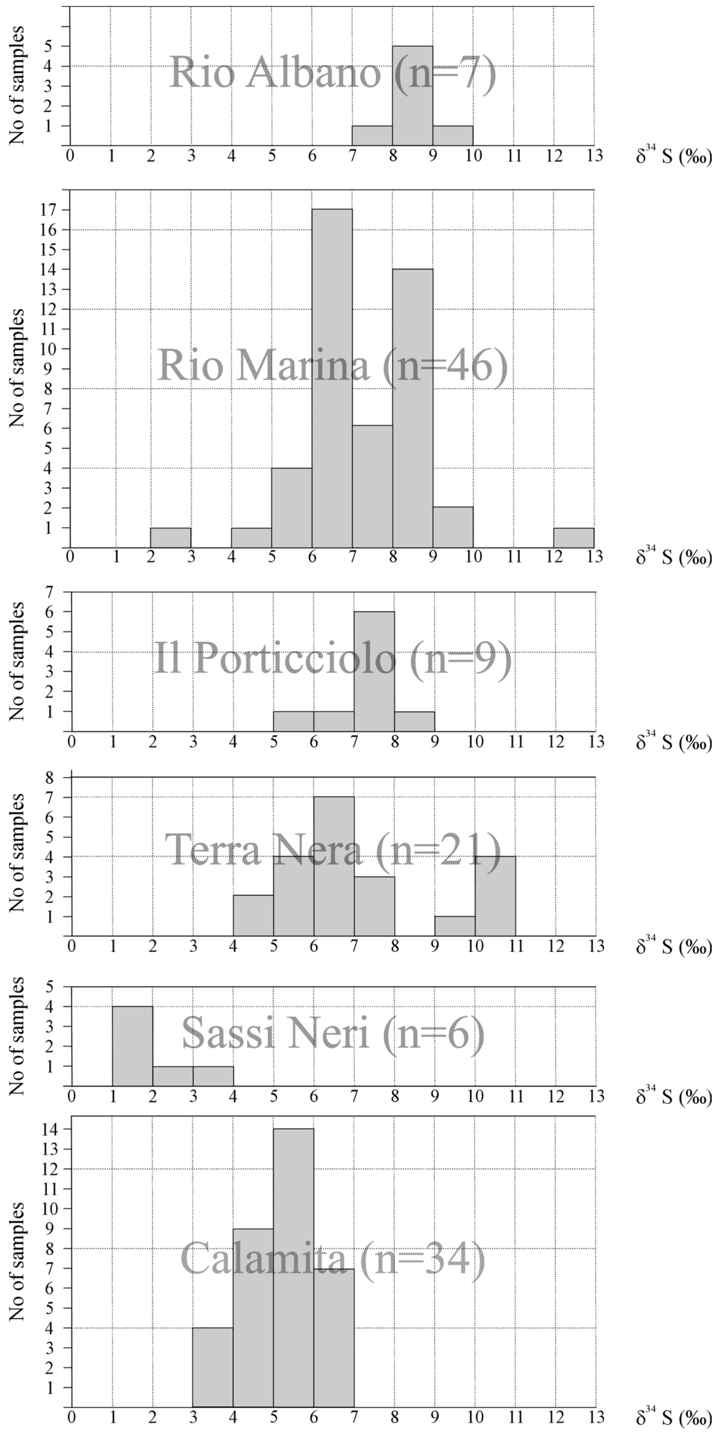

Figure 5.2: Sulfur isotopic composition of pyrite and pyrrhotite (Il Porticciolo) from different deposits from N to S; number of measurements = 123, after Erz (2000).

to the intrusive body, as well as δ^{34}S values close to zero, confirm a magmatic sulfur source (Erz, 2000).

- The increase of δ^{34}S values with increasing distance from the intrusion characterize the decreasing influence of magmatic sulfur towards the north and an increasing influence of sulfur derived from sedimentary wall rocks. The range of isotopic composition and distribution fits best with those known from ophiolitic rocks or magmatic sulfides.
  Mixing of magmatic sulfur with sulfur from the country rocks or an isotope exchange between intrusion-derived sulfur, with sulfate or sulfide ions from the surrounding rocks (including evaporites) along the fluid flow path (Megaw, 1988) is possible for the more distal skarn bodies (e.g. Il Porticciolo).

- Although different lithologies (gneiss, limestones or sandstones, see Chapter 1) from the country rocks, there is only a small difference in isotopic composition of minerals in the ore or skarn bodies. Therefore the isotopic trend is attributed to a fluid dominated convection system. The small variety of the δ^{34}S values argues against bio-mineralization but for an inorganic process as described detailed by Kajiwara-Yoshimichi (1992) and Li-Bin (1993) for the Kutoko Mine, Japan.

- All δ^{34}S values within each deposit are normally distributed and rather homogeneous. No extreme high or low values occur within each deposit. This relatively small range in δ^{34}S values can be interpretes as one single magmatic source with high fluid:rock ratios. The samples from Rio Marina and Terra Nera show the most distinct variations in δ^{34}S values (Fig. 5.2). But no isotopic zoning between the center and the rim of the pyrites can be assumed. The outlier are small remnants or inpurities of ilvaite and mainly specularite, which is locally replaced by the analyzed, younger pyrite (Chapter 2).

- Contribution of bacteriogenetic sulfide is unlikely, because the δ^{34}S values are too high and the range in δ^{34}S values is too small (e.g. Eldridge et al. (1988); Passier et al. (1999)). Moreover, an open sulfide-sulfate-system that would be required to generate the Elbanean sulfide formation commonly produces sulfides with δ^{34}S values up to -50 ‰ (Passier et al., 1999).
  Contribution of seawater sulfate and syn-Messinian ore formation as suggested by Arnold (1976), or epigenetic ore formation linked to seawater circulation in a convection system can be ruled out, because the conditions for inorganic sulfate reduction are not given in the geological context of Elba (Erz, 2000).
  Nevertheless, Arnold (1976) interpreted pyrite from the Rio Marina deposit (δ^{34}S values from -2.5 to 6.0 $\pm$ 0.5 ‰) as derived from seawater by bacterial sulfate reduction. But assuming upper Triassic seawater with $\delta^{34}S_{sulfate}$ values of 17 ‰ (Rye & Ohmoto, 1974; Ohmoto & Goldhaber, 1997), bacterial reduction as a pyrite forming process would result in δ^{34}S below -23 ‰ (Goldhaber & Kaplan, 1974; Chambers & Trudinger, 1979; Passier et al., 1999).
  Besides, euhedral and framboidal pyrites from the sapropel in Pleistocene sediments from the eastern Mediterranean show δ^{34}S values below -40 ‰ (Passier et al., 1999).

5.2 Oxygen isotopic study

Large scale interactions between cooling magma at shallow depth and large volumes of meteoric water or seawater is common and it is important to understand the origin of ore deposition and the related alteration of the country rock. Ore-bearing hydrothermal solutions (mobilized by igneous intrusives) and therefore present water, initially dissolved in the magma, is available to transport metals as complex ions or molecular in chlorine brines (Taylor, 1974). In order to interpret the analyzed data, it is necessary to know the equilibrium oxygen isotope fractionation factor between the minerals. The most common practice are oxygen isotope exchange measurements between mineral and water (Clayton et al., 1972; Matsuhisa et al., 1979; Matthews et al., 1983). Equilibrium fractionation factors for mineral pairs may then be derived from combining the different mineral-water fractionation data (Bottinga & Javoy, 1975, 1987; Chiba et al., 1989; Clayton et al., 1989; Zheng, 1991, 1993, 1995; Rosenbaum & Mattey, 1995).
Studies of Rye & Ohmoto (1974) present calculations estimating the oxygen isotope composition of water that participated in deposition of metal oxides and silicates to identify the source of the fluid. They show that hydrothermal fluids have diverse origins: meteoric water, trapped sea water, geothermal water, connate formation water as well as metamorphic or magmatic water. These diverse waters may, in certain cases, be distinguished using mineralogic and stable isotopic studies. The water:rock interaction varies between extremes, depending on the water:rock ratio. When the water:rock ratio is large, the $\delta^{18}O$ value of the water dominates and the $\delta^{18}O$ value of the rock is modified (and vice versa, Taylor (1967, 1974)).
It is well known that iron minerals are strongly depleted in ^{18}O relative to silicate minerals (Zheng & Simon, 1991). In general, the $\delta^{18}O$ values of magmatic water range between +5 and +10 ‰, the values of metamorphic water have a relatively wide range of $\delta^{18}O$ from +5 to +25 ‰ (Taylor, 1974). Meteoric water is usually depleted in ^{18}O relative to SMOW with $\delta^{18}O$ values ranging from -20 to 0 ‰ (Taylor, 1974; Faure, 1986). In general, sediments show $\delta^{18}O$ values between 5 and 40 ‰ (Faure, 1986). Less certain is the isotopic composition of seawater in the past, described for example by (Claypool et al., 1980). Therefore the local oxygen isotope composition of Tyrrhenian carbonates with $\delta^{18}O$ between 21 and 36 ‰, were made in this study for Messinian limestones from Tuscany (Table 5.7).
Oxygen isotopes of the cogenetic mineral pairs quartz-magnetite and magnetite-andradite were studied. The temperature-dependent isotope fractionation between pairs of cogenetic minerals provides a sensitive indicator of the temperature of mineral and rock formation (Bottinga & Javoy, 1987; Chiba et al., 1989; Clayton et al., 1989; Yaquian & Jibao, 1993; Fortier et al., 1995). The oxide-silicate analyses are particularly suitable thermometers as well as indicators for equilibrium/disequilibrium and mineralization processes.

5.2.1 Method

A laser assisted fluorination technique (Sharp (1990) modified by Mattey & Macpherson (1993)) has been used for the determination of $^{18}O/^{16}O$ in microgram quantities of coexisting silicate and oxide minerals.
Focussed high-power laser heat sources, in the presence of a fluorinating agent, allow for oxygen extraction for stable isotope analysis directly from small sample grains. The oxygen

of magnetite, andradite and quartz (weight of mineral content ca. 2 mg) was extracted after the method of SHARP (1990) but using F_2 and a platinum sample holder. The released oxygen passed successively over a cold trap and through hot KCl fluorine-getter for cryogenic clean-up and is collected as O_2 on molecular sieve.
The O-isotope ratios are measured on a Finnigan MAT 252 mass spectrometer and the result is normalized relative to NBS - 28 quartz value of 9.64 ‰ against the international standard VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water):

$$\delta = \frac{({}^{18}O/{}^{16}O_{sample} - {}^{18}O/{}^{16}O_{standard})}{{}^{18}O/{}^{16}O_{standard}} \cdot 1000$$

The oxygen yields were greater than 95 % and the $\delta^{18}O$ values are reproducible with an accuracy of ± 0.1 ‰. The fractionation factor $\alpha_{(X,Y)}$ for the equilibrium isotopic fractionation between X and Y is given by

$$\alpha_{(X,Y)} = \frac{(O^{18}/O^{16})_X}{(O^{18}/O^{16})_Y}$$

where $(O^{18}/O^{16})_X$ is the atomic oxygen isotope ratio for phase X, which is in isotopic exchange equilibrium with phase Y.
The presented mineral - mineral fractionations (of 21 samples and 43 measurements) were calculated from measured values according to methods described by ZHENG & SIMON (1991) and ZHENG (1991, 1993, 1995) for calculating oxygen fractionations in metal oxides.
The values of the thermodynamic isotope fractionation factor of oxygen between the metal oxides and silicates are calculated for temperatures in the range between 0 and 1200°C. The $10^3\ln\alpha$ values are obtained for oxygen isotope fractionations between magnetite-quartz, quartz-water and magnetite-water, and magnetite-andradite, magnetite-water and andradite-water, respectively.

5.2.2 Quartz-magnetite

The measured $\delta^{18}O$ values for this sensitive thermometer are given in Table 5.2 and 5.3. The isotope ratios of the mineral pairs quartz-magnetite are based on the following coefficients and calculations (ZHENG & SIMON, 1991; ZHENG, 1991)), the resulting temperatures are given by the quadratic equation below:

$$\begin{aligned}
1000\ ln\ \alpha_{qz-H_2O} &= 4.24 \times 10^6 T^2 - 3.78 \times 10^3/T - 1.04 \\
1000\ ln\ \alpha_{mag-H_2O} &= 3.02 \times 10^6 T^2 - 12 \times 10^3/T + 3.31 \\
1000\ ln\ \alpha_{qz,mag} &\cong \delta^{18}O_{qz} - \delta^{18}O_{mag} = 1.22 \times 10^6/T^2 + 8.22 \times 10^3/T - 4.35 \\
\Delta T^2 &= 1.22 \times 10^6 + 8.22 \times 10^3 T - 4.35 T^2 \\
0 &= (\Delta + 4.35)T^2 - 8.22 \times 10^3 T - 1.22 \times 10^6
\end{aligned}$$

$$\text{therefore} \qquad T_{1,2} = \frac{8.22 \times 10^3 \pm \sqrt[2]{(-8.22 \times 10^3)^2 - 4(\Delta + 4.35)(-1.22 \times 10^6)}}{2(\Delta + 4.35)}$$

The measured isotopic ratios were additionally calculated with coefficients from TAYLOR (1968); ANDERSON et al. (1971); BOTTINGA & JAVOY (1975, 1987) for magnetite and with coefficients from TAYLOR (1967) and CLAYTON et al. (1972) for low quartz (in BOTTINGA & JAVOY (1973)), showing temperature differences up to 50°C.
However, the used method of ZHENG & SIMON (1991) and ZHENG (1991, 1993, 1995) gave

Table 5.2: $\delta^{18}O$ analyses (in ‰) of coexisting quartz, andradite and magnetite from the east Elba iron ore deposits from south (Ginevro) to north (Rio Albano), measured by laser ablation; in brackets: uncertain values of poor balance, less material or - applying for quartz-magnetite in Ginevro: isotope ratios which exclude cogenetic formation; $n.d$ = not detected.

locality		quartz	andradite	magnetite
R. Albano	Capo Pero	*n.d*	–	-2.15
	Capo Pero	17.65	–	-1.71
R. Marina	deposit	10.30	–	-2.42
	deposit	*n.d*	–	-1.03
	deposit	9.81	–	-2.80
	skarn	*n.d*	–	-5.09
C. Calamita	Nuova Zona	–	1.42	(0.48)
	Nuova Zona	–	1.72	-1.19
	Nuova Zona	–	1.62	-1.25
	Nuova Zona	6.57	–	-1.25
	Nuova Zona	6.65	–	-1.30
	Nuova Zona	(8.01)	–	-1.80
	Palazzo	–	2.00	*n.d*
	Palazzo	–	1.17	-2.52
	Palazzo	–	*n.d*	(4.04)
	Palazzo	–	2.13	-1.52
	Vallone Basso	*n.d*	–	-1.13
	Vallone Basso	*n.d*	–	-1.85
	Vallone Basso	*n.d*	–	-0.92
	Vallone Basso	6.90	–	0.74
Ginevro	10 m NN	–	10.71	*n.d*
	10 m NN	–	10.85	*n.d*
	10 m NN	(3.34)	–	6.05

Table 5.3: Mean values of $\delta^{18}O$ analyses (in ‰) of coexisting quartz and magnetite from south (Capo Calamita) to north (Rio Albano) deposits, combined with calculated temperatures for each mineral pair.

locality		$\delta^{18}O_{qz}$ [‰]	$\delta^{18}O_{mag}$ [‰]	**Temp**$_{(qz,mag)}$
R. Albano	Capo Pero	17.65	−1.93	180°C
R. Marina	deposit	10.06	−2.08	345°C
C. Calamita	Nuova Zona	6.61	−1.45	515°C
	Vallone Basso	6.90	−0.79	535°C

Table 5.4: Mean values of δ^{18}O analyses (in ‰) of coexisting andradite and magnetite from south (Ginevro and Capo Calamita), combined with calculated temperatures for each mineral pair.

locality		$\delta^{18}O_{andr}$ [‰]	$\delta^{18}O_{mag}$ [‰]	**Temp**$_{(mag,andr)}$
C. Calamita	Nuova Zona	1.67	−1.22	600°C
	Palazzo	1.77	−2.02	475°C
Ginevro	10 m NN	10.78	6.05	405°C

reasonable results in agreement with independent geologic and mineralogic data and is an internally consistent set of fractionation factors. The difference to other thermometers is small and the choice of calibration has no influence on interpretation.

5.2.3 Magnetite-andradite

The resulting δ^{18}O values are given in Table 5.2 and 5.4. The cogenetic mineral pairs magnetite-andradite were calculated on the base and with coefficients of Zheng (1993) for andradite and Anderson et al. (1971) for magnetite as follows

$$1000\ ln\ \alpha_{andr-H_2O} = 3.76 \times 10^6/T^2 - 9.05 \times 10^3/T + 2.52$$
$$1000\ ln\ \alpha_{mag-H_2O} = -1.81 \times 10^6/T^2 - 3.41$$
$$1000\ ln\ \alpha_{mag,andr} \cong \delta^{18}O_{andr} - \delta^{18}O_{mag} = 5.57 \times 10^6/T^2 - 9.05 \times 10^3/T + 5.93$$
$$\Delta T^2 = 5.57 \times 10^6 - 9.05 \times 10^3 T + 5.93 T^2$$
$$0 = (5.93 - \Delta)T^2 - 9.05 \times 10^3 T + 5.57 \times 10^6$$

$$\text{therefore} \qquad T_{1,2} = \frac{9.05 \times 10^3 \pm \sqrt[2]{(-9.05 \times 10^3)^2 - 4(5.93 - \Delta)(5.57 \times 10^6)}}{2(5.93 - \Delta)}$$

5.2.4 Discussion

The presented calculations enable the estimation of the oxygen isotope composition of water that participated in deposition of metal oxides and silicates and to identify the source of water (Rye & Ohmoto, 1974). Isotope temperatures of involved minerals are approximate values, although the equations made in this study may still be used to illustrate the relationship between the different deposits. However, the reasonable results are in agreement with independent geologic and mineralogic data and gave an internally consistent set of fractionation factors.

The temperatures calculated from mineral formation are given in Table 5.3, 5.4 and Fig. 5.3. Inspection of the isotope ratios reveals that the quartz-magnetite equation in Ginevro and in one sample of the Nuova Zona (Capo Calamita deposit), produces isotope ratios which exclude cogenetic formation and is therefore omitted from Table 5.3. These data are not included in further interpretations, as well as the measurements of $\delta^{18}O_{quartz} = 8.01$ ‰ and $\delta^{18}O_{mag} = 0.48$ ‰ from the Nuova Zona or $\delta^{18}O_{mag} = 4.04$ ‰ from Palazzo (Capo Calamita deposit), which are caused by poor balance and impure material.

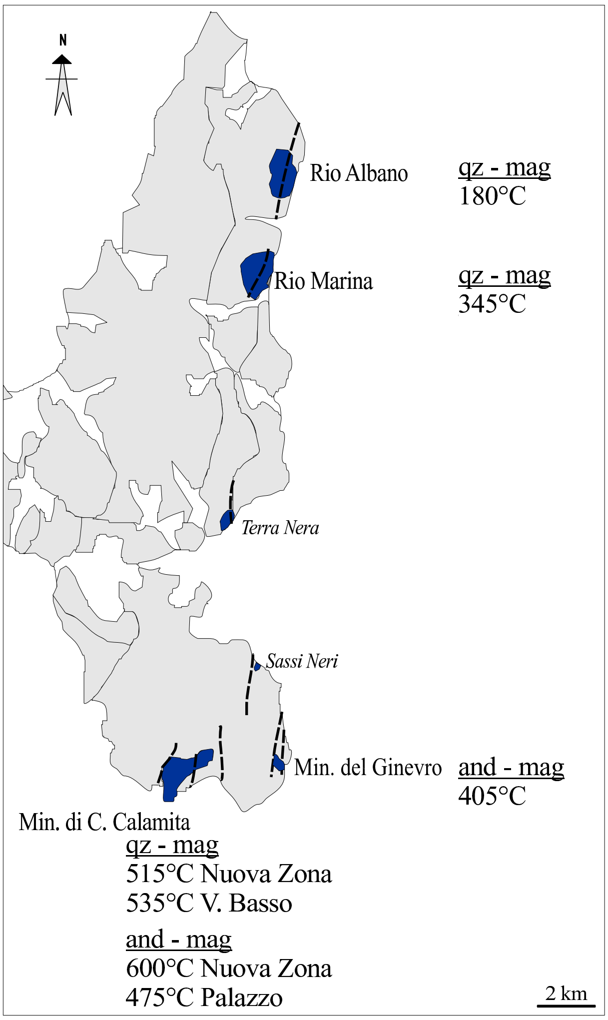

Figure 5.3: Calculated temperatures of $\delta^{18}O$ (in ‰) of coexisting quartz-magnetite (qz-mag) and magnetite-andradite (and-mag) mineral pairs for several east Elba iron ore deposits, depending on oxygen isotope fractionation. Fractionation factors after ZHENG & SIMON (1991); ZHENG (1991, 1993). Black: Major tectonic lines.

- As expected the iron oxides are strongly depleted in ^{18}O relative to Fe-bearing silicates and quartz (Taylor, 1974).
  The δ^{18}O values for coexisting quartz and magnetite indicate a decrease in the ^{18}O-content in magnetite, while the ^{18}O-content in quartz increases, with decreasing metamorphic grade (Zheng, 1991) and towards the north.
  The formerly regarded two-type distinction of Elbanean deposits (Chapter 2, 3, 4) can be confirmed: The Ginevro-type has higher Δ^{18}O ratios for the cogenetic mineral pair magnetite-andradite, than all other deposits (Table 5.4).
  The δ^{18}O values within each deposit and the resulting temperatures are consistent. In contrast, the δ^{18}O values of the iron ore deposits are different compared to each other (Table 5.2). The δ^{18}O values reveal a dominance of magmatic fluids as described by Cole et al. (1983); Haynes & Kesler (1988); Cartwright et al. (1997) and Buick & Cartwright (2000).

- The assumption of isotopic equilibrium between fluid and growing crystal appears to be valid in the crystals analyzed, because the oxygen isotope composition is not variable within each deposit and mineral (Table 5.2).

- The large variety of different host rocks like the carbonate-free Verrucano Formation (Complex III) without skarnization in Rio Albano or the carbonate-dominated wall rocks in the Capo Calamita deposit prove a fluid-controlled or temperature-controlled system.
  The little difference in isotopic composition of minerals in the ore or skarn bodies, irrespective the host rocks are gneiss, limestones or sandstones (see Chapter 1), and the isotopic trend is attributed to an increasing oxygen isotope exchange with meteoric water at low temperatures towards the north (about 180°C for Rio Albano). The suggested hydrothermal alteration occurred under oxidizing conditions and caused the formation of specularite.
  Small variations in the $^{18}O/^{16}O$ ratios, the lack of crystal-zonation within each deposit (see Chapter 2, 3) as well as the fluid inclusion data (see Chapter 6), argue against large variations in temperature and in isotopic composition (Onasch & Vennemann, 1995) and for high fluid:rock ratios without wide rock buffering influence (Bowman, 1998).
  The interaction and transport of meteoric ground water or ocean water through hot igneous rocks with large water:rock ratios or decreasing temperatures of the same fluid can produce an enrichment of ^{18}O in the water, which is well documented in increased $^{18}O_{qz}$ values towards the north (Table 5.2, Taylor (1974)).

- The circulating magmatic and meteoric waters contained low initial concentrations of iron. This is compatible with the chemical data of the underlying monzonite with low iron content (around 5 wt %). The characteristics of the ore-bearing fluids, which indicate high NaCl content (Chapter 4, 6), imply solutions carrying large concentrations of iron from the country rocks and involving large amounts of water. The initial δ^{18}O values for whole rock of unaltered andesitic igneous rocks give 6.5 ± 1 ‰ (Taylor, 1974). This are characteristic δ^{18}O values for magmatic rocks and similar to those measured in Capo Calamita and Terra Nera.
  The distance to the underlying intrusive body of monzonitic composition in Elba is an observable effect, with increasing δ^{18}O values caused by a larger contribution of meteoric water in greater distance to the intrusion, comparable to calculated δ^{18}O values for

whole rocks and quartz in the Tonopah mining district (Nevada, TAYLOR (1974)) and the Bohemia mining district (Oregon, TAYLOR (1971)).
On the other hand, in an iron oxide dominated deposit, for example in Rio Albano, the infrequent quartz adopts the oxygen isotopic signature of the prevailing iron ore (CLAYTON et al., 1972; BOWMAN, 1998). In the Apuane Alps petrographically similar conditions in iron oxide deposits also give $\delta^{18}O_{qz}$ values around 17 ‰ in a fluid system dominated by magmatic water (COSTAGLIOLA et al., 1990; BENVENUTI et al., 1991; LATTANZI et al., 1994).
Recapitulatory, the rising $\delta^{18}O_{mag}$ values towards the north are interpreted as a result of isotope exchange with an increasing rule of (overall small amounts of) meteoric water.

- Over the comparable deposits Capo Calamita, Rio Marina and Rio Albano for the cogenetic mineral pair quartz-magnetite as well as Ginevro and Capo Calamita for andradite-magnetite, it is to conclude:
  The temperature of ore formation and related wall-rock alteration can be estimated in the range between 600°C (magnetite-andradite) for the Capo Calamita deposit and 180°C (quartz-magnetite) in Rio Albano (Table 5.3, 5.4).
  Under the fulfilled condition of measuring the same and unaltered mineral generation, the highest temperature within each deposit and mineral pair represents the temperature peak, lower values show a later phase in cooling history. This is well documented in the deposit of Capo Calamita: The highest formation temperature is 600°C for andradite-magnetite and 475°C as cooling temperature. Supposably, the temperature peak was not reached in the Ginevro deposit.
  Neverthelass, over the Elbanean deposits the calculated temperatures reveal a gradient to lower temperatures towards the north under the assumption of equilibrium and no alteration after precipitation of ore and skarn minerals. The major deposit in the south, Capo Calamita, outlines the area of highest temperatures and may indicate the presence of a shallow plutonic body.
  The deposits of Capo Calamita and Ginevro show a pyrometasomatic formation, whereas the deposit of Rio Albano is of hydrothermal genesis, formed by temperatures below the critical temperature of water (Fig. 5.3).

- Although the sample distribution is not homogeneous, there is a clear suggestion that the area of lowest $\delta^{18}O_{qz}$ values represents both (a) the highest temperature solutions and/or (b) the zone where the most magmatic H_2O was pumped through. Either (a) or (b) is compatible with the suggestion that the hidden pluton is located in the southeast of Elba, because the high temperature plume of upward-moving fluid flow should be centered above the heat source.

5.3 Carbon isotopic study

Fluid flow during metamorphism has wide-ranging effects, including modification of the mineral, chemical, thermal and mechanical properties of rocks along flow path. However, the mechanisms of fluid flow are poorly understood. In contact metamorphic terranes, modification of stable isotope compositions of marbles by fluid infiltration has been measured in order to constrain the fluid fluxes.
The alteration of stable isotopes in marble, resulting from interaction between fluid and rock

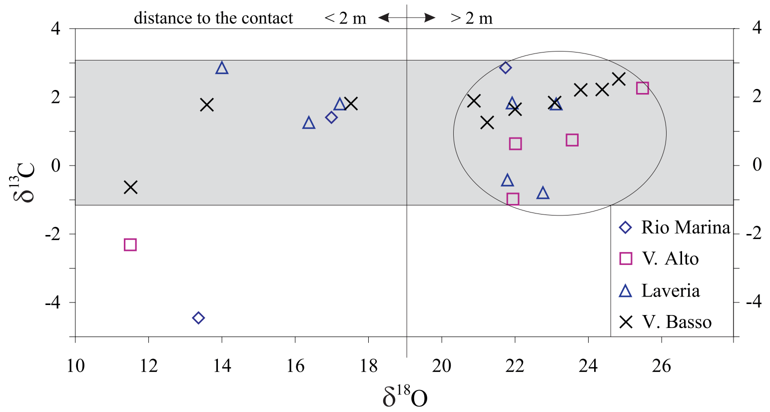

Figure 5.4: Isotopic composition of carbon (δ^{13}C) versus oxygen (δ^{18}O) in ‰ for Elbanean marbles depending on their distance to to the skarnified or mineralized contact. The 25 plotted δ^{18}O and δ^{13}C values from the Capo Calamita deposit (Vallone Basso, Vallone Alto, Laveria) and the Rio Marina skarn are listed in Table 5.5. Encircled: Main distribution of less altered Elbanean marbles.

were analysed for east Elba skarn formation. Samples from four localities, of unaltered host rocks as well as profiles depending on their distance to the iron ore contact were collected, where δ^{18}O and δ^{13}C gradients were produced by infiltration of fluids during contact metamorphism.

5.3.1 Method

The oxygen and carbon of calcite were measured after the method from McCrea (1950) modified by Usdowski & Hoefs (1993) with H_3PO_4. The final results were calibrated against the international standards VSMOW for oxygen and PDB (Belemnitella Americana from the Cretaceous Peede formation, South Carolina) for carbon.
The isotope ratios are calculated as δ values. R_{sample} represents the isotope ratio ^{13}C/^{12}C (or ^{18}O/^{16}O respectively) of the sample and $R_{standard}$ the ratio of the standards:

$$\delta^{13}C\ (‰) = \frac{^{13}C/^{12}C_{(sample)} -^{13} C/^{12}C_{(standard)}}{^{13}C/^{12}C_{(standard)}} \cdot 1000$$

Carbon isotopes are measured as CO_2 gas and precision is normally better than 0.1 ‰. The CO_2 is liberated from carbonates with acid or by thermal decomposition.
The carbon isotope composition in seawater is defined by δ^{13}C = 0 ‰, and marine carbonate has a narrow range of values between -1 and +2 ‰.

5.3.2 Results and discussion

The δ^{18}O and δ^{13}C analyses of unskarnified marbles and limestone profiles (depending on their distance to the contact) from the Capo Calamita deposit and the Torre di Rio Marina skarn are documented in Fig. 5.4 and Table 5.5. Oxygen and carbon isotopic data from calcite veins, breccias and interstices between skarn aggregates from several east Elba skarns and iron ore deposits are listed in Fig. 5.5 and in Table 5.6. As a reference, unaltered Messinian marine and lacustrine limestones from Rosignano, Tuscany, are given in Table 5.7.

Table 5.5: $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ analyses (in ‰) of unskarnified marbles and limestone profiles depending on the distance to the intrusive contact from the Capo Calamita deposit and the Torre di Rio Marina skarn.

locality		$\delta^{13}C_{PDB}$	$\delta^{18}O_{VSMOW}$
Rio Marina	marble lens in skarn	-4.45	13.36
	marble, 0.5 m far from skarn	1.41	16.99
	marble, 1 m far from skarn	2.86	21.74
Capo Calamita			
Vallone Alto	contact	-2.31	11.50
	1 m far from contact	-0.98	21.94
	1.5 m far from contact	0.64	22.01
	2 m far from contact	0.75	23.56
	3 m far from contact	2.26	25.48
Laveria	contact	2.86	14.00
	0.5 m far from contact	1.80	17.22
	1.5 m far from contact	1.26	16.37
	2.5 m far from contact	-0.42	21.79
	3.5 m far from contact	-0.79	22.76
	5.5 m far from contact	1.83	21.92
	6.5 m far from contact	1.80	23.12
Vallone Basso	contact	-0.63	11.51
	1 m far from contact	1.78	13.59
	1.5 m far from contact	1.81	17.52
	2 m far from contact	1.89	20.88
	2.5 m far from contact	2.53	24.83
	3 m far from contact	2.22	24.38
	7 m far from contact	1.84	23.08
	dolomite	1.26	21.24
	marble	1.65	22.00
	dolomite	2.21	23.79

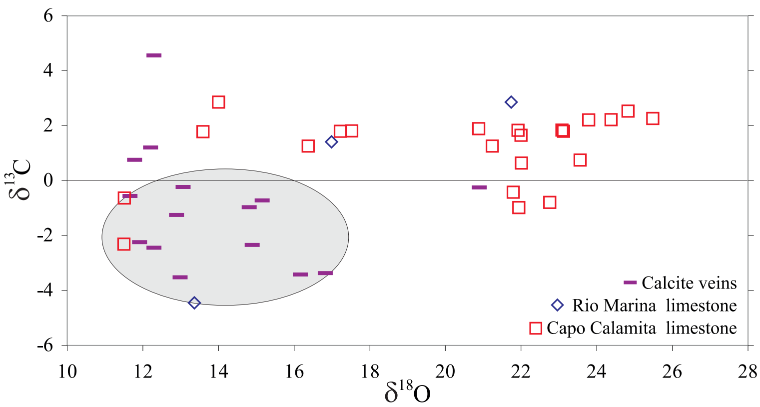

Figure 5.5: Isotopic composition of carbon ($\delta^{13}C$) versus oxygen ($\delta^{18}O$) in ‰ for Elbanean marbles, limestones, calcite veins, breccias and interstices from Capo Calamita and Rio Marina (Table 5.6 and Table 5.5). Grey: Main distribution of calcite veins, breccias and interstices.

Table 5.6: $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ analyses (in ‰) of calcite veins, breccias and interstices from east Elba iron ore deposits and skarns, documented from north (Rio Albano) to south (Ginevro).

locality		$\delta^{13}C_{PDB}$	$\delta^{18}O_{VSMOW}$
Rio Albano	calcite breccia	-2.34	14.89
	calcite vein	-6.15	13.44
	calcite interstice	-3.72	9.80
Rio Marina	calcite breccia	-3.37	16.82
	calcite breccia	-3.42	16.16
	calcite vein	4.56	12.29
	calcite vein	-1.69	8.91
	calcite interstice	-4.13	7.68
	calcite interstice	-3.40	7.02
	calcite interstice	-4.03	6.63
Capo Calamita			
Vallone Alto	calcite vein	-6.12	16.84
	calcite vein	-0.25	20.89
	calcite vein	-0.97	14.81
Laveria	calcite vein with magnetite	-3.52	12.98
Vallone Basso	calcite vein with magnetite	-0.56	11.66
	calcite vein with magnetite	-0.72	15.15
	calcite vein	1.21	12.20
	calcite vein	-2.44	12.29
	calcite vein	-2.24	11.91
	calcite vein	-0.23	13.06
	calcite vein	-1.25	12.89
	calcite vein	0.76	11.78
Ginevro	calcite vein	-5.07	8.12

Table 5.7: $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ analyses (in ‰) of unaltered Messinian marine and lacustrine limestones from Rosignano, Tuscany.

sample	$\delta^{13}C_{PDB}$	$\delta^{18}O_{VSMOW}$	rock type
To 1	−6.45	20,83	lacustrine limestones
To 4	−0.73	28,71	
To 5	−4.56	27,59	
To 7	−5.31	26,25	
To 2	0.49	36,48	marine limestones
To 3	0.20	35,53	
To 6	−0.05	34,99	

Integration of isotope analyses ($\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$) provides evidence that the fluids were channeled along cracks and grain boundaries within the marble, under the assumption of limited equilibration between rock and fluid (Lewis et al., 1998).
Vázquez et al. (1998) proved in a detailed study of stable isotope compositions of host limestones around the El Mochito deposit (Honduras), that the isotope exchange between hydrothermal fluid and limestone produced a strong decrease in $\delta^{18}O$ of up to 18 ‰ relative to the background limestone compositions. The decrease of $\delta^{13}C$ values up to 4 ‰ is smaller relative to inferred original limestone.

- The $\delta^{18}O$ and the $\delta^{13}C$ values of unskarnified marbles and limestone profiles depend on the distance to the skarnified or mineralized contact (Table 5.5). This is also clearly supported for similar deposits by studies of Jamtveit et al. (1995) and Vázquez et al. (1998).

- Plots of the $\delta^{18}O$ values along three sections show that $\delta^{18}O$ values of wall rocks are lowest in the ore zone and increase outward, forming a halo several meters in size. In the same plots, $\delta^{13}C$ values of the wall rocks do not show clear systematic spatial variations realtive to mineralization at the scale of sampling. Also, no significant variation was observed in the $\delta^{13}C$ values of the unaltered reference samples from Tuscany.
  There is no correlation between $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ values (Fig. 5.4). Rare inconsistent samples are probably related to irregular ore body outlines, to deposition of post-ore carbonate minerals or to locally lower fluid:rock ratios (Stenger et al., 1998).

- Low values of $\delta^{18}O$ ($\delta^{18}O$ = 11-14 ‰) are observed at the contacts (Table 5.5), whereas the signature of limestones in several meters distance shows an approximation to the unaltered reference samples from the Messinian Rosignano limestones with a mean value of $\delta^{18}O$ = 25.85 ‰ for lacustrine limestones and $\delta^{18}O$ = 35.67 ‰ for marine limestones (Table 5.7). The high values for the marine limestones are not reached in the low-grade metamorphosed Elbanean limestones, because the $\delta^{18}O$ values depend systematically upon the metamorphic grade (Rye et al., 1976).
  The process of silification probably contributed to lower $\delta^{18}O$ values in the marble, even in greater distance to the contact, due to high CO_2 pressures from decarbonatization. Another reason could be the loss of CO_2 from decarbonatization probably resulting in ^{18}O depletion in the marbles (Rye et al., 1976).

- The C isotope fractionation between H_2CO_3 and calcite is strongly temperature dependent. A fluid containing H_2CO_3 as the major carbon species would be buffered towards lower $^{13}C/^{12}C$ ratios as compared to a fluid with increasing temperatures (Sheppard & Schwarcz, 1970; Robinson, 1975; Vázquez et al., 1998). Therefore, significant changes in the C isotope composition of the wall rock may only be expected close to the ore deposit.
  In Elba, the high fluid:rock ratios and temperatures were not high enough to allow a significant change in the C isotope composition of the rock. Also, the system of C isotope fractionation is less sensitive than the oxygen system and the underlying plutonic bodies are relativ small. The typical small C isotope halo (Vázquez et al., 1998) with less than 1 m in diameter, as assumed in Table 5.5, may be related to the chemical composition of the fluid and/or a change in the specification of the C-bearing phases in the fluid with distance from the ore.

- Skarn zones and regions of low δ^{18}O values at iron ore - marble contacts mark channels of fluid flow. The fluid flow was channeled by fractures and contrasts in permeability, which is influenced by the lithology (as described for calcite and quartz enriched zones in general by Cartwright & Buick (2000)).
  In contrast to oxygen, carbon isotope compositions of the veins, breccias and interstices are generally different and lower than those of the surrounding wall rock (Tables 5.5 and 5.6). This difference tends to be larger in geater distance to the ore deposit, suggesting that the fluid flow became more channelized with distance from the ore deposit (Vázquez et al., 1998).
  This interpretation is compatible with the suggestion that faults and the major N-S-striking fractures of eastern Elba played an important role in fluid migration and were the focus of fluid flow (Dilles, 1982; Schultz & Hamann, 1985).

Chapter 6

Fluid inclusion studies

6.1 Introduction

Much of the skarn fluid inclusion (FI) literature has been summarized by Kwak (1986) and Kwak & Brown (1986). Meinert (1992) presented FI homogenization temperatures up to 750°C. In general, worldwide, FI data fall into the temperature range between 300°- 550°C. This is consistent with the relatively shallow geological settings inferred for the Elbanean skarn deposits.

The salinity in most fluid inclusions (FIs) in skarn minerals is high. Observed daughter minerals in FIs of skarn minerals include $CaCl_2$, $FeCl_2$, NaCl, KCl, $CaCO_3$, CaF_2, C, $NaAlCO_3(OH)_2$, Fe_2O_3, Fe_3O_4, AsFeS, $CuFeS_2$, and ZnS. Kesler et al. (1986) and Haynes & Kesler (1988) describe systematic variations in $NaCl : KCl : CaCl_2$ ratios of FIs from different skarns reflecting different fluid sources and varying degrees of mixing of magmatic, connate, and meteoric fluids. In general, magmatic fluids have $KCl > CaCl_2$ whereas $CaCl_2$-rich fluids appear to have interacted with sedimentary wall rocks (Kwak & Tan, 1981b). FIs can provide direct evidence for the presence of CO_2 (both liquid and gas), CH_4, N_2, H_S and other gases in hydrothermal fluids. Studies of gas phases and immiscible liquids in FIs typically show a dominance of CO_2, a critical variable in skarn mineral stability. Although no comparative studies are available, it appears that CH_4 is slightly more abundant than CO_2 in reduced systems (Drummond & Ohmoto, 1979, 1985; Gerstner et al., 1989), whereas CO_2 is more abundant than CH_4 in more oxidized systems such as copper and zinc skarns (Megaw, 1988).
Studies of FIs in different skarn minerals are particularly useful to document the temporal and spatial evolution of skarn-forming fluids and to correlate chemical changes, experimental and thermodynamic data (e.g. Kwak & Tan (1981a,b); Meinert (1987)). FIs also provide direct evidence for the temperature and salinity shift in most skarn systems between prograde and retrograde skarn events. For example, most garnet- and pyroxene-hosted FIs from iron skarns show homogenization temperatures in the range between 370° and 700°C and 300°-690°C, respectively, and salinities up to 50 wt% $NaCl_{equiv.}$; whereas FIs in retrograde epidote and quartz from crosscutting veins have homogenization temperatures in the range between 100°- 250°C and salinities of less than 25 wt% $NaCl_{equiv.}$ (Meinert, 1987).
Campbell & Robinson (1987) and Campbell (1991) introduced infrared (IR) microscopy to the study of FIs in some opaque ore minerals. This method allows observations in the near

infrared light wavelength range from 0.8 - 2.5 μm (= 800 - 2500 nm). FI studies in hematite (and Mn oxides) from different deposits in the Kalahari Manganese Field (South Africa) are published by Lüders et al. (1999).

6.2 Previous work on Elba skarns

The concentration process by pyrometasomatism for the first magnetite generation indicates temperatures of 450°C in Ginevro (determined in experiments from Gilbert (1966) in Dimanche & Bartholomé (1969); Dimanche (1971)), specified by the oxide stabilities of Popp et al. (1977a,b). For Rio Marina hematite, Deschamps et al. (1983b) estimated homogenization temperatures of fluid inclusions between 350 and 200°C (in quartz). Syn- to post-tectonic growth of the youngest, lamelliferous generation of hematite (specularite) occurred at low formation temperatures between 280 and 250°C, based on fluid inclusion studies (Deschamps et al., 1983b; Lippolt et al., 1995). This generation is present in all northern deposits (Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano).

6.3 Methods and basis of infrared microscopy

FIs in hematite and pyrite were studied using an Olympus-BHSM infrared microscope combined with an U.S.G.S. heating/freezing system at the Geoforschungsinstitut Potsdam. This combination of microscope and gas-flow heating/freezing system allows measurements in the temperature range between -190 and 600°C. The infrared image is transmitted to a monitor by an infrared TV camera. The resolution of the IR camera can be enhanced up to 2.5 μm by the use of a high-resolution IR-tube. For FI studies long-working distance IR objectives with magnifications up to 80x are used. For calibration, Synflinc standards and natural inclusions in transparent minerals were measured with the IR equipment and in transmitted light. The thickness of doubly polished thick sections of hematite and pyrite was chosen between 80 and 100 μm.
For this study 42 thick sections of hematite and pyrite from the deposits of Capo Calamita, Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano were prepared. 3 samples of pyrite (pyrite II, see Chapter 2) from Terra Nera and Rio Marina and 17 hematite samples (hem II and III, Chapter 2) were chosen for infrared investigation.

The method of infrared microscopy was chosen to characterize internal texture, to test the age relations for hematite generations and to obtain information about the composition of mineral forming fluids and their temperature of formation. Unfortunately, most hematites from the deposits are opaque. Incomplete martitization and alteration are probable reasons for the distinct differences in transmittance (Fig. 6.1, 6.2 and 6.3 e). The analyses documented in the following are tabulated in the Appendix.

6.4 Results

During heating the minerals, some samples became opaque prior to homogenization of the FIs (mainly from the Capo Calamita and the Rio Albano deposit), caused by a shift of band gap to higher wavelengths (Lüders & Ziemann, 1999). This decreasing IR transparence

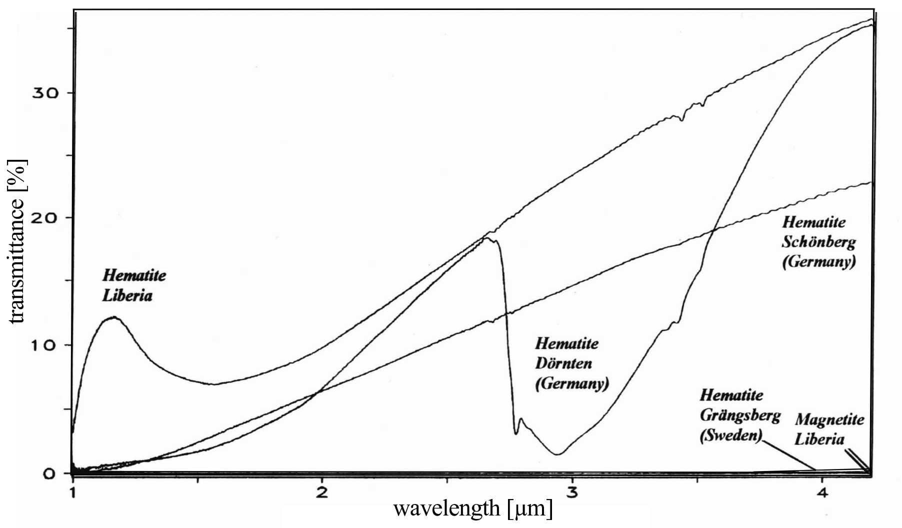

Figure 6.1: Fourier transmission infrared (FTIR) spectra showing differences in infrared transmittance versus wavelengths of hematite and magnetite from different locations (after LÜDERS, unpubl. data).

with progressive heating was compensated by boosting the sensitivity of the IR camera, and measurements of the homogenization temperatures were partly possible.

6.4.1 Pyrite

The IR transparece of pyrite strongly depends on the chemical composition and trace element content. Pyrite that contains an elevated amount of trace elements (e.g. As) is opaque for near infrared radiation up to $\lambda = 1.9$ μm (RICHARDS & KERRICH, 1993a). On the other hand, pyrite with low trace element content can exhibit up to 40 % IR transmittance at 1.8 to 2.5 μm and is suitable for FI studies (LÜDERS & ZIEMANN, 1999).
The analyzed pyrite samples from Terra Nera (ES 36, ES 69) and Rio Marina (V 6) deposits show similar and relatively good IR transmittance varying between 1 and 11.5 % in the spectral range of the used camera. Therefore, a small trace element content is assumed for the analyzed pyrite of the second generation (Chapter 2).
Elongated to oval FIs with lengths up to 35 μm occur in pyrites of the Terra Nera and the Rio Marina deposit. These fluid inclusions are mostly opaque, showing a high IR absorption. The problem is based on frequently occurring cracks. The cracked pyrite crystals result in scattered radiation, making the recognition of FIs impossible. IR microscopy applied on pyrite as described by RICHARDS & KERRICH (1993a) and LÜDERS & ZIEMANN (1999) showed that pyrite is not suitable for IR microthermal investigations.

6.4.2 Hematite

The analyzed hematites from the deposits of Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano show different IR transmittance (Fig. 6.2). The sizes of FIs in hematite range between 10 and 450 μm (Fig. 6.3).

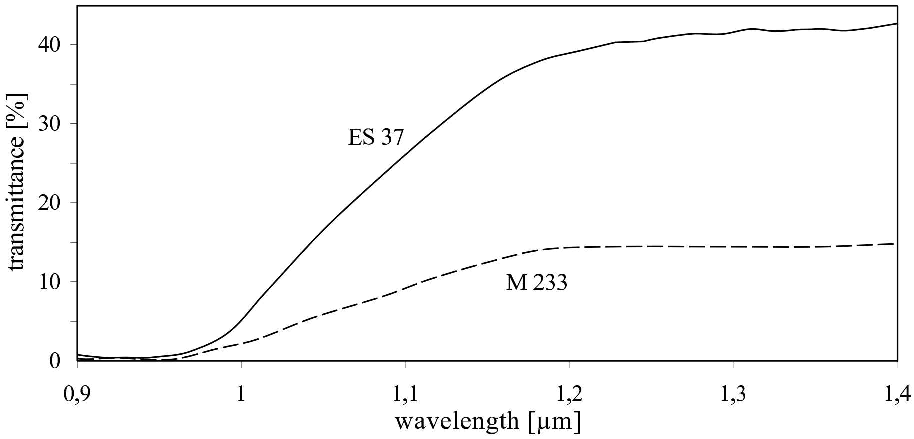

Figure 6.2: Fourier transmission infrared (FTIR) spectra showing the differences in the infrared transmittance versus wavelengths of hematites from the Terra Nera (ES 37) and the Rio Marina deposit (M 233).

6.4.2.1 IR transmittance

All studied samples from the Terra Nera deposit show good IR transmittance, while the Rio Marina samples are partly opaque. The Rio Albano hematites contain several primary and numerous secondary fluid inclusions of variable (mostly small) sizes. However, only little IR transparent regions are contained in the studied samples (Fig. 6.3 f). Due to alteration of the sample material - the mines of Rio Marina and Rio Albano are abandoned since ca. 20 years - the IR transmittance decreases. Therefore, a fresh sample from the Rio Marina deposit (kindly provided by the Humboldt-University Berlin) which shows a good IR transmittance was chosen for comparison. The differences in IR transmittance are probably caused by incomplete replacement processes (e.g. martitization, see Chapter 2) or the mineral acts as IR activated semimetal, adsorbing IR light (LÜDERS & ZIEMANN, 1999).
The different IR transparence is documented for the Terra Nera and the Rio Marina deposit in Fig. 6.2: Sample ES 37, from the Terra Nera deposit, shows an IR transmittance of up to 40 % in the spectral range between 1.0 and 1.4 μm. In contrast, a sample from the Rio Marina deposit (M 233) only displays 12 % IR transmittance.

6.4.2.2 Texture of fluid inclusions

The detailed studied samples from Terra Nera and Rio Marina contain FIs of variable sizes and liquid/vapor ratios (Fig. 6.3 a-e): Several samples exhibit crystal zonation (Fig. 6.3 a,e) and lamination. In some cases FIs are arranged along or within this lamination (ES 69). Similar FIs occur isolated within hematite crystals, and therefore, they appear to be of primary origin (ROEDDER, 1984); Fig. 6.3 b,c). Rarely liquid-rich, two-phase FIs are observed.
In some samples liquid-rich and vapor-rich inclusions are connected by thin necks (Fig. 6.3

d), indicating that these secondary inclusions are formed by necking-down. Secondary FIs occur mostly along trails parallel to the optical pressure-lamination, in samples of the Terra Nera and rarely in the Rio Marina deposit. This lamination is locally roughly oriented perpendicular to the direction of zonation (Fig. 6.3 e). No inclusion trails were found along the zonation (Fig. 6.3 a), indicating trace element zonation below the dectection limit (as described in Chapter 3), instead of typical crystal growth zonation.

FIs are arranged along healed cracks in the Terra Nera sample ES 69, partly brittly deformed and sheared. The FIs occur mostly along trails or in clusters unsystematic to oriented planes. These secondary inclusions do not provide information about the composition of the mineral-forming fluids and the temperature of formation, but they provide indications of a later, secondary fluid overprint (Richards & Kerrich, 1993b).

Isolated FIs in hematite crystals from the Rio Marina deposit reach 450 μm in length (Fig. 6.3 b,c). They are assumed to be of primary origin (Roedder, 1984), because they are isolated, without necking-down and away from any alteration, veins or weathering. They show different characters: Two-phase FIs with liquid/vapor ratios of about 9:1 are observed and, furthermore, FIs with irregular shapes and high reliefs occur (Fig. 6.3 b,c).

6.4.2.3 Microthermometric studies

Cryometric studies of hematite-hosted FIs (from the Terra Nera and the Rio Marina deposit, Table 6.1), show low first melting temperatures (T_e) in the range between -62° and -50°C (mean -54°C). The phase transitions upon further heating are difficult to observe, due to the high relief of the inclusions (Fig. 6.3 b). Efficient melting of a frozen (ice or hydrate) phase at temperatures between -31.4 and -27.5°C (final melting point $T_{m,ice1}$) was mostly observed. In some inclusions, additional melting of a second phase ($T_{m,ice2}$, Table 6.1), with temperatures between -11.8 and -9.9°C, was observed. Davis et al. (1990) interpret this phenomenon as metastable phase-melting or resulting from iron chloride in the fluid phase (Kwak & Brown, 1986).

In FIs (ES 37, ES 38, hub 3) with melting temperatures between -27 and -25.6°C, no secondary phase transition occurred upon further heating. Potter et al. (1978) calculated correlations between different salinities and freezing points of aqueous sodium chloride solutions. He demonstrated that the fluid-forming solution is saturated with respect to NaCl at a melting point of -20.81 ±0.03°C. Thus, the eutectic found by Potter et al. (1978) at 23.2 wt% NaCl concentration, lies at the metastable extension of the freezing point. In this study, the final melting points plot around -28°C, indicating an additional liquid phase (e.g., in colloidal state) in the hematite-forming fluid or metastability (Davis et al., 1988, 1990). The fluid is not supersaturated, because no salt precipitates in the FIs.

Cryometric measurements of primary FIs from the Rio Marina deposit (M 233, Fig. 6.3 c) did not show any phase transition due to the high relief of the FIs.

Secondary FIs from the Rio Marina deposit (M 233) show final melting of ice in the range between -18 and -17.6°C (mean -17,8°C).

6.4.2.4 Homogenization temperatures

The homogenization temperatures of FIs in hematites from the two analyzed deposits show mineral formation temperatures without significant differences. The range of homogenization temperatures (for primary FIs) for samples from the Terra Nera deposit were between 299

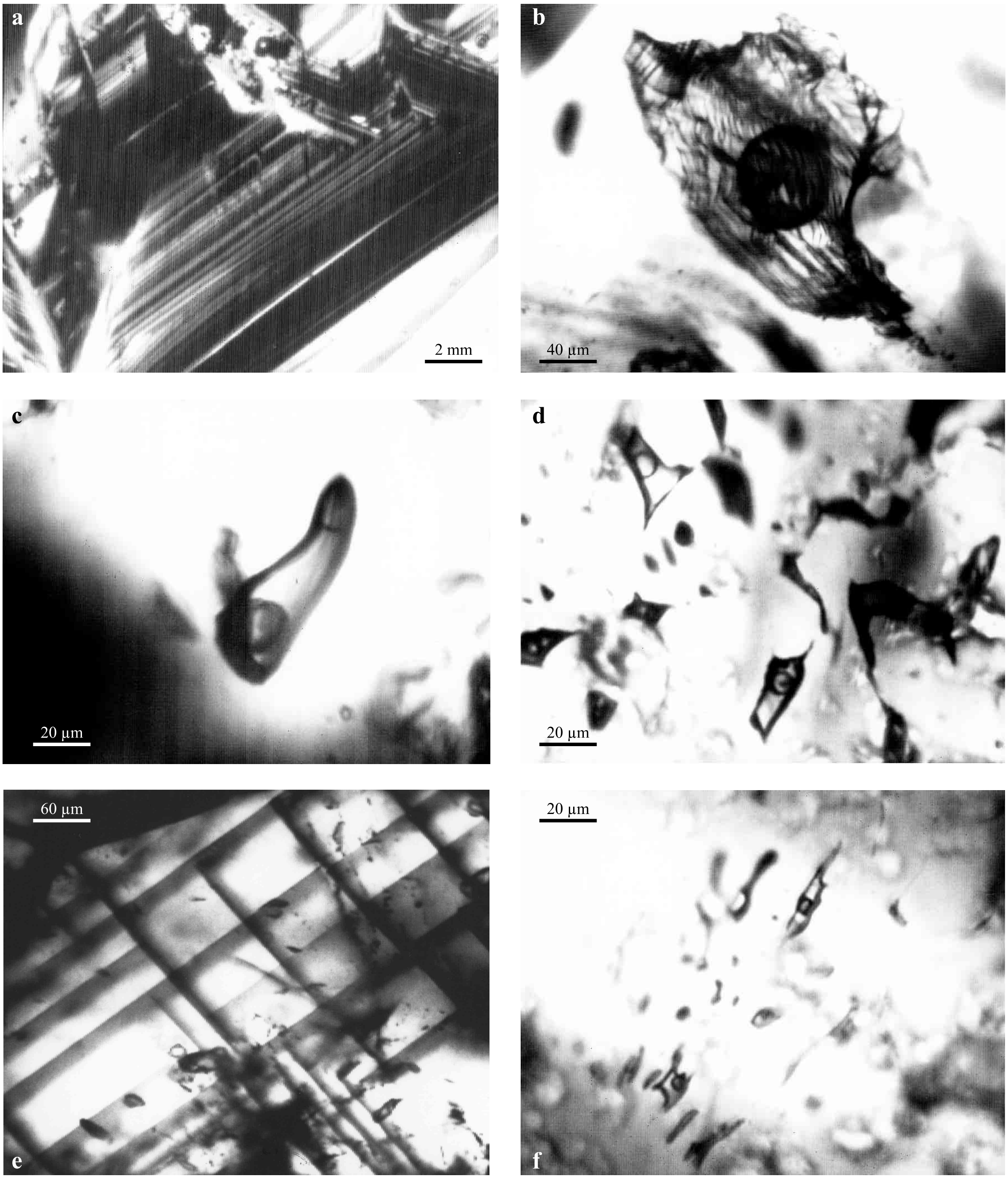

Figure 6.3: Sequence of transmitted IR light microphotographs of hematites from Elba Island. Rio Marina deposit: a) growth zones in hematite (hub); b) characteristic two-phase fluid inclusion with irregular shapes and high relief (hub 2); c) rare primary two-phase fluid inclusion (M 233). Terra Nera deposit: d) characteristic "necking down" of two-phase fluid inclusions (ES 36); e) zoned hematite with patchy IR transparency. The zonation is roughly oriented perpendicular to the lamination (ES 45). Rio Albano deposit: f) secondary FIs oriented along a trail in lamellar hematite (R 208).

Table 6.1: Summary of mean microthermometric data (in °C) of primary fluid inclusions in hematites from the Terra Nera (ES) and the Rio Marina (Hub, M) deposit. Abbreviations: T_e: first ice melting temperature, $T_{m,ice}$: final ice melting temperature, T_h: homogenization temperature, n.d.: no data.

	T_e	$T_{m,ice1}$	$T_{m,ice2}$	T_h
ES 37/1	-50	-27.5	-10.2	326.7
ES 37/2	*n.d*	-30.7	-11.4	298.9
ES 37/3	*n.d*	-27.1	*n.d*	326.3
ES 38	*n.d*	-26.7	*n.d*	327.6
ES 44	*n.d*	-28.9	-11.8	330.7
Hub 1	*n.d*	-28.6	-11.0	324.4
Hub 2	-62	-28.8	-10.3	319.6
Hub 3	-51	-25.7	*n.d*	300.0
M 233	*n.d*	*n.d*	*n.d*	298.8

and 331°C, these from the Rio Marina deposit range between 300 and 324°C (Table 6.1). The similarity of homogenization temperatures for the two deposits (mean T_h = 319°C) suggest a hematite (hem II) formation in the Terra Nera and the Rio Marina deposit contemporaneously from a similar fluid. The mean values of the Terra Nera (T_h = 323°C) the Rio Marina deposit (T_h = 315°C) show the same temperature within the error limits. Secondary FIs in hematite from the Rio Marina deposit gave homogenization temperatures of 112°C (mean).
Ruggieri & Lattanzi (1992) analyzed FIs in quartz, beryl and tourmaline from the Monte Capanne pegmatites, western Elba. The earliest recorded liquid rich, biphasic fluids gave homogenization temperatures of 323°C to 388°C and low salinities of 0.7 - 7.7 wt% $NaCl_{equiv.}$. Secondary trails with homogenization temperatures of 189°C - 223°C and low salinities indicate an increasing contribution of meteoric fluids. These FIs differ clearly from the above described results of the east Elba ore forming fluid.
The assumed high salinity for Elbanean fluids causes low values of f_{O_2} as well as low X_{CO_2}, (Belkin et al., 1983; Campbell, 1991), corresponding to the results from geochemistry of the Elbanean skarns (see Chapter 4.6). The primary FIs from the east Elba ore deposits have higher salinities in comparison with FIs from other, similar magmatic provinces: Costagliola et al. (1990) analyzed barite, quartz and fluorite of a barite-pyrite-iron oxides deposit (2-3 bar), Monte Arsiccio (Apuane Alps). Similar to the Pollone deposit, analyzed by Benvenuti et al. (1986), the salinities are constantly lower (below 14 wt%). Another similar and sulfide dominated deposit formed in the Apennine event (at 2 kbar, Maremma, Tuscany (Belkin et al., 1983)) shows homogenization temperatures in two-phase, primary inclusions in sphalerite (of the ore bodies) of 200°C and a maximum salinity of 13 wt% $NaCl_{equiv.}$.

6.5 Atomic Absorption Spectroscopy

Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) is another common method to specify the element compostion of fluid inclusions.
The NaCl : KCl : $CaCl_2$ ratios of fluid inclusions reflect different fluid sources and varying

Table 6.2: Element content (in ppm) of calcium (Ca), magnesium (Mg), potassium (K) and sodium (Na) of fluid inclusions in hematite (hem), specularite (spec) and magnetite (mag) from the deposits of Ginevro, Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano made by atom-absorption-spectrometry. Bold: Major iron ore generation (see Chapter 2). Reference analyses of synthetical quartz grains and H_2O_{bidest} are also listed.

	Na	Mg	K	Ca	sample material
(**1**) **Ginevro**	1.8	10.5	2.2	1.0	**mag II**
(**2**) **Terra Nera** (ES36)	5.4	2.2	5.8	2.1	**mag II**, hem II, spec
(**3**) **Terra Nera** (ES69)	13.8	1.6	4.4	3.4	hem II, **spec**
(**4**) **Rio Marina**	7.4	1.9	4.0	4.7	**mag I**, hem I
(**5**) **Rio Albano** (R208)	3.0	0.4	1.4	1.7	**mag I**, hem I, spec
(**6**) **Rio Albano** (R216)	84.4	11.7	7.7	2.0	**spec**
$Quartz_{mean}$	2.0	0.1	2.9	1.8	
H_2O_{bidest}	0.6	0.0	0.5	0.2	

degrees of mixing of magmatic, connate and meteoric fluids (Haynes & Kesler, 1988). In general, magmatic fluids have KCl $>$ $CaCl_2$, whereas $CaCl_2$-rich fluids appear to have interacted with sedimentary wall rocks (Kwak & Tan, 1981b).

6.5.1 Method

In atomic absorption spectroscopy (Maxwell, 1968; McLaughlin, 1977; Welz, 1983) a solution of the sample is sprayed into a flame-less graphite furnance, causing the compounds present in the solution to dissociate into their constituent atoms. The heating-rate (by an electric current around 400 A and up to 3000°C) and the temperature-dispersion in the graphite furnance are decisive for the quantitative atomization of an element. Typical concentrations range in the low mg/l range.

The method is based on the absorbtion of radiation of element-specific wavelength, which results in well-defined spectra. Each element needs a different lamp to produce its characteristic radiation. The total amount of light absorbed is measured and, by comparison with the standards, element concentrations can be calculated. The analysis ideally requires several microliter sample material. The detection limit for the graphite furnance AAS (Analyst 300 Perkin-Elmer) is 0.1 ppm for Ca, 0.01 ppm for Na and Mg and 0.05 ppm for K.

Twelve samples from different deposits were measured, together with reference analyses of H_2O_{bidest} and of fire-dried synthetical quartz grains to evaluate the abrasion of the used agate-mortar. 5 grams iron-oxide were crashed for 4 minutes in 10 ml of H_2O_{bidest} to solubilize the element content of the fluid inclusions.

6.5.2 Results

Element content of calcium (Ca), magnesium (Mg), potassium (K) and sodium (Na) of fluid inclusions in hematite and magnetite from the deposits of Ginevro, Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano are listed in Table 6.2. The element content of H_2O_{bidest} corresponds to the mortar abrasion and is corrected within calibration. In the reference samples of synthetical

Table 6.3: The NaCl : KCl : $CaCl_2$ ratios of fluid inclusions in hematite, specularite and magnetite from the deposits of Ginevro, Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano, based on Table 6.2.

	Na	:	K	:	Ca	major mineral
(**1**) **Ginevro**	36.00		44.00		20.00	mag II
(**2**) **Terra Nera**	40.60		43.61		15.79	mag II
(**3**) **Terra Nera**	63.89		20.37		15.74	spec
(**4**) **Rio Marina**	45.96		24.84		29.19	mag I
(**5**) **Rio Albano**	49.18		22.95		27.87	mag I
(**6**) **Rio Albano**	89.69		8.18		2.13	spec

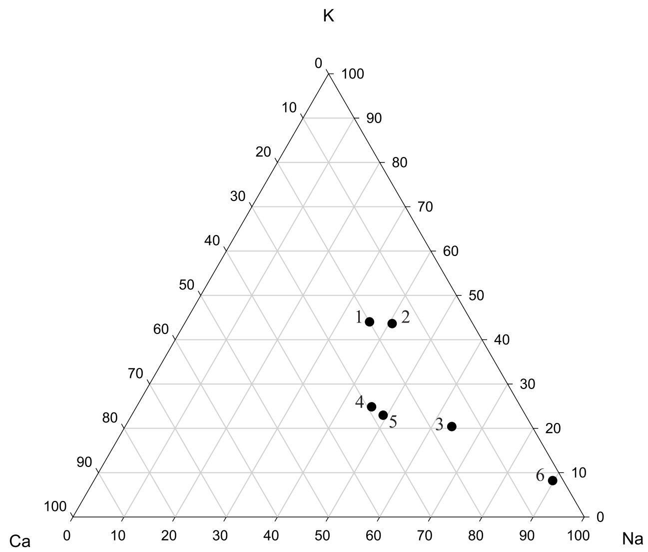

Figure 6.4: Cation compositions of fluid inclusions in hematite, specularite and magnetite from the deposits of Ginevro, Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano plotted in terms of major cation relations. The numbers refer to AAS-measurements listed Table 6.2.

quartz, sodium (between 4.2 ppm and 1.0 ppm), potassium (between 3.9 ppm and 2.2 ppm) and calcium (between 2.9 ppm and 1.1 ppm) diversify, caused also by mortar abrasion or by primary variety of quartz grains.
One sample of the Terra Nera deposit (ES 36, Table 6.2) shows an insoluble residue, which could not be educed and possibly affects the resulting values.
Note the highly variable content of sodium without an interpretable system. The small grain size and the intergrowth of different iron oxides and/or different generations exclude the preparation of pure monomineralic material. Additionally the unknown but highly visible (Fig. 6.3) content of secondary fluid inclusions within the samples culminate basically in the disability of interpretation.
Overall the small content of calcium for all deposits is inline with comparable deposits described above by Kesler et al. (1986) and Haynes & Kesler (1988).
Nevertheless the normalized cation compositions of FIs (Table 6.3, Fig. 6.4) document the relations between the different deposits and mineral generations. Sample R 216 from the Rio Albano deposit is dominated by the youngest iron ore generation, specularite, containing the highest $NaCl_2$ and the lowest $CaCl_2$ and KCl content (Table 6.4). Sample ES 69 from the Terra Nera deposit also consists of remarkable amounts of specularite, resulting in high $NaCl_2$ and low $CaCl_2$ and KCl content. These high $NaCl_2$ content shows propably the increasing effect on seawater at the Messinian salinity crisis (Flecker & Ellam, 1999; Krijgsman et al., 1999) at the last Elbanean ore forming stage. Older magnetite generations yielded inclusion-derived salts with lower $NaCl_2$ content (Fig. 6.2 and 6.4: 1, 2, 4, 5).
The NaCl:KCl:$CaCl_2$ ratios of fluid inclusions (Fig. 6.3) reflect a magmatic fluid with KCl $>$ $CaCl_2$ for the Ginevro and the Terra Nera deposit (Table 6.3), whereas in Rio Marina and Rio Albano $CaCl_2$-rich fluids ($CaCl_2$ $>$ KCl) appear to have interacted with sedimentary wall rocks (Kwak & Tan, 1981b).
By circulation of the hydrothermal solutions, crystallization of Fe calc-silicate minerals, and dissolution of available calcite, pore space is produced. The largest part of the $CaCl_2$ present in the fluid is believed to be directly proportional to the amount of Fe calc-silicate crystallization and the amount of fluid circulation in the convective system. If circulation is sufficiently slow, then all Fe chloride will be consumed (if enough silica is present) and $CaCl_2$ will reach a maximum value (Kwak & Tan, 1981b; Dipple & Gerdes, 1998; Bowman, 1998), which does not correspond in Elba.
The crystallization of pyroxene, garnet and quartz (see Chapter 2, 3) involves little Na or K and as a consequence the NaCl:KCl ratios are mostly unaffected. The amounts of NaCl and KCl will relate to such processes as boiling, dilution, and possible changes in the composition of the primary fluids (Kwak & Tan, 1981b). After the end of andradite and amphibole crystallization and the precipitation of specularite (see Chapter 2, 3), less $CaCO_3$ was available for solution and the fluid compositions indicate less $CaCl_2$ (Table 6.3, Fig. 6.4).
The compositions of $CaCl_2$-bearing FIs plotted in Fig. 6.4 with additional textural, temperature and other data reported before, can be explained by two factors: These are dilution and the degree to which Fe calc-silicate-generating reactions (which cause the solution of $CaCO_3$ to produce $CaCl_2$) have occurred. When most of the consumable $CaCO_3$ was used up, solution composition changed towards $CaCl_2$ free composition (Table 6.3, Fig. 6.4). The slight shift toward NaCl (Fig. 6.4) could have been caused by the crystallization of amphibole having high K:Na ratios at this time (see Chapter 3). The resulting solutions would be slightly depleted in K relative to Na (Table. 6.3).

6.6 Conclusions

- Pyrite (py II, see Chapter 2) from the Terra Nera and the Rio Marina deposit contain small amounts of trace elements (Richards & Kerrich, 1993a). The FIs in this pyrite show high IR absorption and are not suitable for IF microthermometric investigations.

- Most hematites within the Elbanean deposits are IR-opaque, probably because of incomplete martitization as well as alteration. The FIs in hematite from the Rio Albano deposit are too small for microthermometric studies and show little IR transparence. Thus, only hematite (hem II, see Chapter 2) from the deposits of Terra Nera and Rio Marina has been analyzed by infrared microscopy.

- The final melting point ($T_{m,ice1}$) around -28°C, as well as the occurrence of an additional liquid (e.g., in colloidal state) in the hematite-forming fluid of high salinity shows metastable phase-melting and iron chloride in the fluid phase (Kwak & Brown, 1986) for both deposits. The higher the fluid salinity, the higher the solubility of iron in the fluid. But the inclusions are too small, and no additional (crystalline or liquid) phase can be recognized within the FIs.
  In some primary inclusions, additional melting of a second phase ($T_{m,ice2}$), with temperatures in the range between -11.8 and -9.9°C, was measured. Davis et al. (1990) interpret this phenomenon as metastable phase-melting or as a result of occurrence of iron chloride in the inclusions.

- Secondary FIs of the Rio Marina deposit show final melting of ice at temperatures of -17.8°C (mean), corresponding to 20.8 wt% NaCl in the fluid (Potter et al., 1978). These secondary inclusions in hematite show homogenization temperatures of about 112°C (mean).

- The similarity of homogenization temperatures for the Terra Nera (T_h = 323°C) and the Rio Marina deposit (T_h = 315°C) let assume that the hematite (hem II) formation occurred contemporaneously and from a similar fluid.

- The primary FIs from the east Elba ore deposits show characteristic higher salinities in comparison with analyses from other, similar magmatic provinces. This may be explained by marine sediments in the sedimentary succession of evaporizing basins, or as an example for the Messinian salinity crisis (Clauzon et al., 1996; Krijgsman et al., 1999).

- The assumed high salinity for Elbanean fluids causes low values of f_{O_2} as well as low X_{CO_2}, (Belkin et al., 1983; Campbell, 1991), corresponding to the results from geochemistry of Elbanean skarns (see Chapter 4.6).

- Secondary FIs in hematite from the Rio Marina deposit gave homogenization temperatures of 112°C, indicating an increasing contribution of meteoric fluids in the subsequent hydrothermal stage.

- The unknown but visible (Fig. 6.3) content of secondary fluid inclusions within the samples complicates the interpretation of the atomic absorption spectroscopy data. In addition, a small grain size and the intergrowth of different iron oxides and/or different generations exclude the preparation of pure monomineralic material. Overall, the atomic absorption spectroscopy attests a relatively small content of calcium for all deposits, whereas $CaCl_2$-rich fluids appear to have interacted with sedimentary wall rocks (Kwak & Tan, 1981b).

- The NaCl:KCl:$CaCl_2$ ratios of fluid inclusions reflect a magmatic fluid with KCl $>$ $CaCl_2$ for the Ginevro and the Terra Nera deposit, whereas in Rio Marina and Rio Albano slightly $CaCl_2$ enriched fluids appear to have interacted with sedimentary wall rocks.
  High $NaCl_2$ content of specularite shows probably the infiltration of high saline marine brines (Messinian salinity crisis) at the last Elbanean ore forming stage. Older magnetite generations yielded inclusion-derived salts with lower $NaCl_2$ content.
  The crystallization of pyroxene, garnet and quartz (see Chapter 2, 3) involves little Na or K and as a consequence the Nacl:KCl ratios are mostly unaffected. The amounts of NaCl and KCl will relate to such processes as boiling, dilution, and possible changes in the composition of the primary fluids (Kwak & Tan, 1981b). After the end of andradite and amphibole crystallization and the precipitation of specularite (see Chapter 2, 3), less $CaCO_3$ was available for solution and the fluid compositions indicate less $CaCl_2$. The compositions of $CaCl_2$-bearing FIs can be explained by dilution and the degree to which Fe calc-silicate-generating reactions (which cause the solution of $CaCO_3$ to produce $CaCl_2$) have occurred. When most of the consumable $CaCO_3$ was used, solution composition changed towards $CaCl_2$ free composition. The slight shift toward NaCl could have been caused by the crystallization of amphibole having high K:Na ratios at this time (see Chapter 3). The resulting solutions would be slightly depleted in K relative to Na.

Chapter 7

Conclusions

7.1 Iron ore deposits

In agreement with Dimanche & Bartholomé (1969); Dimanche (1971); Jenks (1975); Zuffardi (1990); Lippolt, Wernicke & Bähr (1995), one can conclude that the primary iron source are late Paleozoic to Triassic sediments, from which Fe was mobilized during hydrothermal activity driven by late Miocene magmatism.
The Capo Calamita deposit, close to the pluton, shows the highest mineral diversity of ore and skarn mineralization. Lamellar hematite I from the Capo Calamita deposit (and rarely from Terra Nera) can be classified as oldest oxide generation. Mushketovitization and martitization are described for Elbanean ore deposits for the first time. Fig. 7.2 presents a model of ore formation and a simplified profile of the environment of Capo Calamita.

There are only small differences in the chemical composition of the silicates and oxides between East Elbanean deposits, indicating large amounts of iron- and calcium-rich fluid influx. The small trace element variations of iron oxides are caused by different host rocks. The minor trace element variance within the silicates is only disrupted by pyroxene: Salitic mineral-cores occur in Ginevro and Sassi Neri, ferrosalites in mineral-rims of Ginevro and Sassi Neri and only ferrosalite in Capo Calamita and Rio Marina.
The decrease of temperature towards the north, towards younger oxide generations and less content of trace elements prove two types of iron ore deposits, according to the chemical and isotopic composition: The magnetite-bearing deposits of Ginevro and Sassi Neri and the hematite-bearing deposits of Capo Calamita, Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano towards the north. The S-N temperature gradient with increasing distance to the shallow intrusion is supported by the mineral assemblages, the formation temperature and the isotopic composition.
The paragenetic variance is getting smaller towards the north. The ore bodies represent mineral assemblages of lower formation temperature (see Chapter 3, 4, 5) and sedimentary structures have survived the hydrothermal activity. Pyrite dominates the Rio Marina deposit, specularite the Rio Marina and the Rio Albano deposits, while cassiterite- and silicon-bearing magnetites are missing (Chapter 3, Table 3.7). Due to increasing distance from the intrusion, skarn is uncommon; in Rio Albano no skarn exists.
Silicon-bearing magnetite indicates fast formation under disequilibrium conditions (Shimazaki, 1998; Shcheka et al., 1977) for Capo Calamita and Terra Nera (Table 2.1).

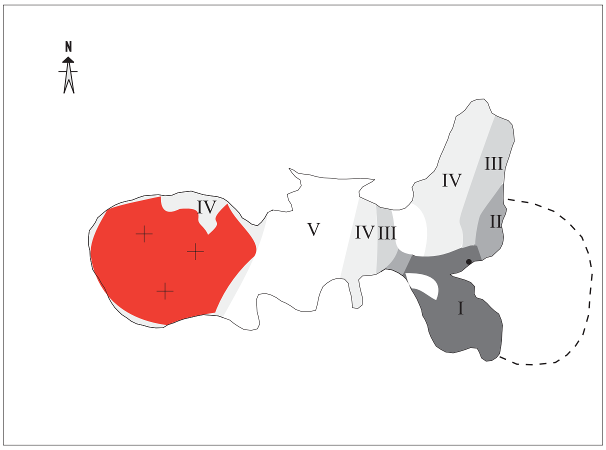

Figure 7.1: The island of Elba with emplacement of the Monte Capanne granodiorite into a series of previously regionally metamorphosed gneisses, in marbles and marble-bearing schists. The tectonic Complexes I - V are classified after Trevisan (1950). The dashed line outlines the supposed position of the Porto Azzurro pluton.

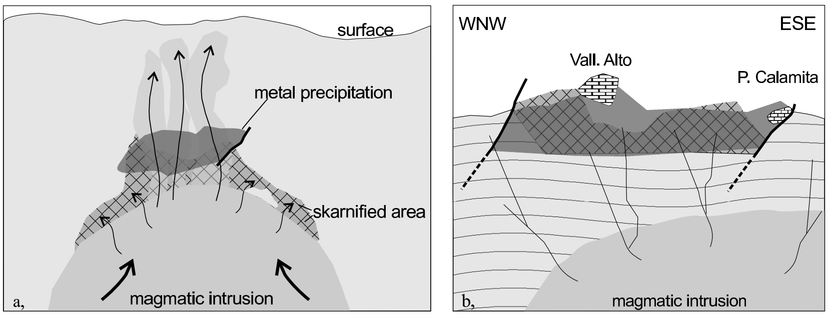

Figure 7.2: a) Model of late Miocene shallow magmatic-hydrothermal ore formation with schematic precipitation and presumed surface. Arrows indicate the thermal convection, representing the fluid transport. b) Simplified profile of the expected environment of the Capo Calamita deposit fractures, older N-S striking faults in the Calamita Schists, and the parauthochtonously overlying slices of mainly mineralized Upper Triassic „*calcare cavernoso*“ (Chapter 1, Fig. 1.4). Scale: Horizontal distance ca. 2 km, vertical distance ca. 1 km (?).

The Zuccale Detachment Fault (ZDF) separates the underlying Calamita Schists (including Ginevro and Sassi Neri) from the overlying series, containing the other ore deposits. Within the ZDF only the youngest ore generation, lamellar specularite, occurs as syn- to postkinematic formation.

For this study, theoretical phase diagrams of the hematite-magnetite-pyrite buffer, based on experimental data from Shi (1992), delimit the composition of the involved fluid phase (see Chapter 4). The path along the reaction equilibrium was reconstructed for the Terra Nera deposit for a simplified one-phase cooling process (Fig. 4.14).
The similarity of homogenization temperatures for the Terra Nera ($T_h = 323$°C) and the Rio Marina deposit ($T_h = 315$°C) indicate the hematite (hem II) formation contemporaneously and from a similar fluid. The primary fluid inclusions from the east Elba ore deposits show characteristic higher salinities in comparison with analyses from other, similar magmatic provinces (Chapter 6), probably caused by marine host rocks in the succession of evaporizing basins or related to brines formed during the Messinian salinity crisis (Clauzon et al., 1996; Krijgsman et al., 1999).
The assumed high salinity for Elbanean fluids causes low values of f_{O_2} as well as low X_{CO_2} (Belkin et al., 1983; Campbell, 1991), corresponding to the geochemical results from Elbanean skarns (see Chapter 4.6). Secondary Fluid inclusions in hematite from the Rio Marina deposit gave homogenization temperatures of 112°C, indicating an increasing contribution of meteoric fluids in the subsequent hydrothermal stage.

Atomic absorption spectroscopy analysis attests a small content of calcium for all deposits. The higher $NaCl_2$ content of specularite shows probably the infiltration of high saline marine brines (Messinian salinity crisis) at the last Elbanean ore forming stage. The NaCl:KCl:$CaCl_2$ ratios of fluid inclusions reflect a magmatic fluid with $KCl > CaCl_2$ for the Ginevro and the Terra Nera deposits, whereas in Rio Marina and Rio Albano $CaCl_2$-rich fluids appear to have interacted with sedimentary wall rocks. After the end of andradite and amphibole crystallization and the precipitation of specularite (see Chapter 2, 3), less $CaCO_3$ was available for solution and the fluid compositions indicate less $CaCl_2$.
Lippolt et al. (1995) dated the late-stage minerals from the Rio Marina deposit. The hematite samples define a (U + Th)-^{4}He age of 5.39 ± 0.5 Ma and paragenetic adularia gives a mean age of 5.32 ± 0.1 Ma using the K/Ar method. Both minerals fix the end of the Elbanean iron ore mobilization and formation.

7.2 Skarns

The Elbanean skarns can be classified as shallow and altered exoskarns, containing Ca- and Fe-rich and hydroxyl-bearing silicates. The contact pneumatolytic replacement deposits (Einaudi et al., 1981) and skarn areas are mostly unzoned, which indicates relatively fast formation conditions. A Fe- and Ca-rich composition is suggested for the fluid influx (Chapter 2 and 3). The metasomatic minerals did not grow under isochemical conditions, as would be expected for skarn formation processes.
The Triassic to Jurassic limestones are best candidates as sources of the involved calcium. In the Ginevro and the Sassi Neri deposits, no primary carbonate is found, but carbonate lenses are described in the geological profiles of the "Società delle miniere della comune di

Rio Marina" and by DIMANCHE (1974a) from subsurface outcrops.
In general, an overlap of skarn and ore formation with two main formation periods can be distinguished within the Capo Calamita deposit (Fig. 2.5, 2.8):

1) *Ferrosalite*, *andradite*, *magnetite* II, *ilvaite*, *hematite* II, *quartz*
2) *Pyrrhotite*, *ferro-actinolite*, *ilvaite*, *magnetite* III, *epidote*, *calcite*, *quartz*

The exoskarns are altered by circulating fluids. Supercritical gas discharge due to pressure relief typically caused both vaporization and distillation processes in the wall rock (described generally by EINAUDI et al. (1981)). In the Capo Calamita deposit pyroxene is altered to amphibole (uralite) and garnet, presumably by water-rich fluids, as generally observed by KOSTYUK & SOBOLEV (1969). The temperature of uralite formation from the Capo Calamita deposit did not exceed 480°C (at $P_{H_2O} = 1$kbar, after BOYD (1959)). The contact metamorphic mineral ilvaite acts as an index mineral (Chapter 4): Marginally dissolved ilvaite crystals included in pyrite from the Rio Marina deposit were formed by relatively high f_{S_2}. The minimum level for formation of the surrounding pyrite gave f_{S_2} around 10^{-4} bar (at 2 kbar and below 527°C), after GUSTAFSON (1974).

For the reaction andradite-hedenbergite in Elba f_{O_2} between 10^{-33} bar and 10^{-18} bar are relevant, estimated according to the maximum temperature appraisals of DIMANCHE & RUIZ (1969), DIMANCHE (1971) and DÜNKEL (2001). The oxygen fugacity for the cogenetic mineral pair andradite and magnetite can also be restricted to f_{O_2} between 10^{-18} bar and 10^{-33} bar at 500°C and 1 kbar (REDHAMMER et al., 2000) for the Capo Calamita deposit. The chemical composition of ilvaite is uniform with an upper temperature limit of ilvaite formation of 430°C at 0.5 kbar or 460°C at 1 kbar (ERNST, 1966).
Activities representative for the deposits of Ginevro and Capo Calamita are $a_{and} = 0.8$, $a_{cc} = 0.9$, $a_{Fe-act} = 0.06$ and a_{hed} between 0.8 and 0.05, resulting in the mineral reactions shown in Table 4.1 and Table 4.2. Due to the thermodynamic database of BERMAN (1988) and GHIORSO & EVANS (2002) isothermic log f_{O_2} - log a_{CO_2} diagrams were calculated: Assuming a temperature of 400°C, the formation of andradite (Fig. 4.17) refers to a fluid phase with log $a_{CO_2} < -1$ ($a_{CO_2} < 0.1$). For 600°C andradite points to a higher CO_2 activity with log $a_{CO_2} < -0.1$ ($a_{CO_2} < 0.8$).
The carbonate-bearing samples from the Capo Calamita deposit indicate higher f_{O_2} and higher a_{CO_2} values and give minimum values for $a_{hed} = 0.05$. Salite-bearing samples of Ginevro were less oxidized and show lower a_{CO_2} values (Fig. 4.17).

7.3 Isotopic studies

Sulfur isotopic studies on a variety of sulfide minerals (pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite) from Elbanean deposits indicate a very narrow range of δ^{34}S values from 1.7 to 12.1 ‰ (relative to CDT, ERZ (2000)). Low δ^{34}S values lie within the range considered typical for magmatic values (RYE & OHMOTO, 1974).
The increase of δ^{34}S values with increasing distance from the intrusion characterize the decreasing influence of magmatic sulfur towards the north and an increasing influence of sulfur derived from sedimentary wall rocks. Overall, the δ^{34}S values are independent from the different lithologies of wall rocks, which is attributed to a fluid dominated homogeneous sulfur source, dissolving sulfur out of the magma. The relatively small range in δ^{34}S values within

each deposit is in line with one single magmatic source and high fluid:rock ratios.

The δ^{18}O values within each deposit and the calculated temperatures are consistent. In contrast, the δ^{18}O values of the several iron ore deposits are different. The δ^{18}O values reveal a dominance of magmatic fluids as described in general by COLE et al. (1983), HAYNES & KESLER (1988), CARTWRIGHT et al. (1997) and BUICK & CARTWRIGHT (2000).
The little difference in isotopic composition of minerals in the ore or skarn bodies, irrespective whether the host rocks are gneiss, limestones or sandstones, and the isotopic trend are attributed to an increasing oxygen isotope exchange with meteoric water at low temperatures towards the north (about 180°C for Rio Albano).
Small variations in the $^{18}O/^{16}O$ ratios, the lack of crystal-zonation within each deposit (see Chapter 2, 3) as well as the fluid inclusion data (see Chapter 5), argue against variations in temperature and in isotopic composition (ONASCH & VENNEMANN, 1995) and for high fluid:rock ratios without wide rock buffering influence (BOWMAN, 1998).
The multiple regarded two-type distinction of Elbanean deposits (Chapter 2, 3, 4) can be confirmed by isotopic studies: The Ginevro-type has higher Δ^{18}O ratios for the cogenetic mineral pair magnetite-andradite, than all other deposits (hematite-bearing type).
The temperature of ore formation and related wall-rock alteration can be estimated in the range between 600°C (magnetite-andradite) for the Capo Calamita deposit and 180°C (quartz-magnetite) in Rio Albano (Table 5.3, 5.4). The major deposits in the south, Capo Calamita and Ginevro show a pyrometasomatic formation and may indicate the presence of a shallow plutonic body, whereas the deposit of Rio Albano is of hydrothermal genesis, built by temperatures below the critical temperature of water.

The δ^{18}O and the δ^{13}C values of unskarnified marbles and limestone profiles depend on the distance to the skarnified or mineralized contact. The δ^{18}O values of wall rocks are lowest in the ore zone and increase outward, forming a halo several meters in size. The δ^{18}O signature of limestones in several meters distance progressively tends towards unaltered reference samples from the Messinian Rosignano limestones (Table 5.7).
In Elba, the fluid:rock ratios and temperatures were not high enough to allow a significant change in the C isotope composition of the rock. The typical small C isotope halo (VÁZQUEZ et al., 1998) with less than 1 m in diameter, may be related to the chemical composition of the fluid and/or a change in the specification of the C-bearing phases in the fluid with distance from the ore.
In contrast to oxygen, δ^{13}C values of the veins, breccias and interstices are generally different and lower than those of the surrounding wall rock. This difference tends to be larger in greater distance to the ore deposit, suggesting that the fluid flow became more channelized with distance from the ore deposit (VÁZQUEZ et al., 1998). This interpretation is compatible with the suggestion that faults and the major N-S-striking fractures of eastern Elba played an important role in fluid migration and were the focus of fluid flow, as described by DILLES (1982) and SCHULTZ & HAMANN (1985) for the El Mochito mine, Honduras.

Circulating magmatic and meteoric waters contained low initial concentrations of iron (BOWMAN, 1998). This is compatible with the chemical data of the underlying monzonite with low iron content (around 5 wt %). The characteristics of the ore-bearing fluids, which indicate high NaCl content (Chapter 5), imply that the solutions carried large concentrations of iron from the country rocks and that extremely large amounts of water were involved.

As a consequence, physico-chemical variations are responsible for the characteristic Elbanean mineral assemblages of different oxidation stages. Pure temperature effects cannot explain the paragenetic succession and the isotopic data, but a combination of minor varying fluid compositions has been the main trigger.

Chapter 8

Model

On the island of Elba, Italy, the shallow intrusion of a granodiorite pluton into a series of previously regionally metamorphosed gneisses, marbles and marble-bearing schists (Fig. 7.1) produces a contact metamorphic aureole and extensive deposits of Ca-Fe skarns and Fe ores. The Miocene pyrometasomatic to hydrothermal mineralization, associated with skarn formation, precipitated parageneses at temperatures which did not exceed 600°C. As a consequence of the associated increase in rock permeabilities intense metasomatic-hydrothermal activities along the transport channels caused a remobilization of the iron-bearing surrounding rocks and a redeposition in skarns and iron ore deposits (Chapter 4).
Analyses of the observed mineral parageneses show that metasomatism continuously took place under gradually decreasing temperatures, low O_2 fugacity and Fe-saturated, hydrothermal solutions. Fluid inclusion studies prove that the metasomatic fluids were saline brines with dominantly magmatic origin. Oxygen isotope ratios of quartz, magnetite and andradite indicate high fluid:rock ratios. Apparently a saline solution percolated in convection cells preferrably along cracks and fractures in the permeable solid rock system, transporting heat from the plutonic body.

The deposits of Ginevro and Sassi Neri are skarnified and mineralized in an autochthonous position, underlain by the shallow Porto Azzurro pluton. They represent a different type of iron ore deposits comparing to all other: They are free of mushketovite and hematite, show an uncommon skarn association (Chapter 4), less pyrite and no primary carbonate is found (but described from subsurface outcrops). These two deposits are located in the cristalline basement of the Calamita Schists (Complex I), with carbonate-bearing tectonic wedges of Complex II (Chapter 1). Fig. 8.1 and Fig. 8.2 show a simplified model of the autochthonous genesis of Ginevro and Sassi Neri by the Porto Azzurro pluton.

For the second type of iron ore formation, containing Capo Calamita, Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano, the data still allow for different genetic schemes, which may be ordered into two alternatives. Both genetic schemes explained below are including pre-Miocene iron enrichment, late Miocene contact metasomatism, Fe-(re)mobilization and ore formation by hydrothermal circulation, based on a fluid-dominated remobilization process of an Fe-rich source rock, depending on the distance to the intrusion.
Two nappes were transported gravitationally while the emplacement and updoming of the Monte Capanne pluton. First the flysch-nappe glided towards the east on the ophiolitic se-

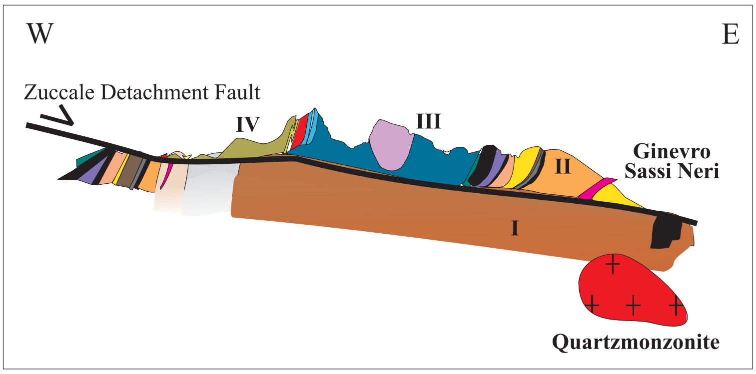

Figure 8.1: Schematic profile of south eastern Elba with the deposits of Ginevro and Sassi Neri with the Porto Azzurro Pluton of quartzmonzonitic composition. The deposits are located in the cristalline basement of the Calamita Schists (Complex I). Scale: Horizontal distance ca. 10 km, vertical distance ca. 1 km.

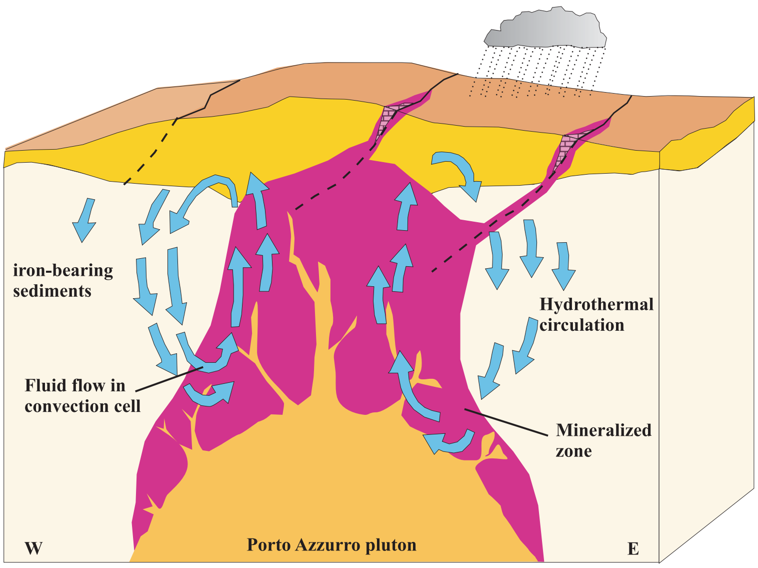

Figure 8.2: Genetic model for the iron ore formation of Ginevro and Sassi Neri. The late Miocene shallow magmatic-hydrothermal iron remobilization and redeposition preferrably along the east Elbanean N-S-striking fault system is caused by the Porto Azzurro Pluton. The deposits are located in the cristalline basement of the Calamita Schists (Complex I), with carbonate-bearing tectonic wedges of Complex II. Scale: Horizontal distance ca. 5 km, vertical distance ca. 1 km.

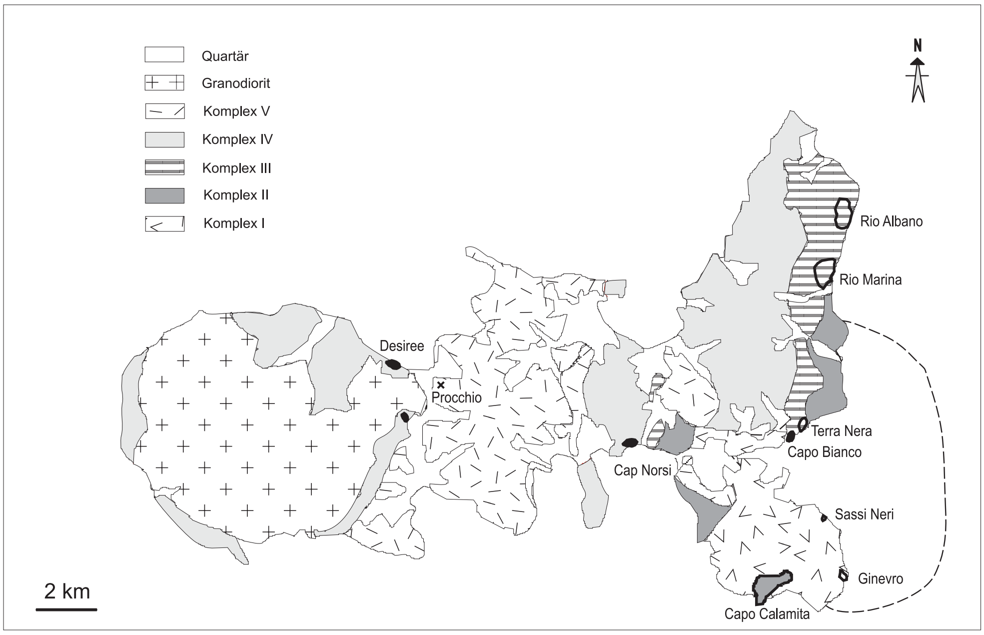

Figure 8.3: Geological map of Elba after Barberi et al. (1967) showing the tectonic complexes, the 6 main iron ore deposits as well as minor skarnified and mineralized localities (black dots), which appear exclusively east of the Monte Capanne pluton. The dashed line outlines the supposed position of the Porto Azzurro pluton (Barberi et al., 1967; Deschamps et al., 1983b).

quence (Miocene). Later, a second slice, containing parts of the Complexes II, III and minor IV, moved eastwards along the Zuccale Detachment Fault, with a maximal lateral off-set of 5.5 km (Fig. 1.3, Nohlen (1998)).
The second type ore deposits are situated above the Zuccale Detachment Fault, which is best documented in the Terra Nera deposit and the iron cap of Capo Bianco (a few hundred meters west of Terra Nera), where the cataclasite, the underlying cristalline basement with cut aplitic dikes and the transported ore body are well exposed. Within the Zuccale Detachment Fault only the youngest iron ore generation of syn- to posttectonic specularite occurs, restricting an autochthonous ore formation and determining the end of precipitation.

A first possible setting assumes an ore deposition caused by the Monte Capanne pluton with a subsequent tectonic gravitational transport (from W towards E) by the Zuccale Detachment Fault. In this case the allochthonous deposits of Capo Calamita, Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano were mineralized and skarnified at the eastern flank or east of the Monte Capanne pluton.
This genetic model implies iron-bearing sedimentary bedrocks exclusively east of the Monte Capanne pluton, because the thermal aureole shows nowhere else an iron-enriched contact metamorphic overprint (Fig. 8.3) and the granodioritic pluton did not contain enough quantities of iron. Only in the contact zone north-east of the Monte Capanne pluton (locality "Hotel Désirée") occurs minor skarnization, containing wollastonite, vesuvianite, pistacite, diopside and epidote of several millimeters length. Around 1 km south of Procchio an iron cap of several square meters appears in a slice of the Tuscan Unit (Dogger Schists, Complex

III), moved by the first detachment (Fig. 1.3) towards east.
It is to conclude, that iron-bearing sedimentary bedrocks were available exclusively east of the Monte Capanne pluton, resulting in an iron-bearing fluid flow in convection cells east of the Monte Capanne pluton. This corresponds to the locality "Capo Norsi" (Fig. 8.3), where the carbonate-bearing Palombini formation is situated above the Zuccale Detachment Fault. This small fragment of the Ligurian Unit, Complex IV, shows minor contact metamoprhic mineral new growth (wollastonite, epidote, vesuvianite).
These western outcrops (Hotel Désirée, Cap Norsi, Procchio) can be classified as contact metasomatic overprints caused by the Monte Capanne pluton, accompanied by a convective system with overall less iron content in the involved fluid.

For the second genetic model, the mineralization and skarnization of Capo Calamita, Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano took place after the gravitational gliding from the Monte Capanne pluton. The iron ore deposits are situated in the Tuscan Units, transported by the Zuccale Detachment Fault up to 5.5 km towards the east, prior to mineralization and skarnization.
The opening of the Tyrrhenian Basin (Upper Miocene) is characterized by a general tendency: The age of intruding magma is getting younger from east to west, showing the oldest pluton emplacement in Corsica (14.3 Ma, Borsi et al. (1967)) and the youngest in the western Tuscan Magmatic Province (4 Ma, Serri et al. (1991)).
In this model, the transported and warmed nappes (warmed up by the Monte Capanne pluton) were infiltrated by fluid influx from the Porto Azzurro pluton. The remobilization and redeposition of iron from the subsurface did not took place in the present position of the deposits. The fact, that the Zuccale Detachment Fault in Terra Nera is not mineralized apart from specularite reveals a final movement during precipitation of this youngest iron ore generation.

A third possible genesis could be a "mixing type": The main ore forming period occurred east of the Monte Capanne pluton, as described above, followed by gravitational gliding along the Zuccale Detachment Fault. Then a final precipitation of specularite followed in the present tectonic position, founded by the Porto Azzurro pluton. This model is rather unlikely, because the chemical composition of the two plutonic bodies is unequal, but the Elbanean iron ores are almost identical. The absence of iron-bearing host rocks west of the Monte Capanne pluton also argues against this "mixing model". Furthermore, the deposits close to the Porto Azzurro pluton did not show neither hematite nor specularite.

The available data show, that the iron is remobilized from the surrounding sediments, redeposited in six formerly exploitable iron ore deposits. Supposing a Fe-oxide content of 4 % for the Verrucano formation, which is described as a minimal value by Deschamps et al. (1983a) and proved by an exemplarily measurement in this study), the 500 m Verrucano of the Rio Marina Unit (Deschamps et al., 1983a) contains around $100 \cdot 10^6$ tons of iron ore per square kilometer. The output of iron ore in Elba in the main phase from 1820 to 1959 implies ca. $31 \cdot 10^6$ tons of iron ore (Mori, 1961), which equals close to $21.7 \cdot 10^6$ tons of iron (calculated on the basis of hematite). The Veruccano formation (Rio Marina Unit, Complex I and III) with up to 500 meters thickness provides an iron amount three times larger as required to form the Elbanean iron ore deposits.

The δ^{34}S values are typical for a magmatic source and high fluid:rock ratios. The metal content of Elbanean iron ore deposits is primary of sedimentary origin, remobilized from the Verrucano formation and redeposited preferably along main N-S-striking faults, crosscutting eastern Elba. The mineralization and skarnization of Ginevro and Sassi Neri as well as of Capo Calamita, Terra Nera, Rio Marina and Rio Albano took place after the gravitational gliding from the Monte Capanne pluton. The chemical composition of iron oxides and silicates, the high fluid:water ratio, the fluid composition and the isotopic signatures support an one phase formation model for all measured localities and all occurring mineral generations.

Bibliography

Allen, F. M. & Buseck, P. R. (1988): XRD, FTIR and TEM studies of optically anisotropic grossular garnets, *American Mineralogist*, **73**, 568–684.

Anderson, A., Clayton, R. & Mayeda, T. (1971): Oxygen isotope thermometry of mafic igneous rocks, *Journal of Geology*, **79**, 715.

Anderson, D. & Buckley, G. (1973): Zoning of garnets, diffusion models, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **40**, 87–104.

Arnold, M. (1976): Analyse isotopique et origine du S des sulfures de Rio Marina (Ile d'Elbe), *Reunion Annuelle de Science Terre*, **4**, 15.

Barberi, F., Innocenti, F. & Ricci, C. A. (1967): Il complesso scistoso di Capo Calamita (Isola d'Elba), *Atti della Società Toscana di Science Naturali, Memorie*, **74,2**, 579–617.

Barnes, H. L., Geothermal Systems and Mercury Deposits (J. Wiley and Sons, Inc., 1979), 657-698 S.

Barrell, J., Geology of the Marysvill mining district, Montana; a study of ingeous intrusion and contact metamorphism (U.S. Geological Survey, 1907).

Bartholomé, P. & Dimanche, F. (1967): On the paragenesis of Ilvaite in Italian skarns, *Annales de là Société Géologique de Belgique*, 533–563.

Belkin, H. E., Vivo, B. D. & Lattanzi, P. (1983): Fluid inclusions on the ore deposits of Tuscan Maremma, Italy, *Memorie della Societa Geologica Italiana*, **25**, 273–284.

Beneo, E. (1952): Sulle ricerche minerale nella costa orientale dell'Isola d'Elba, *Bolletino Servizio Geologico d'Italia*, **74**, 1–18.

Benvenuti, M., Lattanzi, P., Tanelli, G. & Cortecci, G. (1986): The Ba-Fe-pyrite deposit of Buca della Vena, Apuan Alps, Italy, *Rendiconti Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, **41**, 347–358.

Benvenuti, M., Costagliola, P., Tanelli, G., Cortecci, G. & Lattanzi, P. (1990): Geology, mineralogy and geochemistry of the barite-pyrite (Pb-Ag) deposit at Pollone, Apuane Alps, *Bollettino della Società Geologica Italiana*, **109**, 735–741.

Benvenuti, M., Costagliola, P., Lattanzi, P., Cortecci, G. & Tanelli, G., A genetic model of polymetallic ore deposits from Apuane Alps: Evidences from stable isotope data, in 25 Years SGA anniversary meeting (1991), 249–252, nancy, France.

Benvenuti, M., Cortecci, G., Costagliola, G., Lattanzi, P., Ruggieri, G. & Tanelli, G. (1992): The metamorphic-hosted precious- and base-metal deposits of the Bottino-Valdicastello region (Apuane Alps, Tuscany): an overview, *Acta Vulcanologica*, **2**, 45–54.

Benvenuti, M., Morelli, F., Corsini, F., Masotti, A., Lattanzi, P. & Tanelli, G. (1994): New isotopic data on the pyrite (+Cu-Pb-Zn) deposit of Campiano (southern Tuscany), *Memorie Societa Geologica Italiana*, **48**, 699–705.

Berman, R. (1988): Internally consistant thermodynamik data dor minerals in the system Na2O – K2O – CaO – MgO – FeO – Fe2O3 – Al2O3 – SiO2 – TiO2 – H2O – CO2, *Journal of Petrology*, **29**, 455–522.

Berman, R., Brown, T. & Perkins, E. (1987): Geo-Calc: Software for calculation and display P-T-X phase diagrams, *American Mineralogist*, **72**, 861–862.

Blackwell, D., Steele, J., Kelley, S. & Korosec, M. (1990): Heat flow in the State od Washington and thermal conditions in the Cascade Range, *Journal of Geophysical Research*, **95**, 495–519.

Bodechtel, J. (1965): Zur Genese der Eisenerze der Toskana und der Insel Elba, *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, 147–162.

Bodechtel, J. & Klemm, D. D. (1965): Über die lagerstättenkundliche Stellung und chemische Zusammensetzung der Blei-Wismutspiessglanze, *Geologische Rundschau - Internationale Zeitschrift für Geologie*, **55**, 418–427.

Bonatti, S., Guida mineralogica e petrografica dell'Isola d'Elba (Endritrice Giardini, Pisa, 1965), 5-45 S.

Borsi, S. & Ferrara, G. (1971): Detailed K-Ar chronology of the rocks of the intrusive complex of the Elba Island, *Annales de la Société Géologique de Belgique*, 106–107.

Borsi, S., Ferrara, G. & Tongiorgi, E. (1967): Determinazione con il metodo del K/Ar delle età delle rocce magmatiche della Toscana, *Bollettino della Società Geologica Italiana*, **86**, 403–410.

Bottinga, Y. & Javoy, M. (1973): Comments on oxygen isotope geothermometry, *Earth and Planetary Science Letters*, **20**, 250–265.

Bottinga, Y. & Javoy, M. (1975): Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, **13**, 401–418.

Bottinga, Y. & Javoy, M. (1987): Comments on stable isotope geothermometry: the system quartz - water, *Earth and Planetary Science Letters*, **84**, 406–414.

Bouillin, J.-P., Bouchez, J.-L., Lespinasse, P. & Pêcher, A. (1993): Granite emplacement in an extensional setting: an AMS study of the magmatic structures of Monte Capanne (Elba, Italy), *Earth and Planetary Science Letters*, **118**, 263–279.

Bowers, T., The geochemical consequences of fluid immiscibility on ore deposition and associated stable isotope signatures, in V.M. Goldschmidt conference, program and abstracts (Geochemical Society, Baltimore, United States, 1990), 31–32.

Bowman, R. J., Basic aspects and applications of phase equilibria in the analysis of metasomatic Ca-Mg-Al-Fe-Si skarns, in Lentz, R. D. (Hg.), Mineralized intrusion-related skarn systems (Mineralogical Association of Canada, 1998).

Boyd, F., Hydrothermal investigations of the amphiboles, in Research in Geochemistry (1959), 377–396.

Brunet, C., Monié, P., Jolivet, L. & Cadet, J. P. (2000): Migration of compression and extension in the Tyrrhenian Sea, insights from 40Ar/39Ar ages on micas along e transect from Corsica to Tuscany, *Tectonophysics*, **321**, 127–155.

Buick, I. & Cartwright, I. (2000): Stable isotope constraints on the mechanism of fluid flow during contact metamorphism around the Marulan Batholith, NSW, Australia, *Journal of Geochemical Exploration*, **69-70**, 291–295.

Burt, D. M., The facies of some Ca-Fe-Si skarns in Japan, in Year book - Carnegie Institution of Washington (Carnegie Institution of Washington, 1971a), 185–188.

Burt, D. M., Multisystems analysis of the relative stabilities of Babingtonite and Ilvaite, in Year book - Carnegie Institution of Washington (Carnegie Institution of Washington, 1971b), 189–197.

Burt, D. M., Some phase equilibria in the system Ca-Fe-Si-C-O, in Year book - Carnegie Institution of Washington (Carnegie Institution of Washington, 1971c), 178–184.

Burt, D. M. (1982): Skarn deposits - Historical bibliography through 1970, *Economic Geology*, **77**, 755–763.

Burton, J. C. & Taylor, L. A. (1982): The fo2 -T and fs2 -T stability relations of Hedenbergite and of Hedenbergite - Johannsenite solid solutions, *Economic Geology*, **77**, 764–783.

Busch, W. & Spohn, A. (1981): Nuovi dati sul metamorfismo polifase dell'Elba occidentale forniti da analisi di granati alla microsonda, *Mineralogica et Petrographica Acta*, **25**, 163–178.

Calanchi, N., Rio, G. D. & Prati, A., Miniere e minerali dell'Elba orientale (G.M Euganeo, G.M Fiorentino, G.M Ligure, G.M Lombardo, G.M Piemontese, G.M Emiliani, Bologna, 1976).

Cameron, M. & Papike, J., Crystal chemistry of silicate pyroxenes, in Pyroxenes (Mineralogical Society of America, 1980), 5–92.

Campbell, A. & Robinson, C. (1987): Infrared fluid inclusion microthermometry on coexisting wolframite and quartz, *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **82**(6), 1640–1645.

Campbell, A. R. (1991): Geologic applications of infrared microscopy, *Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects*, **25**, 161–195.

Carrozzini, B. (1994): Crystal structure refinements of ilvaite: new relationships between chemical composition and crystallographic parameters, *European Journal of Mineralogy*, **6**, 465–479.

CARTWRIGHT, I. & BUICK, I. (2000): Millimetre-scale variation in metamorphic permeability of marbles during transient fluid flow: an example from the Reynolds Range, central Australia, *Contribution of Mineralogy and Petrology*, **140**, 163–179.

CARTWRIGHT, I., BUICK, I. & MAAS, R. (1997): Fluid flow in marbles at Jervois, central Australia: oxygen isotope disequilibrium and zoning produced by decoupling of mineralogical and isotopic resetting, *Contribution of Mineralogy and Petrology*, **128**, 335–351.

CAVARRETTA, G., GIANELLI, G. & PUXEDDU, M. (1982): Formation of authigenic minerals and their use as indicators of the physicochemical parameters of the fluid in the Larderello-Tavale geothermal field, *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **77**, 1071–1084.

CHAMBERS, L. & TRUDINGER, P. (1979): Microbial fractionation of stable sulfur isotopes: a review and critique, *Geomicrobiological Journal*, **1**, 249–293.

CHIBA, H., CHACKO, T., CLAYTON, R. N. & GOLDSMITH, J. R. (1989): Oxygen isotope fractionations involving diopside, forsterite, magnetite, and calcite: Application to geothermometry, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2985–2995.

CIARAPICA, G. & PASSERI, L. (1994): The Tuscan nappe in northern Apennines: Data, doubts, hypotheses, *Memorie della Societa Geologica Italiana*, **48**, 7–22.

CLAUZON, G., SUC, J. P., GAUTIER, F., BERGER, A. & LOUTRE, M.-F. (1996): Alternate interpretation of the Messinian salinity crisis: Controversy resolved?, *Geology*, **24**, 363–366.

CLAYPOOL, G. E., HOLSER, W. T., KAPLAN, I. R., SAKAI, H. & ZAK, I. (1980): The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation, *Chemical Geology*, **28**, 199–260.

CLAYTON, R., O'NEIL, J. & MAYEDA, T. (1972): Oxygen isotope exchange between quartz and water, *Journal of Geophysical Research*, **B 77**, 3057–3067.

CLAYTON, R. N., GOLDSMITH, J. R. & MAYEDA, K. (1989): Oxygen isotope fractionation in quartz, albite, anorthite and calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 725–733.

COCCO, G. & GARAVELLI, C. (1954): Studio di alcuni problemi geochimici relativi al giacimento di ferro di Capo Calamita (Elba), *Rendiconti della Società Mineralogica Italiana*, **10**, 269–350.

COLE, D. R., OHMOTO, H. & LASAGA, A. C. (1983): Isotopic exchange in mineral-fluid systems. I. Theoretical evaluation of oxygen isotopic exchange accompanying surface reactions and diffusion, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 1681–1693.

COSCA, M., MOECHER, D. & ESSENE, E. (1986): Activity-composition relations for the join grossular-andradite and application to calc-silicate assemblages, *Geological Society of America - Abstract with programs*, **18**, 572.

COSTAGLIOLA, P., BENVENUTI, M., TANELLI, G., CORTECCI, G. & LATTANZI, P. (1990): The barite-pyrite-iron oxides deposit of Monte Arsiccio (Apuane Alps) - Geological setting, mineralogy, fluid inclusions, stable isotopes and genesis, *Bollettino della Società Geologica Italiana*, **7**, 267–277.

Costantini, A., Decandia, F. A., Lazzarotto, A. & Sandrelli, F. (1988): l' unità di Monticiano - Roccastrada fra la Montagnola Senese e il Monte Leoni (Toscana meridionale), *Atti Tic. di Scienze della Terra*, **31**, 382–420.

Dallengno, A., Gianelli, G., Lattanzi, P. & Tanelli, G. (1979): Pyrite deposits of the Gavorrano area, Grosseto, *Atti della Società Toscana di Science Naturali*, **86**, 127–165.

Daniel, J.-M. & Jolivet, L. (1992): Extension duktile, granites et ouverture de la mer Tyrrhenienne, *Réunion Annuelle des Sciences de la Terre*, **X I4**, 47.

Davis, D., Lowenstein, T. & Spencer, R., Melting behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl-H2O, NaCl-KCl-H2O, NaCl-MgCl2-H2O and NaCl-CaCl 2-H2O, in Current research on fluid inclusions (Pergamon, 1990), 591–601.

Davis, H. R., Byers, C. & Dean, W. E. (1988): Pyrite formation in the lower cretaceous mowry shale: effect of organic matter type and reaktive iron content, *American Journal of Science*, **288**, 873–890.

Debenedetti, A. (1953): Osservazioni geologiche nelle zone minerarie dell' Isola d'Elba, *Bolletino Servizio Geologico d'Italia*, **74**, 53–85.

Deino, A., Keller, J. V. A., Minelli, G. & Pialli, G. (1992): Datazioni 40Ar / 39Ar del metamorfismo dell' unità di Ortano - Rio Marina (Isola d'Elba): Risulta di Preliminari, *Studi Geologici Camerti*, **speciali (1992/2)**, 187–192.

Deschamps, Y., Dagallier, G., Macaudière, J., Marignac, C., Moine, B. & Saupé, F. (1983a): Le gisement de pyrite-hématite de Valle Giove (Rio Marina, Ile d'Elbe, Italie) - Contribution à la connaissance des gisements de Toscane - I, *SMPM*, **63**, 149–165.

Deschamps, Y., Gagallier, G., Macaudière, J., Marignac, C., Moine, B. & Saupé, F. (1983b): Le gisement de pyrite-hematite de Valle Giove (Rio Marina, Ile d'Elbe, Italie) - I: Constribution à la connaissance des gisements de Toscane, *Schweizer mineralogische petrographische Mitteilungen*, **63**, 301–327.

Dietrich, V. (1972a): Ilvaite, Fe-antigorite, and greenalite as accessory minerals of oxide-sulfide mineralizations in the Oberhalbstein serpentinites, *Bulletin Suisse de Mineralogie et Petrographie*, **52**, 57–74.

Dietrich, V. (1972b): Ilvaite, Fe-antigorite, and greenalite as accessory minerals of oxide-sulfide mineralizations in the Oberhalbstein serpentinites, *Bulletin Suisse de Mineralogie et Petrographie*, **52**, 57–74.

Dilles, P. (1982): Skarn formation and mineralization within the Lower Cretaceous Cantarranas Formation, El Mochito mine, Honduras, *unpublished thesis*, 1–97.

Dimanche, F. (1969): Sur les particularités d'un grenat issu des skarns à magnétite du Ginevro (île d'Elbe, Italie), *Bulletin de là Société Francaise de Minéralogie et de Cristallographie*, **92**, 468–471.

DIMANCHE, F. (1970): Les amphiboles et leurs associations dans les skarns à magnétite du Ginevro (île d'Elbe, Italie), *Bulletin de la Société Francaise de Minéralogie et de Cristallographie*, **93**, 89–100.

DIMANCHE, F. (1971): Les minerais de magnétite et les skarns du Ginevro (Ile d'Elbe, Italie), *Mineralogica Deposita*, **6**, 356–379.

DIMANCHE, F. (1974a): Les gisements de fer de lìle dÈlbe et leur cadre geologique, *Riviera Scientifique*, 33–44.

DIMANCHE, F. (1974b): Les gisements de fer de l'île d'Elbe et leur cadre geologique, *Riviera scientifique*, 33–44.

DIMANCHE, F. & BARTHOLOMÉ, P., Sur l' importance là remobilisation dans le gisément de magnétite du Ginevro (Ile d'Elbe), in Meeting on remobilization of ores and minerals (Cagliari, 1969), 0–9.

DIMANCHE, F. & RUIZ, J. L. (1969): Minéralogie - Pyroxènes et grenats zonés dans les skarns amphiboliques à magnétite du Ginevro (Ile d'Elbe, Italie), *C. R. Acad. Sc. Paris*, **D**, 2013–2016.

DIPPLE, G. & GERDES, M., Reaction-infiltration feedback and hydrodynamics at the skarn front, in Mineralized intrusion-related skarn systems (Lentz, D.R., 1998), 71–79.

DÜNKEL, U. (2001): Lithologie und regionale Zuordnung des elbanischen Autochthons, Ost-Elba, *unpubl. diploma thesis*, 1–63.

DONOHUE, C. L. & ESSENE, E. J. (Hg.) (1998): Thermodynamic study of garnet-epidote phase equilibria in the system FMCASHO, Bd. 30 (Geological Society of America, 1998).

DROOP, G. T. R. (1987): A general equation for estimaring Fe3+ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria, *Mineralogical Magazine*, **51**, 431–435.

DRUMMOND, S. & OHMOTO, H. (1979): Effects of boiling on mineral solubilities in hydrothermal solutions, *Geological Society of America (GSA)*, **11**(7), 416.

DRUMMOND, S. & OHMOTO, H. (1985): Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems, *Economic Geology*, **80**, 126–147.

DURANTI, S., PALMERI, R., PERTUSATI, P. & RICCI, C. (1992): Geological evolution and metamorphic petrology of the basal sequences of eastern Elba (complex II), *Acta Vulcanologica*, **Marinelli Volume, 2**, 213–229.

EINAUDI, M. T. & BURT, D. M. (1982): A special issue devoted to skarn deposits: Introduction - terminology, classification and composition of skarn deposits, *Economic Geology Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **77**, 745–754.

EINAUDI, M. T., MEINERT, L. D. & NEWBERRY, R. (1981): Skarn deposits, *Economic Geology*, **75th Anniversary Volume**, 317–391.

ELDRIDGE, C. S., COMPSTON, W., WILLIAMS, I. S., BOTH, R. A., WALSHE, J. L. & OHMOTO, H. (1988): Sulfur isotopie variability in sediment-hosted massive sulfide deposits as determined using the ion microprobe shrimp: I. an example from the Rammelsberg orebody, *Economic Geology*, **83**, 443–449.

ERNST, W. (1966): Synthesis and stability relations of ferrotremolite, *American Journal of Science*, **264**, 37–65.

ERZ, G. (2000): Sulfur isotope study on sulfides from eastern Elba island, *unpubl. diploma thesis, Universität Tübingen*, 1–49.

FAURE, G., Principles of isotope geology (John Wiley and Sons, 1986).

FERRY, M. J. & BAUMGARTNER, L. (1987): Thermodynamic models of molecular fluids at the elevated perssures and temperatures of crustal metamorphism, *Revies in Mineralogy*, **17**, 323–365.

FINETTI, I., BOCCALETTI, M., BONINI, M., BEN, A. D., GELETTI, R., PIPAN, M. & SANI, F. (2001): Crustal section based on CROP seismic data across the North Tyrrhenian-Northern Apennines-Adriatic Sea, *Tectonophysics*, **343**, 135–163.

FLECKER, R. & ELLAM, R. M. (1999): Distinguishing climatic and tectonic signals in the sedimentary succession of marginal basins using Sr isotopes: An example from the Messinian salinity crisis, Eastern Mediterranean, *Jour of the Geological Society*, **156**, 847–854.

FLOWERS, C. G. & HELGESON, C. H. (1983): Equilibrium and mass transfer during progessive metamorphism of siliceous dolomites., *American Journal of Science*, **283**(3), 230–286.

FORTIER, S. M., COLE, D. R., WESOLOWSKI, D. J., RICIPUTI, L. R., PATERSON, B. A., VALLEY, J. W. & HORITA, J. (1995): Determination of the magnetite-water equilibrium oxygen isotope fractionation factor at 350°C: A comparison of ion microprobe and laser fluorination techniques, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **59**, 3871–3875.

GEMMELL, J. (1992): Genesis of the Aguilar zinc-lead-silver deposit, Argentina; contact metasomatic vs. sedimentary exhalative, *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **87**, 2085–2112.

GERSTNER, M., BOWMAN, J. & PASTERIS, J. (1989): Skarn formation at the MacMillan Pass tingsten deposit (MacTung), Yukon and Northwest Territories, P-T-X-V characterization of the methan-bearing skarn-forming fluids, *The Canadian Mineralogist*, **27**(4), 545–563.

GHIORSO, M. & EVANS, B. (2002): Thermodynamics of the amphiboles; $Ca - Mg - Fe^{2+}$ quadrilateral, *American Mineraolgist*, **87**(1), 79–98.

GIESEMANN, A., JÄGER, H., NORMAN, A. & BRAND, W. (1994): On-line sulfur isotope determination using an Element Analyzer coupled to Mass Spectrometer, *Analytical Chemistry*, **66**(18), 2816–2819.

GILBERT, M. C. (1966): Synthesis and stability relations of the hornblende ferropargasite, *American Journal of Science*, **244**, 698–742.

GOLDHABER, M. & KAPLAN, I. (1974): The sulfur cycle, *The Sea*, **5**, 569–655.

Graham, C. M. & Valley, J. W. (1992): Sulfur isotope analysis of pyrites, *Chemical Geology*, **101**, 169–172.

Gustafson, W. I. (1974): The stability of Andradite, Hedenbergite and related minerals in the system Ca-Fe-Si-O-H, *Journal of Petrology*, **15**, 455–496.

Hallimond, A. (1943): On the graphical presentation pof the calciferous amphiboles, *American Mineralogist*, **28**, 65.

Harris, N. B. & Einaudi, M. T. (1982): Skarn deposits in the Yerington District, Nevada: Metasomatic skarn evolution near Ludwig, *Economic Geology*, **77**, 877–898.

Haynes, F. & Kesler, S. (1988): Compositions and sources of mineralizing fluids for chimney and manto limestone-replacement ores in Mexico, *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **83**(8), 1985–1992.

Hellner, E. & Schurmann, K. (1966): Stability of metamorphic amphiboles; the tremolite-ferroactinolite series, *Journal of Geology*, **74**(3), 322–331.

Hoefs, J., Stable Isotope Geology (Springer Verlag, 1997).

Holland, T. (1990): Activities of components in omphacitic solid solutions; an application of Landay theory of mixtures, *Contributions to Mineraology and Petrology*, **105**, 446–453.

Holleman, A. & Wiberg, E., Lehrbuch der anorganischen Chemie (Walterde Gruyter, 1995).

Holser, W. (1950): Metamorphism and associated mineralization in the Philipsburg region, Montana, *Geological Society of America Bulletin*, **61**, 1053.

Jamtveit, B., Grorud, H. F. & Ragnarsdottir, K. V. (1995): Flow and transport during contact metamorphism and hydrothermal activity: Examples from the Oslo Rift, 57–82.

Jenks, W. F. (1975): Origins of some massive pyritic ore deposits of western Europe, *Economic Geology*, **70**, 488–498.

Johnson, A. C., Rye, M. D. & Skinner, J. B. (1990): Petrology and stable isotope geochemisty of the metamorphosed zinc-iron-manganese deposit at Sterling Hill, New Jersey, *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **85**(6), 1133–1161.

Johnson, J. & Norton, D. (1984): Quantitative analysis of hydrothermal-geochemical evolution during skarn formation in porphyry systems, *Geological Society of America (GSA)*, **16**(6), 552.

Johnson, J. & Norton, D. (1985): Theortical prediction of hydrothermal conditions and chemical equilibria during skarn formation in porphyry copper systems, *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **80**(7), 1797–1823.

Juteau, M., Michard, A., Zimmermann, J.-L. & Albarede, F. (1984): Isotopic heterogeneities in the granitic intrusion of Monte Capanne (Elba Island, Italy) and dating concepts, *Journal of Petrology*, **25**, 532–545.

Kajiwara-Yoshimichi (1992): Intimate genetic relationship between Kuroko ores and crude oils from Green tuff region of Japan; a review of some geological data, *29th international geological congress*, 788.

Keller, J. V. A. & Pialli, G. (1990): Tectonics of the island of Elba: A reappraisal, *Bolletino della Società Geologica Italiana*, **109**, 413–425.

Keller, J. V. A., Minelli, G. & Pialli, G. (1994): Anatomy of late orogenic extension: The northern Apennines case, *Tectonophysics*, **238**, 275–294.

Kesler, S., Haynes, P., Creech, M. & Gorman, J. (1986): Application of fluid inclusion and rock-gas analysis in mineral exploration, *Journal of Geoschemical exploration*, **25**(1-2), 201–215.

Khetchikov, N. L., Balitskiy, S. V. & DernovPegarev, F. V., Recrystallization of quartz in hdrothermal solutions of sulfides and fluorides of various alkali metals, in Mineralogicheskaya termometriya i barometriya (1968), Bd. 1 von *Geokhimiya glubinnykh mineraloobrazuyushchikh rastvorov*.

Kleemann, U. & Reinhardt, J. (1994): Garnet-biotite termometry revisited: The effect of Al VI and Ti in biotite, *European Journal of Mineralogy*, **6**, 925–941.

Kligfield, R. (1979): The northern Apennines as a collisional orogen, *American Journal of Science*, **279**, 676–691.

Kohn, M. & Spear, F. S. (1989): Empirical calibration of geothermometers for the assemblage garnet + plagioclase + quartz, *American Mineralogist*, **74**, 77–84.

Kostyuk, E. & Sobolev, V. (1969): Paragenetic types of calciferous amphiboles and metamorphic rocks, *Lithos*, **2**, 67–81.

Krijgsman, W., Hilgen, F. J., Raffi, I., Sierro, F. J. & Wilson, D. S. (1999): Chronology, causes and progression of the Messinian salinity crisis, *Nature*, **400**, 652–655.

Kräutner, H. G. & Medesan, A. (1969): Ilvait in den ploymetamorphen Eisenerzen der Poiana Rusca (Rumänien), *Tschermark's Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **13**, 157–164.

Kwak, T. (1986): Fluid inclusions in skarns, *Journal of Metamorphic Geology*, **4**(4), 363–384.

Kwak, T. & Brown, W. (1986): Fe solubilities in very saline hydrothermal fluids, their relation to zoning in some ore deposits, *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **2**, 447–465.

Kwak, T. & Tan, T. (1981a): The geochemistry of zoning in skarn minerals at the King Island (Dolphin) Mine, *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **76**(2), 468–497.

Kwak, T. & Tan, T. (1981b): The importance of $CaCl_2$ in fluid composition trends, evidence from the King Island (Dolphin) skarn deposit, *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **76**(4), 955–960.

LATTANZI, P., BENVENUTTI, M., COSTAGLIOLA, P. & TANELLI, G. (1994): An overview on recent research on the metallogeny of Tuscany, with special reference to the Apuane Alps, *Memorie della Societa Geologica Italiana*, **48**, 613–625.

LÜDERS, V. & ZIEMANN, M. (1999): Possibilities and limits of infrared microthermometry applied to studies of pyrite-hosted fluid inclusions, *Chemical Geology*, **154, 1-4**, 169–178.

LÜDERS, V., GUTZMER, J. & BEUKES, N. J. (1999): Formation of high-grade manganese ores in the Kalahari Manganese Field, South Africa: evidence from fluid inclusion studies in co-genetic iron and manganese oxides, and gangue minerals, *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **94**(4), 589–595.

LEAKE, B. L., WOOLEY, A. R., ARPS, C. E. S., BIRCH, W. D., GILBERT, M. C., GRICE, J. D., HAWTHORNE, F. C., KATO, A., KISCH, H. J., KRIVOVICHEV, V. G., LINTHOUT, K., LAIRD, J., MANDARINO, J. A., MARESCH, W., NICKEL, E. H., ROCK, N. M. S., SCHUMACHER, J., SMITH, C. N., STEPHENSON, N. C. N., UNGARETTI, L., WHITTAKER, E. J. W. & YOUZHI, G. (1997): Nomenclature of amphiboles: Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and New Names, *American Mineralogist*, **82**, 1019–1037.

LEWIS, S., HOLNESS, M. & GRAHAM, C. (1998): Ion microprobe study od marble from Naxos, Greece: Grain-scale fluid pathways and stable isotope equilibration during metamorphism, *Geology*, 935–938.

LI-BIN (1993): The noble gas geochemistry of Kuroko deposits and some barites, *Doctoral thesis, University of Missouri, Rolla, USA*, 1–183.

LIEBERMAN, J. & PETRAKAKIS, K. (1990): TWEEQU thermobarometry, analysis of uncertainties and applications to granulites from western Alaska, *Canadian Mineralogist*, **29**, 857–887.

LINDGREN, W., The character and genesis of certain contact deposits, in Transactions of the Society of Mining Engineers of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Incorporated (Society of Petroleum Engineers, 1902), 226–244.

LIPPOLT, H. J., WERNICKE, R. S. & BÄHR, R. (1995): Paragenetic specularite and adularia (Elba, Italy): Concordant (U+Th)-He and K-Ar ages, *Earth and Planetary Science Letters*, **132**, 43–51.

LOPEZ-RUIZ, J., BARTHOLOMÉ, P. & ÉVRARD, P. (1969): La Galénobismuthine dans les skarns de Campiglia Marittima, Province de Livourne, Italie, *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **92**, 397–406.

LOTTI, B. (1884): La carta geologica dell'Isola d'Elba alla scala 1:25000, *R. Uff. geol. d'Italia, Roma*.

LOTTI, B. (1886): Descrizione geologica dell'Isola d'Elba, *Mam. Descr. Carta geol. d'Italia, Roma*, **2**, 52–66; 133–138.

LUCCHETTI, G., High-pressure ilvaite bearing mineral assemblages from the Voltri Group (Italy), in Neues Jahrbuch Mineralogischer Mh. (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1989), 1–7.

Marinelli, G. (1983): Il magmatismo recente in Toscana e le sue implicazioni minerogenetiche, *Memorie della Societa Geologica Italiana*, **25**, 111–124.

Matsuhisa, Y., Goldsmith, J. & Clayton, R. (1979): Oxygen isotope fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **43**, 1131–1140.

Mattey, D. & Macpherson, C. (1993): High-precision oxygen isotope microanalysis of ferromagnesian minerals by laser-fluorination, *Chemical Geology*, **105**, 305–318.

Matthews, A., Goldsmith, J. & Clayton, R. (1983): Oxygen isotope fractionations involving pyroxenes: The calibration of mineral-pair geothermometers, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **47**, 631–644.

Maxwell, J., Rock and mineral analysis (Interscience publishers (Chemical analysis. 27), 1968).

McCrea, J. (1950): On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale, *Journal Chemical Phys.*, **18**, 849–857.

McLaughlin, R., Atomic absorption spectroscopy; 2, in Zussman, J. (Hg.), Physical methods in determinative mineralogy (Academic Press. London, 1977), 371–389.

Megaw, P. (1988): Geochemical characteristics of spatially distinct massive sulfide and skarn mineralization in the Santa Eulalia mining district, Chihuahua, Mexico, *Geological Society of America (GSA)*, **20**(7), 38.

Meinert, L. D., Variability of skarn deposits, guides to exploration, in Revolution in the earth sciences, advances in the pasthalf-century (Kendall/Hunt Publ. Co., 1983), 301–316.

Meinert, L. D. (1987): Skarn zonation and fluid evolution in the Groundhog Mine, Central Mining District, New Mexico, *Economic Geology Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **82**, 523–545.

Meinert, L. D. (1992): Skarns and skarn deposits, *Geoscience Canada*, **19**, 145–162.

Mühlstrasser, T. & Frisch, W. (1999): Kinematic analysis in the Ligurian Unit of eastern Elba Island (Italy), *Ofioliti*.

Milman, V., Winkler, B., Nobes, H. R., Akhmatskaya, E. V., Pickard, J. C. & White, A. J. (2000): Garnets; structure, compressibility, dynamics, and disorder, *Journal of Mineralogy*, **52**(7), 22–25.

Mori, A. (1961): Studi geografici sull‘ Isola d‘ Elba, *Pisa*, 248.

Morimoto, M. (1988): Nomenclature od pyroxenes, *Mineralogical Magazine*, **52**, 535–550.

Newberry, R. (1987): Use of intrusive and calc-silicate compositional data to distinguish contrasting skarn types in the Darwin polymetallic skarn district, California, USA, *Mineralium Deposita*, **22**, 207–215.

Nohlen, U. (1998): Kinematik miozäner Gleitdecken und Neuordnung der Toskaniden auf Ostelba, Italien, *unpubl. diploma thesis*, 1–86.

Ohmoto, H. & Goldhaber, B., Sulfur and carbon isotopes, in Geochemistry of hydrothermal ore deposits (1997), 11.

Ohmoto, H. & Lasaga, A. (1982): Kinetics and reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **46**(10), 1727–1745.

Onasch, C. M. & Vennemann, T. W. (1995): Disequilibrium partitioning of oxygen isotopes associated with sector zoning in quartz, *Geology*, **23**, 1103–1106.

Orlandi, P. & Pezzotta, F., I minerali, in Minerali dell'isola d'Elba (Novecento Grafico, 1996), 37–110.

Pandeli, E. & Puxeddu, M. (1990): Paleozoic age for the Tuscan upper metamorphic sequences of Elba and its implications for the geology of the northern Apennines (Italy), *Eclogae Geol. Helv.*, **83**, 123–142.

Pandeli, E., Gianelli, G., Puxeddu, M. & Elter, F. M. (1994): The paleozoic basement of the northern Apennines: Stratigraphy, Tectono-metamorphic evolution and alpine hydrothermal processes, *Memorie della Societa Geologica Italiana*, **48**, 627–654.

Pasquare, G., Chiesa, S., Vezzoli, L. & Zanchi, A. (1983): Evoluzione paleogeografica e strutturale di parte della Toscana meridionale a partire dal Miocene superiore, *Memorie della Societa Geologica Italiana*, **25**, 145–157.

Passier, H., Middelburg, J., Lange, G. & Böttcher, M. (1999): Modes of sapropel formation in the eastern Meditteranean: some constraints based on pyrite properties, *Marine Geology*, **153**, 199–219.

Perrin, M. (1975): l'île d'Elbe et la limite Alpes-Apennin: données sur la structure géologique et l'évolution tectogénétique de l'Elbe alpine et de l'Elbe apennine, *Bolletino della Società Geologica Italiana*, **94**, 1929–1955.

Pertusati, P. C., Raggi, G., Ricci, C. A., Duranti, S. & Palmeri, R. (1993): Evoluzione Post-Collisionale dell'Elba centro-orientale, *Memorie Società Geologica Italiana*, **49**, 297–312.

Pesquera, A. & Velasco, F. (1986): An occurence of ilvaite layers in the Cinco Villas metasomatic rocks, Western Pyrenees (Spain), *Mineralogical Magazine*, **50**, 653–656.

Plimer, I. R. & Ashley, P. M. (1978): Manganoan ilvaite from Broken Hill, N. S. W. and Ban Ban, Queensland, Australia, *Mineralogical Magazine*, **42**, 85–88.

Poldervaart, A. & Hess, H. H. (1951): Pyroxenes in the crystallization of basaltic magma, *Journal of Geology*, **59**, 472–489.

Popp, R., Gilbert, M. & Craig, J. (1977a): Stability of Fe-Mg amphiboles with respect to oxygen fugacity, *American Mineralogist*, **62**, 1–12.

Popp, R., Gilbert, M. C. & Craig, J. (1977b): Stability of Fe-Mg amphiboles with respect to sulfur fugacity, *American Mineralogist*, **62**, 13–30.

Potter, R., Clynne, M. & Brown, D. (1978): Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions, *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **73**(2), 284–285.

Puxeddu, M., Saupé, F., Déchomets, R., Gianelli, G. & Moine, B. (1984): Geochemistry and stratigraphic correlations - applications to the investigation of geothermal and mineral resources of Tuscany, Italy, *Chemical Geology*, **43**, 77–113.

Raase, P. (1974): Al and Ti Contents of Hornblende, Indicators of Pressure and Temperature of Regional Metamorphism, *Contributions to Mineralogy and petrology*, **45**(3), 231–236.

Redhammer, G. J., Amthauer, G., Lottermoser, W. & Treutmann, W. (2000): Synthesis and structural properties of clinopyroxenes of the hedenbergite CaFe2+Si2O6 - aegirine NaFe3+Si2O6 solid-solution series, *European Journal of Mineralogy*, **12**, 105–120.

Ricci, A. C. & Serri, G. (1975): Evidenze geochimiche sulla diversa affinita petrogenetica delle rocce basiche comprese nell serie a facies toscana, *Bollettino della Societa Geologica Italiana*, **94**(5), 1187–1198.

Richard, L. R. & Clarke, D. B. (1990): Amphibol: A program for calculating structural formulae and for classifying and plotting chemical analyses of amphiboles, *American Mineralogist*, **75**, 421–423.

Richards, J. P. & Kerrich, R. (1993a): Observations of zoning and fluid inclusions in Pyrite using a transmitted infrared light microscope, *Economic Geology*, **88**, 716–723.

Richards, J. P. & Kerrich, R. (1993b): The Pogera Gold Mine, Papua New Guniea: Magmatic hydrothermal to epithermal evolution of an alkalic-type precious metal deposit, *Economic Geology*, **88**, 1017–1052.

Rickwood, P. (1968): On recasting analyses of garnet into end-member molecules, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **18**, 175–198.

Robinson, B. (1975): Carbon and oxygen isotopic equilibria in hydrothermal calcites, *Geochemical Journal*, **9**, 43–46.

Robinson, P., Phase relations of metamorphic amphiboles; natural occurrence and theory, in Amphiboles; petrology and experimental phase relations (Mineralogical Society of America, 1982), 1–88.

Roedder, E., Fluid inclusions (Mineralogical Society of America, 1984), 644 S.

Rollinson, H., Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation (Longman Scientific and Technical, 1993).

Rosenbaum, J. & Mattey, D. (1995): Equilibrium garnet - calcite oxygen isotope fractionation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 2839–2842.

Ruggieri, G. & Lattanzi, P. (1992): Fluid inclusion studies on Mt. Capanne pegmatites, Isola d'Elba, Tuscany, Italy, *European Journal of Mineralogy*, **4**, 1085–1096.

Ryburn, R. J., Raheim, A. & Green, D. H. (1976): Determination of the P, T path of natural eclogites during metamorphism - record of subduction, *Lithos*, **9**, 161–164.

Rye, R., Schuiling, R., Rye, D. & Jansen, J. (1976): Carbon, hydrogen, and oxygen isotope studies of the regional metamorphic complex at Naxos, Greece, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **40**, 1031–1049.

Rye, R. O. & Ohmoto, H. (1974): Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review, *Economic Geology*, **69**, 826–842.

Salemink, J. & Schuiling, R., A two-stage, transient heat and mass transfer model for the granodiorite intrusion at Seriphos, Greece, and the associated formation of contact metasomatic skarn and Fe-ore deposits, in Chemical transport in metasomatic processes (D. Reidel Publishing Company, 1987), 547–575.

Saupé, F., Marignac, C., Moine, B., Sonét, J. & Zimmermann, J. L. (1982): Datation par les méthodes K/Ar et Rb/Sr de quelques roches de la partie orientale de l'Ile d'Elbe (province de Livourne, Italie), *Bulletin de la Minéralogie*, **105**, 236–245.

Schultz, J. & Hamann, R. (1985): El Mochito mine, Honduras, *SME-AIME Meeting, New York*, **85**(32), 30–33.

Schulze, P. (1991): Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der zentralen Heimefrontfjella (westl. Dronning Maud Land, Antarktis), *Berichte der Dt. Mineralogischen Gesellschaft*, 1–195.

Schwartz, K. & Burns, R. (1978): Mössbauer spectroscopy and crystal chemistry of natural Fe-Ti garnets, *Trans. American Geophysics*, **59**, 395–396.

Seeck, I. (1998): Genese der Eisenerzlagerstätte Laghetto di Terra Nera auf Ostelba und deren geologischer Rahmen, *unpubl. diploma thesis*, 1–108.

Serri, G., Innocenti, F., Manetti, P., Tonarini, S. & Ferrara, G. (1991): Il magmatismo neogenico-quaternario dell'area tosco-laziale-umbra: Implicazioni sui modelli di evoluzione geodinamica dell'Appennino settentrionale, *Studi Geologici Camerti*, **volume speziale 1**, 429–463.

Shanks, W., Bischoff, J. & Rosenbauer, R. (1981): Seawater sulfate reduction and sulfur isotope fractionation in basaltic systems: Interaction of seawater with fayalite and magnetite at 200-350°C, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **45**, 1977–1995.

Sharp, Z. D. (1990): A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ration of silicates and oxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 1353–1357.

Shcheka, S. A., Romanenko, I. M., Chubarov, V. M. & Kurentsova, N. A. (1977): Silica-bearing Magnetites, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **63**, 103–111.

Shelton, K. (1983): Composition and origin of ore-forming fluids in a carbonate-hosted porphyry copper and skarn deposit; a fluid inclusion and stable isotope study of Mines Gaspe, Quebec, *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **78**, 387–421.

SHEPPARD, S. & SCHWARCZ, H. (1970): Fractionation of Carbon and Oxygen Isotopes and Magnesium between Coexisting Metamorphic Calcite and Dolomite, *Contribution of Mineralogy and Petrology*, **26**, 161–198.

SHI, P. (1992): Fluid fugacities and phase equilibria in the Fe-Si-O-H-S system, *American Mineralogist*, **77**, 1050–1066.

SHIMAZAKI, H. (1980): Characteristics of skarn deposits and related acid magmatism in Japan, *Economic Geology*, **75**, 173–183.

SHIMAZAKI, H., On the occurence of Silican Magnetites, in Society of Resource Geology (1998), 171, quebec 1998.

STELLA, A. (1933): Nuovi studi giacimenti ferriferi dell'Isola d'Elba, *Bolletino della Società Geologica Italiana*, **52**, 367–373.

STENGER, D. P., KESLER, S. E. & VENNEMANN, T. (1998): Carbon and oxygen isotope zoning around Carlin-type gold deposits: a reconnaissance survey at Twin Creeks, Nevada, *Journal of Geochemical Exploration*, **63**, 105–121.

STOUT, J. H. (1972): Phase petrology and mineral chemistry of coexisting amphiboles from Telemark, Norway, *Journal of Petrology*, **13**, 99–145.

STRUNZ, H., Mineralogische Tabellen; eine Klassifizierung der Mineralien auf kristallchemischer Grundlage, mit einer Einfuehrung in die Kristallchemie (Akad. Verlagsges. Geest and Portig, 1966), 560 S.

TANELLI, G. (1983): Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana, *Memorie della Societa Geologica Italiana*, **25**, 91–109.

TANELLI, G. & BENVENUTTI, M., Minerali e minerogenesi (il libraio, 1998), 75-108 S.

TANELLI, G., LATTANZI, P., RUGGIERI, G. & CORSINI, F., Metallogeny of gold in Tuscany, Italy, in The Economics, Geology, Geochemistry and Genesis of Gold Deposits (Associacao Organizadora do Brazil Gold, Brazil, 1991), 109–114.

TAYLOR, H., Oxygen isotope studies of hydrothermal mineral deposits, in BARNES, H. (Hg.), Geochemistry of hydrothermal ore deposits (Holt, Rinehart and Winston, 1967), 109.

TAYLOR, H. (1968): The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **19**, 1–7.

TAYLOR, H. P. (1974): The application of Oxygen and Hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition, *Economic Geology*, 843–883.

TAYLOR, L., Phase-equilibrium studies of natural and synthetic sulfide systems, in OF WASHINGTON, C. I. (Hg.), Yearbook-Carnegie Institution of Washington (1971), 287–295.

TREVISAN, L., l'Elba orientale e la sua tettonica di scivolamento per gravità (Univiversita, Istituto di Geolologia e Paleontologia Memorie, 1950), 40 S.

USDOWSKI, E. & HOEFS, J. (1993): Oxygen isotope exchange between carbonic acid, bicarbonate, carbonate and water: A re-examination of the data of McCrea (1950) and an expression for the overall partitioning of oxygen isotopes between the carbonate species and water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 3815–3818.

VENZLAFF, V. & WALDECK, H. (1974): Geochemical investigations on the island of Elba, II. Age dating of central and western Elba granites - a comparison, *Neues Jahrbuch für Geologie - Abhandlungen*, **120**, 315–323.

VLAD, S.-N. & VASILIU, C. (1969): Some chemical characteristics of the pyroxenic skarns from Dognecea, Banat, Rumania, *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **49**, 361–366.

VÁZQUEZ, R., VENNEMANN, T. W., KESLER, S. E. & RUSSELL, N. (1998): Carbon and oxygen isotope halos in the host limestone, El Mochito Zn-Pb-(Ag) skarn massive sulfide-oxid deposit, Honduras, *Economic Geology*, **93**, 15–31.

WALDECK, H. (1977): Die Insel Elba, *Sammlung Geologischer Führer*, 160.

WEISS, H. M., NÖLTNER, T. & STOFFERS, P., Das Auftreten von Ilvait in den Erzschlämmen des Roten Meeres (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1980), 239-253 S.

WELZ, B., Atom-Absorptions-Spektrometrie (Verlag Chemie, 1983).

WIJKERSLOOTH, P. D., Bau und Entwicklung des Apennins, besonders der Gebirge Toscanas (Selbstverlag Geologisches Institut, 1934).

YAQUIAN, Q. & JIBAO, G. (1993): Study of hydrogen isotope equilibrium and kinetic fractionation in the ilvaite-water system, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **57**, 3073–3082.

ZHARIKOV, V. (1970a): Skarns (part I), *International Geology Review*, **12**, 541–559.

ZHARIKOV, V. (1970b): Skarns (part II), *International Geology Review*, **12**, 619–647.

ZHENG, Y. F. (1991): Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **55**, 2299–2307.

ZHENG, Y. F. (1993): Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 1079–1091.

ZHENG, Y. F. (1995): Oxygen isotope fractionation in magnetites: structural effect and oxygen inheritance, *Chemical Geology*, **121**, 309–316.

ZHENG, Y. F. & SIMON, K. (1991): Oxygen isotope fractionation in hematite and magnetite: A theoretical calculation and application to geothermometry of metamorphic iron-formations, *European Journal of Mineralogy*, **3**, 877–886.

ZIMMERMANN, R., KNOP, E., HEINRICH, W., PEHLKE, I. & FRANZ, G. (1997): Disequilibrium in cation exchange experiments between Na-K-Ca-amphiboles and aqueous Na-K-Ca chloride solutions: effects of fractional crystallization, *European Journal of Mineralogy*, **9**, 97–114.

ZUFFARDI, P. (1990): The iron deposits of the Elba Island (Italy): Remarks for a metallogenic discussion, *Memorie Fisiche e Naturali dell'Accademia dei Lincei*, **9**, 99–128.

ZUFFARDI, P. (1994): The iron deposits of the Elba island (Italy): Remarks for a metallogenic discussion, *Memorie della Societa Geologica Italiana*, **48**, 667.

Appendix

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128
	POM*	10	12	17	18	19	20	21	22	23	32	34	35	36	39	40	41	42	43
wt.%	CaO	0,97	0,76	0,12	0,22	0,49	0,37	0,33	0,29	0,33	0,06	0,04	0,09	0,08	0,03	0,02	0,05	0,07	0,06
	MgO	0,21	0,19	0,00	0,18	0,13	0,11	0,09	0,13	0,07	0,05	0,07	0,08	0,03	0,01	0,03	0,02	0,02	0,05
	FeO	84,89	86,62	91,53	89,42	88,15	89,10	89,70	89,27	89,15	91,53	91,29	90,56	91,55	91,75	91,38	92,12	91,39	91,29
	MnO	0,06	0,02	0,01	0,05	0,03	0,01	0,00	0,04	0,04	0,02	0,01	0,00	0,03	0,04	0,01	0,03	0,05	0,02
	Al_2O_3	1,96	1,71	0,62	0,97	1,53	1,25	1,28	1,43	1,53	0,72	0,57	0,49	0,22	0,43	0,50	0,56	0,70	0,62
	TiO_2	0,47	0,39	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00	0,02	0,03	0,04	0,06	0,05	0,06	0,11	0,11	0,13	0,13
	SiO_2	4,44	3,47	0,81	1,57	2,34	1,74	1,62	1,59	1,55	0,67	0,74	1,41	0,49	0,58	0,47	0,39	0,54	0,59
	total	99,17	99,49	99,85	99,00	99,12	99,14	99,61	99,29	99,22	99,82	99,49	99,35	99,23	99,67	99,26	100,08	99,62	99,49
	Fe_2O_3	61,63	63,11	67,35	65,71	64,39	65,29	65,68	65,33	65,16	67,35	67,23	66,55	67,69	67,63	67,35	67,92	67,29	67,24
	FeO	29,43	29,83	30,93	30,29	30,21	30,35	30,60	30,48	30,51	30,93	30,80	30,67	30,64	30,89	30,78	31,00	30,84	30,78
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	4,28	3,34	0,78	1,52	2,26	1,68	1,55	1,53	1,50	0,65	0,72	1,37	0,48	0,56	0,45	0,38	0,52	0,57
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	2,96	2,58	0,93	1,46	2,30	1,89	1,93	2,16	2,32	1,09	0,86	0,75	0,33	0,65	0,77	0,84	1,05	0,94
	Fe^{3+}	59,43	60,74	64,95	63,69	62,11	63,10	63,18	62,97	62,86	64,93	65,09	64,55	65,86	65,46	65,45	65,45	65,09	65,16
	Fe^{2+}	31,54	31,91	33,15	32,63	32,38	32,60	32,71	32,65	32,71	33,14	33,14	33,06	33,13	33,22	33,24	33,20	33,16	33,14
	Ca	1,33	1,04	0,17	0,30	0,67	0,51	0,45	0,40	0,45	0,08	0,05	0,12	0,11	0,04	0,02	0,07	0,09	0,08
	Mg	0,40	0,36	0,00	0,35	0,26	0,22	0,17	0,24	0,14	0,10	0,13	0,15	0,06	0,02	0,06	0,03	0,03	0,09
	Mn	0,06	0,02	0,02	0,05	0,03	0,01	0,00	0,04	0,04	0,02	0,01	0,00	0,03	0,04	0,01	0,03	0,05	0,02

Table A1: Microprobe analyses of zoned magnetite I (core, n = 55) from the Ginevro deposit (G 128)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128
	POM*	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	76	77	78	79	80	81	82
wt.%	CaO	0,08	0,04	0,00	0,07	0,07	0,27	0,09	0,09	0,85	0,08	0,14	0,04	0,03	0,37	0,08	0,00	0,00	0,00
	MgO	0,04	0,02	0,03	0,00	0,04	0,07	0,02	0,02	0,28	0,03	0,02	0,04	0,03	0,20	0,07	0,02	0,04	0,00
	FeO	91,68	91,63	91,27	91,81	91,58	90,36	91,22	91,91	86,44	91,84	91,29	91,02	90,31	88,03	89,98	91,33	91,64	91,05
	MnO	0,01	0,02	0,04	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02	0,00	0,08	0,02	0,02	0,02	0,02
	Al_2O_3	0,49	0,49	0,44	0,42	0,33	0,67	0,46	0,33	1,32	0,21	0,12	0,72	0,79	1,56	0,87	0,68	0,63	0,64
	TiO_2	0,10	0,11	0,14	0,14	0,09	0,13	0,07	0,02	0,11	0,03	0,07	0,17	0,13	0,20	0,15	0,19	0,22	0,25
	SiO_2	0,52	0,58	0,39	0,56	0,65	1,24	0,69	0,61	3,82	0,63	0,61	0,83	1,73	2,85	1,47	0,51	0,49	1,02
	total	99,69	99,65	99,05	99,79	99,55	99,44	99,33	99,81	99,20	99,63	99,04	99,54	99,63	99,71	99,24	99,48	99,79	99,66
	Fe_2O_3	67,62	67,52	67,33	67,69	67,59	66,57	67,26	67,85	63,29	67,85	67,55	66,89	65,99	64,13	65,90	67,18	67,47	66,80
	FeO	30,83	30,87	30,69	30,90	30,76	30,46	30,70	30,85	29,49	30,78	30,51	30,83	30,93	30,32	30,68	30,88	30,93	30,94
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,50	0,56	0,38	0,54	0,63	1,20	0,67	0,59	3,68	0,61	0,59	0,81	1,67	2,74	1,42	0,49	0,47	0,99
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,74	0,74	0,66	0,63	0,51	1,01	0,70	0,50	1,99	0,31	0,18	1,09	1,20	2,34	1,32	1,03	0,95	0,97
	Fe^{3+}	65,43	65,37	65,62	65,50	65,54	64,46	65,30	65,58	61,00	65,74	65,90	64,77	63,80	61,59	63,92	65,14	65,25	64,72
	Fe^{2+}	33,15	33,21	33,24	33,22	33,14	32,78	33,12	33,14	31,58	33,14	33,07	33,18	33,23	32,36	33,07	33,27	33,24	33,31
	Ca	0,11	0,05	0,00	0,09	0,10	0,37	0,13	0,12	1,16	0,10	0,19	0,05	0,04	0,51	0,11	0,00	0,00	0,00
	Mg	0,07	0,04	0,05	0,00	0,07	0,14	0,04	0,03	0,54	0,06	0,03	0,08	0,06	0,38	0,12	0,04	0,07	0,00
	Mn	0,01	0,03	0,04	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02	0,00	0,08	0,03	0,02	0,02	0,02

Table A1: Microprobe analyses of zoned magnetite I (core, n = 55) from the Ginevro deposit (G 128)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G128	G95	G95	G95	G95	G95	G95	G95	G95	G95
	POM*	83	84	89	90	93	94	95	96	97	62	63	64	65	67	68	70	71	72
wt.%	CaO	0,05	0,05	0,09	0,00	0,04	0,10	0,09	0,06	0,08	0,32	0,45	0,51	0,51	0,50	0,50	0,50	0,31	0,21
	MgO	0,02	0,03	0,04	0,02	0,04	0,00	0,04	0,02	0,01	0,08	0,10	0,13	0,15	0,11	0,10	0,14	0,06	0,06
	FeO	91,21	90,99	91,47	91,71	90,05	91,20	90,87	91,59	91,07	89,24	88,63	88,57	88,30	88,68	88,26	88,14	89,37	90,05
	MnO	0,01	0,02	0,04	0,04	0,02	0,03	0,05	0,01	0,04	0,00	0,03	0,01	0,02	0,04	0,02	0,01	0,04	0,01
	Al_2O_3	0,58	0,56	0,61	0,45	0,67	0,77	0,73	0,61	0,57	0,95	1,10	1,23	1,21	1,15	1,26	1,17	0,67	0,37
	TiO_2	0,26	0,24	0,22	0,18	0,12	0,11	0,15	0,15	0,12	0,05	0,06	0,05	0,05	0,06	0,12	0,08	0,04	0,07
	SiO_2	0,83	0,77	0,71	0,52	1,75	0,70	0,63	0,46	0,69	2,00	2,23	2,41	2,49	2,42	2,51	2,52	2,01	1,73
	total	99,67	99,36	99,91	99,68	99,28	99,62	99,27	99,65	99,29	99,19	99,09	99,43	99,20	99,48	99,23	99,03	99,06	99,13
	Fe_2O_3	67,08	66,96	67,37	67,59	65,88	67,05	66,91	67,48	67,07	65,37	64,93	64,84	64,65	64,94	64,52	64,52	65,59	66,23
	FeO	30,85	30,74	30,84	30,89	30,77	30,86	30,66	30,87	30,72	30,42	30,21	30,23	30,13	30,24	30,20	30,09	30,35	30,45
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,80	0,74	0,68	0,50	1,70	0,67	0,61	0,44	0,66	1,94	2,16	2,32	2,40	2,33	2,42	2,44	1,95	1,68
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,88	0,86	0,92	0,68	1,01	1,17	1,10	0,92	0,87	1,44	1,66	1,85	1,83	1,74	1,90	1,78	1,03	0,56
	Fe^{3+}	64,98	65,06	65,06	65,49	63,95	64,83	64,95	65,31	65,14	63,29	62,85	62,47	62,43	62,59	62,34	62,45	63,69	64,42
	Fe^{2+}	33,22	33,19	33,10	33,26	33,19	33,16	33,07	33,19	33,15	32,74	32,49	32,37	32,33	32,39	32,43	32,36	32,75	32,92
	Ca	0,07	0,07	0,12	0,00	0,06	0,14	0,13	0,09	0,11	0,45	0,62	0,70	0,70	0,69	0,69	0,69	0,43	0,29
	Mg	0,03	0,05	0,07	0,03	0,07	0,00	0,07	0,04	0,02	0,15	0,19	0,26	0,29	0,21	0,20	0,26	0,11	0,11
	Mn	0,01	0,02	0,04	0,04	0,02	0,03	0,06	0,01	0,05	0,00	0,03	0,01	0,02	0,04	0,02	0,01	0,04	0,01

Table A1: Microprobe analyses of zoned magnetite I (core, n = 55) from the Ginevro deposit (G 128, G 95)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	G95	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128
	POM*	23	2	3	5	6	7	8	24	25	26	28	29	30	56	57	58	59	60
wt.%	CaO	0,51	0,11	0,06	0,15	0,14	0,03	0,05	0,01	0,02	0,19	0,02	0,06	0,05	0,00	0,03	0,12	0,20	0,12
	MgO	0,09	0,03	0,04	0,01	0,04	0,01	0,00	0,01	0,02	0,07	0,05	0,03	0,04	0,01	0,02	0,03	0,04	0,03
	FeO	88,66	90,76	90,72	90,28	90,85	91,47	91,41	91,86	91,48	90,49	91,50	91,52	91,29	91,33	91,41	90,71	90,36	90,80
	MnO	0,02	0,03	0,04	0,04	0,01	0,00	0,04	0,01	0,02	0,06	0,04	0,04	0,03	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02
	Al_2O_3	1,00	0,50	0,51	0,92	0,52	0,48	0,49	0,65	0,76	1,32	1,13	0,87	0,81	0,92	1,17	0,95	1,05	0,78
	TiO_2	0,01	0,44	0,51	0,63	0,46	0,40	0,33	0,00	0,03	0,04	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02
	SiO_2	2,52	0,65	0,54	0,80	0,65	0,65	0,42	0,40	0,36	1,01	0,37	0,42	0,62	0,39	0,38	0,69	0,93	0,72
	total	99,30	99,21	99,13	99,48	99,39	99,79	99,49	99,72	99,42	99,81	99,85	99,70	99,57	99,43	99,76	99,18	99,27	99,18
	Fe_2O_3	64,94	66,92	66,90	66,33	67,03	67,34	67,41	67,61	67,32	66,33	67,19	67,35	67,11	67,10	67,04	66,64	66,34	66,79
	FeO	30,23	30,54	30,52	30,59	30,54	30,87	30,75	31,02	30,90	30,81	31,04	30,92	30,90	30,95	31,08	30,75	30,66	30,70
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	2,43	0,63	0,53	0,77	0,63	0,63	0,40	0,39	0,35	0,97	0,36	0,40	0,59	0,38	0,37	0,67	0,90	0,70
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	1,51	0,76	0,78	1,40	0,79	0,73	0,75	0,99	1,15	1,98	1,69	1,31	1,23	1,39	1,77	1,44	1,59	1,18
	Fe^{3+}	62,73	65,28	65,35	64,49	65,25	65,31	65,51	65,29	65,17	63,71	64,62	64,95	64,84	64,89	64,53	64,56	64,17	64,78
	Fe^{2+}	32,45	33,11	33,13	33,05	33,03	33,27	33,21	33,29	33,25	32,89	33,17	33,14	33,18	33,27	33,25	33,10	32,96	33,09
	Ca	0,70	0,15	0,08	0,21	0,20	0,04	0,07	0,02	0,03	0,25	0,03	0,08	0,06	0,00	0,04	0,16	0,27	0,16
	Mg	0,17	0,05	0,07	0,03	0,08	0,02	0,00	0,02	0,04	0,13	0,09	0,06	0,07	0,02	0,04	0,05	0,08	0,07
	Mn	0,02	0,03	0,05	0,05	0,01	0,00	0,05	0,01	0,02	0,06	0,04	0,05	0,03	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02

Table A1: Microprobe analyses of zoned magnetite I (rim, n = 109) from the Ginevro deposit (G 128)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128	G 128
	POM*	61	62	63	64	65	68	69	70	71	72	73	74	98	101	102	104	105	106
wt.%	CaO	0,10	0,08	0,11	0,02	0,08	0,09	0,10	0,18	0,12	0,07	0,10	0,10	0,07	0,26	0,13	0,15	0,03	0,03
	MgO	0,05	0,03	0,00	0,06	0,03	0,03	0,01	0,03	0,06	0,03	0,03	0,00	0,09	0,03	0,02	0,07	0,00	0,02
	FeO	90,91	91,18	90,73	90,17	90,97	90,52	91,01	90,58	90,89	91,41	90,57	91,20	90,45	90,28	91,53	90,72	91,88	91,13
	MnO	0,05	0,02	0,06	0,03	0,05	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03	0,05	0,04	0,02	0,04	0,04	0,03	0,02	0,00
	Al_2O_3	0,80	0,70	0,70	0,72	0,57	0,21	0,36	0,58	0,65	0,63	0,73	0,67	0,46	0,44	0,14	0,33	0,41	0,63
	TiO_2	0,06	0,04	0,06	0,08	0,12	0,13	0,15	0,17	0,17	0,19	0,24	0,20	0,11	0,11	0,07	0,09	0,06	0,03
	SiO_2	0,77	0,58	0,71	1,93	0,59	0,78	0,71	0,93	0,66	0,63	0,67	0,55	1,46	1,17	0,61	1,14	0,44	0,46
	total	99,44	99,35	99,06	99,62	99,12	98,50	99,09	99,17	99,26	99,74	99,06	99,48	99,31	99,01	99,32	99,21	99,63	99,00
	Fe_2O_3	66,87	67,12	66,77	65,91	67,05	66,85	67,14	66,72	66,98	67,32	66,66	67,15	66,49	66,59	67,71	66,91	67,75	67,08
	FeO	30,74	30,78	30,65	30,86	30,63	30,37	30,60	30,54	30,62	30,83	30,59	30,77	30,62	30,36	30,60	30,51	30,91	30,77
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,75	0,56	0,69	1,87	0,57	0,77	0,69	0,90	0,64	0,60	0,65	0,53	1,41	1,14	0,59	1,10	0,43	0,45
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	1,22	1,06	1,07	1,09	0,87	0,32	0,55	0,89	0,98	0,95	1,11	1,02	0,69	0,67	0,21	0,50	0,63	0,95
	Fe^{3+}	64,70	65,04	64,91	63,71	65,22	65,58	65,43	64,88	65,05	65,11	64,90	65,12	64,56	64,85	65,86	65,07	65,61	65,27
	Fe^{2+}	33,06	33,15	33,11	33,15	33,12	33,11	33,14	33,01	33,05	33,13	33,10	33,16	33,05	32,87	33,08	32,97	33,27	33,27
	Ca	0,13	0,11	0,15	0,03	0,11	0,13	0,14	0,25	0,17	0,10	0,14	0,13	0,10	0,36	0,18	0,20	0,05	0,03
	Mg	0,09	0,06	0,00	0,12	0,06	0,06	0,02	0,05	0,11	0,06	0,05	0,00	0,17	0,06	0,03	0,13	0,00	0,03
	Mn	0,06	0,02	0,07	0,03	0,05	0,04	0,04	0,03	0,01	0,04	0,05	0,04	0,02	0,05	0,04	0,03	0,02	0,00

Table A1: Microprobe analyses of zoned magnetite I (rim, n = 109) from the Ginevro deposit (G 128, G 95)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	G 128	G 128	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95
	POM*	107	110	32	33	34	35	36	37	38	42	46	48	49	50	51	52	54	55
wt.%	CaO	0,00	0,02	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,07	0,04	0,28	0,08	0,12	0,05	0,00	0,04	0,00
	MgO	0,00	0,00	0,01	0,04	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,05
	FeO	91,43	90,52	92,24	91,04	91,76	91,84	91,10	91,57	91,62	91,69	91,19	89,96	91,49	91,03	91,31	91,64	91,81	91,29
	MnO	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00	0,04	0,03	0,03	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,74	0,66	0,39	0,66	0,38	0,40	0,41	0,43	0,43	0,18	0,29	0,70	0,43	0,45	0,41	0,25	0,38	0,43
	TiO_2	0,01	0,03	0,03	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,11	0,04	0,06	0,03	0,03	0,05	0,06	0,07
	SiO_2	0,39	0,52	0,45	1,18	0,38	0,43	0,41	0,41	0,40	0,73	0,67	1,36	0,61	0,60	0,51	0,63	0,62	0,59
	total	99,31	98,43	99,96	99,89	99,34	99,49	98,68	99,20	99,25	99,48	99,07	99,00	99,43	99,03	99,08	99,37	99,70	99,16
	Fe_2O_3	67,23	66,58	68,02	66,97	67,68	67,72	67,17	67,51	67,56	67,65	67,26	66,13	67,45	67,12	67,35	67,59	67,67	67,28
	FeO	30,94	30,60	31,04	30,78	30,86	30,90	30,66	30,82	30,83	30,81	30,66	30,45	30,80	30,63	30,71	30,82	30,92	30,75
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,38	0,50	0,43	1,14	0,36	0,42	0,40	0,40	0,39	0,71	0,65	1,32	0,59	0,59	0,49	0,61	0,59	0,57
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00	0,02	0,00
	Al	1,12	1,01	0,59	0,99	0,58	0,61	0,63	0,65	0,66	0,28	0,45	1,06	0,65	0,69	0,63	0,38	0,57	0,66
	Fe^{3+}	65,17	65,15	65,64	64,54	65,71	65,64	65,63	65,62	65,62	65,68	65,57	64,27	65,42	65,34	65,55	65,68	65,49	65,44
	Fe^{2+}	33,33	33,28	33,28	32,96	33,30	33,29	33,29	33,29	33,28	33,24	33,22	32,89	33,20	33,13	33,22	33,28	33,26	33,24
	Ca	0,00	0,03	0,00	0,29	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,09	0,05	0,39	0,11	0,17	0,07	0,00	0,05	0,00
	Mg	0,00	0,00	0,03	0,07	0,04	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,04	0,05	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02	0,09
	Mn	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00	0,04	0,03	0,03	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00

Table A1: Microprobe analyses of zoned magnetite I (rim, n = 109) from the Ginevro deposit (G 95)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95
	POM*	56	57	58	60	61	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
wt.%	CaO	0,04	0,01	0,02	0,00	0,00	0,02	0,03	0,02	0,06	0,03	0,05	0,00	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04
	MgO	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,02	0,09	0,08	0,06	0,02	0,04	0,09	0,03	0,02
	FeO	91,42	91,64	91,59	91,28	91,71	91,78	91,78	91,83	91,10	91,68	91,50	91,40	91,61	91,58	91,46	91,16	91,71	91,42
	MnO	0,02	0,03	0,00	0,03	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
	Al_2O_3	0,44	0,50	0,45	0,38	0,33	0,27	0,40	0,30	0,58	0,42	0,37	0,26	0,28	0,27	0,28	0,28	0,29	0,35
	TiO_2	0,06	0,10	0,09	0,02	0,05	0,06	0,06	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00
	SiO_2	0,57	0,59	0,56	0,57	0,47	0,35	0,42	0,43	1,11	0,76	1,09	0,99	1,06	0,90	1,03	1,14	0,99	1,36
	total	99,29	99,66	99,46	99,03	99,40	99,28	99,49	99,41	99,67	99,70	99,89	99,52	99,80	99,56	99,61	99,43	99,83	99,95
	Fe_2O_3	67,37	67,50	67,45	67,26	67,64	67,77	67,68	67,75	66,95	67,51	67,42	67,33	67,47	67,45	67,35	67,13	67,52	67,18
	FeO	30,80	30,90	30,90	30,76	30,85	30,80	30,88	30,86	30,86	30,93	30,83	30,81	30,90	30,88	30,86	30,75	30,95	30,97
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,55	0,57	0,54	0,55	0,45	0,34	0,41	0,42	1,07	0,73	1,05	0,96	1,02	0,87	0,99	1,10	0,96	1,31
	Cr	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
	Al	0,66	0,76	0,68	0,58	0,51	0,41	0,61	0,46	0,88	0,63	0,55	0,40	0,42	0,41	0,43	0,43	0,45	0,52
	Fe^{3+}	65,45	65,33	65,44	65,52	65,68	65,92	65,64	65,79	64,70	65,31	65,06	65,27	65,22	65,38	65,24	65,12	65,26	64,82
	Fe^{2+}	33,26	33,24	33,31	33,30	33,29	33,29	33,28	33,30	33,14	33,25	33,06	33,19	33,20	33,26	33,22	33,15	33,24	33,20
	Ca	0,05	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,04	0,03	0,09	0,04	0,06	0,00	0,01	0,03	0,03	0,02	0,03	0,06
	Mg	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,03	0,18	0,14	0,11	0,04	0,08	0,16	0,05	0,04
	Mn	0,03	0,03	0,00	0,03	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03

Table A1: Microprobe analyses of zoned magnetite I (rim, n = 109) from the Ginevro deposit (G 95)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95
	POM*	14	15	16	17	18	19	20	21	22	24	25	26	27	28	29	30	31	75
wt.%	CaO	0,02	0,04	0,03	0,08	0,06	0,08	0,05	0,05	0,04	0,09	0,05	0,05	0,07	0,11	0,03	0,03	0,01	0,11
	MgO	0,04	0,08	0,04	0,06	0,02	0,00	0,04	0,02	0,03	0,04	0,04	0,01	0,00	0,05	0,04	0,01	0,02	0,07
	FeO	91,63	91,57	91,25	91,55	91,26	90,99	91,10	90,86	91,65	91,24	91,07	91,14	91,05	90,54	91,43	91,80	92,00	90,97
	MnO	0,01	0,02	0,03	0,01	0,04	0,02	0,02	0,05	0,05	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,04
	Al_2O_3	0,29	0,33	0,33	0,39	0,39	0,32	0,29	0,35	0,25	0,36	0,34	0,37	0,36	0,46	0,30	0,22	0,10	0,35
	TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,02	0,04	0,05
	SiO_2	1,30	1,21	1,21	1,15	1,16	1,31	1,17	1,08	0,98	1,33	1,10	1,13	1,08	1,07	1,30	0,76	0,96	1,24
	total	100,04	100,01	99,62	100,00	99,64	99,44	99,40	99,12	99,79	99,82	99,31	99,43	99,30	98,92	99,89	99,62	99,94	99,55
	Fe_2O_3	67,38	67,42	67,13	67,41	67,14	66,90	67,06	66,89	67,55	67,10	67,03	67,02	66,97	66,66	67,21	67,68	67,83	67,02
	FeO	31,00	30,90	30,84	30,90	30,85	30,79	30,75	30,67	30,86	30,86	30,75	30,83	30,79	30,55	30,95	30,89	30,96	30,66
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	1,25	1,17	1,17	1,11	1,12	1,27	1,14	1,05	0,95	1,28	1,07	1,10	1,04	1,04	1,25	0,73	0,93	1,20
	Cr	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01
	Al	0,43	0,50	0,50	0,59	0,58	0,49	0,44	0,53	0,37	0,54	0,51	0,56	0,55	0,70	0,45	0,34	0,16	0,54
	Fe^{3+}	64,98	65,00	64,99	64,97	64,96	64,91	65,09	65,08	65,33	64,81	65,09	65,01	65,05	64,93	64,92	65,60	65,58	64,92
	Fe^{2+}	33,22	33,11	33,18	33,09	33,17	33,20	33,17	33,17	33,17	33,12	33,19	33,23	33,23	33,07	33,22	33,27	33,26	33,01
	Ca	0,03	0,06	0,04	0,11	0,09	0,11	0,06	0,07	0,06	0,12	0,07	0,06	0,10	0,15	0,04	0,04	0,01	0,15
	Mg	0,07	0,15	0,07	0,12	0,04	0,00	0,08	0,03	0,06	0,08	0,08	0,02	0,00	0,09	0,07	0,02	0,04	0,13
	Mn	0,01	0,02	0,03	0,01	0,04	0,02	0,02	0,06	0,05	0,01	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,04

Table A1: Microprobe analyses of zoned magnetite I (rim, n = 109) from the Ginevro deposit (G 95)

	Mineral	Magnetite																			
	Sample No	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95	G 95
	POM*	76	77	78	80	81	82	83	84	85	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97
wt.%	CaO	0,09	0,07	0,11	0,06	0,00	0,01	0,00	0,03	0,12	0,08	0,04	0,05	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,06	0,00	0,02
	MgO	0,07	0,03	0,08	0,05	0,09	0,07	0,05	0,09	0,02	0,08	0,03	0,00	0,01	0,01	0,06	0,05	0,02	0,05	0,03	0,09
	FeO	90,69	90,95	90,87	91,17	91,31	91,20	91,38	90,93	91,15	91,22	91,60	91,89	91,43	91,60	91,27	91,33	91,55	91,05	91,28	91,33
	MnO	0,08	0,02	0,03	0,00	0,03	0,04	0,01	0,02	0,03	0,00	0,02	0,01	0,02	0,05	0,03	0,02	0,01	0,03	0,05	0,04
	Al_2O_3	0,35	0,34	0,47	0,34	0,33	0,34	0,31	0,34	0,28	0,18	0,32	0,33	0,34	0,32	0,31	0,32	0,33	0,49	0,36	0,26
	TiO_2	0,03	0,01	0,01	0,04	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,06	0,03	0,02	0,03	0,05	0,03	0,04
	SiO_2	1,49	1,27	1,21	0,94	1,04	1,00	0,88	1,15	0,93	1,04	0,56	0,68	0,80	0,69	0,88	0,82	0,65	1,08	0,72	0,96
	total	99,48	99,41	99,49	99,34	99,60	99,45	99,42	99,30	99,30	99,40	99,38	99,77	99,39	99,50	99,39	99,29	99,34	99,52	99,21	99,47
	Fe_2O_3	66,74	66,90	66,90	67,19	67,26	67,18	67,31	66,96	67,24	67,31	67,60	67,73	67,32	67,51	67,27	67,30	67,47	66,98	67,27	67,37
	FeO	30,63	30,75	30,67	30,71	30,79	30,75	30,81	30,67	30,65	30,65	30,77	30,95	30,85	30,85	30,73	30,77	30,84	30,78	30,75	30,71
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	1,44	1,23	1,17	0,91	1,01	0,97	0,85	1,12	0,91	1,01	0,54	0,66	0,77	0,67	0,86	0,80	0,63	1,04	0,70	0,93
	Cr	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04	0,04	0,01	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,02	0,01	0,04	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
	Al	0,54	0,52	0,72	0,52	0,50	0,51	0,48	0,52	0,42	0,27	0,48	0,50	0,52	0,49	0,48	0,49	0,49	0,74	0,54	0,39
	Fe^{3+}	64,69	64,90	64,78	65,23	65,12	65,15	65,33	65,04	65,34	65,36	65,63	65,51	65,36	65,51	65,29	65,39	65,54	64,87	65,41	65,35
	Fe^{2+}	32,99	33,15	33,00	33,14	33,13	33,14	33,23	33,10	33,10	33,07	33,20	33,26	33,29	33,26	33,15	33,23	33,29	33,13	33,22	33,10
	Ca	0,12	0,09	0,15	0,09	0,00	0,02	0,00	0,04	0,16	0,12	0,06	0,06	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,08	0,00	0,03
	Mg	0,13	0,07	0,15	0,10	0,17	0,13	0,09	0,16	0,04	0,14	0,06	0,00	0,02	0,02	0,11	0,09	0,03	0,09	0,05	0,16
	Mn	0,09	0,02	0,04	0,00	0,03	0,05	0,01	0,02	0,03	0,00	0,02	0,01	0,03	0,05	0,03	0,02	0,01	0,03	0,06	0,04

Table A1: Microprobe analyses of zoned magnetite I (rim, n = 109) from the Ginevro deposit (G 95)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399
	POM*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
wt.%	CaO	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,02	0,03	0,05
	MgO	0,65	0,59	0,65	0,54	0,59	0,65	0,63	0,57	0,60	0,64	0,63	0,65	0,61	0,64	0,56	0,66	0,66	0,58
	FeO	91,92	91,75	91,90	91,80	92,06	91,89	92,12	91,98	91,77	91,94	91,41	91,99	92,32	92,27	92,07	92,11	92,69	92,59
	MnO	0,02	0,03	0,01	0,00	0,05	0,03	0,04	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02
	Al_2O_3	0,03	0,06	0,04	0,08	0,05	0,09	0,03	0,07	0,05	0,07	0,05	0,07	0,04	0,00	0,04	0,04	0,05	0,04
	TiO_2	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04	0,01	0,00	0,00	0,03	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01
	SiO_2	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,05	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,54	99,36	99,53	99,34	99,70	99,64	99,77	99,54	99,36	99,62	99,01	99,67	99,98	99,87	99,62	99,78	100,42	100,24
	Fe_2O_3	68,96	68,74	68,93	68,71	69,00	68,95	69,09	68,86	68,77	68,93	68,54	68,98	69,20	69,23	68,95	69,13	69,56	69,40
	FeO	29,86	29,89	29,87	29,97	29,97	29,85	29,95	30,01	29,88	29,92	29,74	29,92	30,05	29,97	30,03	29,90	30,10	30,14
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,04	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,04	0,08	0,07	0,12	0,08	0,14	0,04	0,11	0,07	0,10	0,08	0,11	0,06	0,00	0,06	0,06	0,07	0,06
	Fe^{3+}	66,63	66,56	66,60	66,55	66,59	66,51	66,63	66,56	66,57	66,52	66,58	66,55	66,58	66,67	66,60	66,60	66,60	66,61
	Fe^{2+}	32,06	32,16	32,07	32,26	32,15	32,00	32,09	32,24	32,15	32,08	32,11	32,07	32,13	32,08	32,24	32,02	32,02	32,14
	Ca	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,06	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,04	0,00	0,03	0,04	0,07
	Mg	1,25	1,14	1,23	1,03	1,14	1,24	1,19	1,08	1,16	1,22	1,22	1,23	1,15	1,22	1,08	1,27	1,25	1,11
	Mn	0,03	0,03	0,01	0,00	0,05	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02

Table A2: Microprobe analyses of magnetite II from the Ginevro deposit (G 399, G 399a, n = 79)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399
	POM*	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
wt.%	CaO	0,00	0,01	0,02	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,05	0,00	0,04	0,00	0,00
	MgO	0,63	0,63	0,51	0,61	0,31	0,66	0,60	0,68	0,63	0,59	0,57	0,63	0,62	0,63	0,59	0,78	0,65	0,41
	FeO	92,45	92,20	92,42	92,33	92,17	92,25	92,15	91,66	92,20	92,32	92,32	92,57	92,13	92,10	92,79	91,92	92,53	92,65
	MnO	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,03	0,03	0,00	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04	0,01
	Al_2O_3	0,03	0,05	0,02	0,02	0,01	0,05	0,06	0,06	0,07	0,04	0,02	0,07	0,05	0,06	0,03	0,04	0,03	0,00
	TiO_2	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,00
	SiO_2	0,01	0,08	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,03	0,07
	total	100,13	99,91	99,89	99,95	99,41	99,94	99,73	99,32	99,86	99,91	99,89	100,23	99,75	99,78	100,43	99,80	100,25	100,06
	Fe_2O_3	69,34	69,11	69,15	69,23	68,72	69,18	69,04	68,79	69,13	69,18	69,18	69,38	69,07	69,09	69,53	69,14	69,41	69,17
	FeO	30,05	30,01	30,19	30,03	30,34	30,00	30,02	29,76	29,99	30,07	30,07	30,14	29,98	29,93	30,22	29,70	30,07	30,41
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,01	0,08	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,03	0,06
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,05	0,07	0,02	0,03	0,02	0,08	0,08	0,09	0,10	0,06	0,03	0,10	0,07	0,08	0,05	0,06	0,04	0,00
	Fe^{3+}	66,61	66,52	66,64	66,64	66,65	66,56	66,58	66,58	66,56	66,61	66,63	66,57	66,60	66,58	66,62	66,55	66,60	66,60
	Fe^{2+}	32,08	32,10	32,34	32,13	32,70	32,08	32,18	32,00	32,10	32,17	32,19	32,14	32,13	32,05	32,18	31,77	32,07	32,54
	Ca	0,00	0,01	0,02	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,07	0,00	0,05	0,00	0,00
	Mg	1,20	1,20	0,97	1,16	0,60	1,25	1,14	1,31	1,20	1,13	1,10	1,20	1,18	1,19	1,13	1,49	1,23	0,78
	Mn	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,03	0,04	0,00	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,01

Table A2: Microprobe analyses of magnetite II from the Ginevro deposit (G 399, G 399a, n = 79)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399	G 399
	POM*	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	48	49	50	51	52	53	54	55
wt.%	CaO	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,00	0,02
	MgO	0,42	0,61	0,59	0,56	0,69	0,62	0,64	0,69	0,63	0,60	0,55	0,70	0,59	0,64	0,66	0,64	0,61	0,63
	FeO	92,61	92,41	92,55	92,23	92,65	92,40	92,21	92,32	92,62	92,32	92,86	92,59	92,58	92,07	91,94	92,29	92,20	91,89
	MnO	0,04	0,01	0,04	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,00	0,05	0,03	0,04	0,01	0,02	0,03	0,03	0,04	0,01
	Al_2O_3	0,02	0,02	0,06	0,05	0,06	0,10	0,06	0,04	0,04	0,06	0,05	0,02	0,06	0,07	0,04	0,03	0,06	0,03
	TiO_2	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,03	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
	SiO_2	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,03	0,03	0,02	0,00	0,04	0,01	0,06	0,02	0,00	0,03	0,03	0,02	0,03
	total	100,03	100,00	100,20	99,77	100,41	100,12	99,94	100,03	100,27	100,02	100,48	100,38	100,21	99,71	99,67	99,98	99,85	99,51
	Fe_2O_3	69,20	69,27	69,33	69,06	69,53	69,23	69,16	69,31	69,43	69,18	69,52	69,51	69,34	69,04	69,03	69,25	69,10	68,91
	FeO	30,34	30,08	30,16	30,09	30,08	30,11	29,98	29,95	30,15	30,07	30,31	30,04	30,18	29,95	29,83	29,98	30,02	29,88
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,03	0,03	0,02	0,00	0,03	0,01	0,06	0,02	0,00	0,03	0,02	0,02	0,03
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,02	0,03	0,09	0,07	0,09	0,15	0,09	0,05	0,06	0,10	0,08	0,03	0,09	0,10	0,06	0,05	0,09	0,04
	Fe^{3+}	66,64	66,63	66,56	66,60	66,56	66,48	66,54	66,60	66,60	66,54	66,58	66,58	66,55	66,57	66,58	66,60	66,56	66,59
	Fe^{2+}	32,47	32,15	32,18	32,25	32,00	32,13	32,05	31,99	32,14	32,14	32,26	31,97	32,20	32,09	31,97	32,04	32,13	32,09
	Ca	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,03	0,00	0,03
	Mg	0,81	1,17	1,11	1,06	1,31	1,18	1,21	1,31	1,19	1,13	1,05	1,32	1,13	1,23	1,26	1,22	1,17	1,20
	Mn	0,04	0,01	0,04	0,01	0,02	0,02	0,04	0,02	0,00	0,06	0,03	0,04	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,01

Table A2: Microprobe analyses of magnetite II from the Ginevro deposit (G 399, G 399a, n = 79)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a
	POM*	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	68	69	70	71	72	73	74
wt.%	CaO	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,04	0,00	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,02
	MgO	1,84	1,56	1,61	1,52	1,01	1,50	2,88	1,58	1,81	1,58	1,41	1,49	1,55	1,38	1,47	1,34	1,59	1,41
	FeO	90,69	91,14	91,11	91,43	91,28	91,39	88,86	91,15	90,60	91,21	91,52	91,23	91,31	91,44	91,31	91,35	91,03	91,37
	MnO	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,04	0,05	0,03	0,01	0,00	0,02	0,00	0,05	0,04	0,06	0,00	0,04
	Al_2O_3	0,15	0,13	0,16	0,12	0,16	0,16	0,15	0,14	0,14	0,14	0,12	0,16	0,12	0,11	0,11	0,16	0,15	0,13
	TiO_2	0,03	0,02	0,00	0,02	0,16	0,10	0,07	0,07	0,03	0,07	0,06	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,04	0,02
	SiO_2	0,14	0,10	0,13	0,09	0,06	0,07	0,12	0,13	0,16	0,16	0,12	0,11	0,12	0,17	0,13	0,07	0,08	0,08
	total	99,84	99,94	99,99	100,19	99,60	100,18	99,11	100,11	99,74	100,18	100,19	100,01	100,11	100,11	100,04	99,96	99,84	100,03
	Fe_2O_3	69,52	69,50	69,50	69,68	68,89	69,58	69,57	69,56	69,43	69,58	69,56	69,47	69,60	69,50	69,52	69,41	69,43	69,51
	FeO	28,14	28,60	28,57	28,73	29,29	28,78	26,26	28,56	28,12	28,60	28,93	28,71	28,68	28,90	28,75	28,89	28,56	28,82
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,13	0,09	0,12	0,09	0,06	0,06	0,12	0,13	0,15	0,15	0,11	0,10	0,12	0,16	0,13	0,06	0,08	0,07
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,22	0,20	0,25	0,17	0,24	0,23	0,22	0,21	0,21	0,21	0,18	0,24	0,17	0,16	0,16	0,23	0,23	0,20
	Fe^{3+}	66,31	66,37	66,30	66,40	66,38	66,37	66,33	66,33	66,31	66,30	66,38	66,32	66,37	66,35	66,38	66,37	66,36	66,39
	Fe^{2+}	29,83	30,35	30,28	30,43	31,36	30,50	27,82	30,27	29,85	30,29	30,68	30,46	30,39	30,67	30,51	30,70	30,33	30,60
	Ca	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,03	0,03	0,03	0,05	0,00	0,04	0,02	0,01	0,01	0,03	0,00	0,03
	Mg	3,48	2,95	3,03	2,88	1,93	2,83	5,44	2,98	3,42	2,98	2,66	2,81	2,92	2,60	2,77	2,54	3,00	2,67
	Mn	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,04	0,05	0,03	0,01	0,00	0,02	0,00	0,05	0,04	0,06	0,00	0,04

Table A2: Microprobe analyses of magnetite II from the Ginevro deposit (G 399, G 399a, n = 79)

	Mineral	Magnetite						
	Sample No	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a	G 399a
	POM*	75	76	77	78	79	80	67
wt.%	CaO	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,03	0,00
	MgO	1,43	1,42	1,50	1,53	1,41	1,36	0,91
	FeO	91,41	91,42	91,01	90,63	91,38	91,38	91,49
	MnO	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,02
	Al_2O_3	0,17	0,12	0,17	0,17	0,19	0,14	0,15
	TiO_2	0,01	0,03	0,00	0,03	0,04	0,05	0,08
	SiO_2	0,13	0,08	0,08	0,05	0,10	0,05	0,29
	total	100,11	100,05	99,73	99,32	100,09	100,00	99,83
	Fe_2O_3	69,47	69,53	69,31	69,07	69,45	69,46	68,83
	FeO	28,89	28,86	28,64	28,48	28,88	28,88	29,55
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,12	0,08	0,08	0,05	0,09	0,05	0,27
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,26	0,18	0,25	0,25	0,28	0,22	0,22
	Fe^{3+}	66,29	66,41	66,33	66,37	66,30	66,40	66,17
	Fe^{2+}	30,64	30,63	30,46	30,42	30,64	30,68	31,57
	Ca	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,04	0,00
	Mg	2,70	2,69	2,84	2,92	2,66	2,58	1,73
	Mn	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,03

Table A2: Microprobe analyses of magnetite II from the Ginevro deposit (G 399, G 399a, n = 79)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a
	POM*	1	2	3	6	8	8	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	23	24
wt.%	NiO	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00
	CuO	0,04	0,01	0,08	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	ZnO	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,10	0,01	0,05	0,00	0,10	0,06	0,00	0,06	0,01	0,16	0,03
	CaO	0,07	0,05	0,01	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02	0,05	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,05
	MgO	0,06	0,07	0,03	0,15	0,07	0,07	0,09	0,10	0,11	0,14	0,10	0,29	0,11	0,13	0,18	0,08	0,39	0,15
	FeO	90,97	91,21	91,81	90,86	91,83	91,83	91,51	91,70	91,45	91,29	91,64	90,59	91,99	91,86	91,37	91,96	90,09	91,35
	Mn eO	0,05	0,06	0,06	0,11	0,05	0,05	0,09	0,08	0,09	0,09	0,13	0,12	0,13	0,12	0,10	0,14	0,16	0,09
	Cr_2O_3	0,01	0,00	0,02	0,03	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,96	1,32	0,62	1,21	0,60	0,60	0,72	0,68	0,50	0,71	0,43	1,34	0,53	0,68	0,76	0,56	2,00	0,84
	TiO_2	0,10	0,10	0,08	0,05	0,06	0,06	0,07	0,09	0,10	0,05	0,07	0,07	0,07	0,09	0,07	0,08	0,08	0,09
	SiO_2	0,23	0,17	0,15	0,15	0,18	0,18	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,15	0,08	0,04	0,01	0,02	0,04	0,02
	total	99,16	99,69	99,55	99,25	99,62	99,62	99,28	99,47	99,08	99,15	99,16	99,26	99,75	99,72	99,31	99,68	99,41	99,35
	Fe_2O_3	66,99	67,02	67,73	66,91	67,79	67,79	67,63	67,80	67,75	67,50	67,89	66,85	68,10	67,95	67,61	68,04	66,32	67,54
	FeO	30,69	30,90	30,87	30,66	30,83	30,83	30,65	30,69	30,49	30,55	30,55	30,44	30,71	30,71	30,54	30,74	30,41	30,57
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,22	0,16	0,14	0,15	0,17	0,17	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,15	0,07	0,04	0,01	0,02	0,04	0,02
	Cr	0,01	0,00	0,02	0,03	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00
	Al	1,46	1,99	0,95	1,83	0,90	0,90	1,09	1,03	0,76	1,09	0,65	2,02	0,80	1,02	1,15	0,85	3,00	1,27
	Fe^{3+}	64,97	64,51	65,56	64,66	65,55	65,55	65,57	65,63	65,90	65,50	66,01	64,50	65,78	65,61	65,47	65,78	63,62	65,38
	Fe^{2+}	33,07	33,06	33,20	32,93	33,13	33,13	33,03	33,02	32,95	32,94	33,01	32,64	32,96	32,95	32,86	33,02	32,42	32,88
	Ca	0,10	0,07	0,02	0,00	0,01	0,01	0,03	0,03	0,07	0,03	0,00	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,07
	Mg	0,11	0,14	0,05	0,29	0,13	0,13	0,18	0,20	0,21	0,26	0,19	0,55	0,20	0,24	0,34	0,14	0,74	0,29
	Mn	0,05	0,06	0,06	0,11	0,05	0,05	0,09	0,09	0,10	0,10	0,14	0,13	0,14	0,13	0,11	0,15	0,17	0,10

Table A3: Microprobe analyses of magnetite I (n = 39) from the Sassi Neri deposit (S 250a)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250a	S 250	S 250	S 250	S 250	S 250	S 250	S 250	S 250	S 250	S 250	S 250	S 6
	POM*	25	26	27	28	29	30	9	13	14	21	33	35	24	29	39	40	45	24
wt.%	NiO	0,03	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,05	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00
	CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,05	0,00	0,03
	ZnO	0,07	0,06	0,07	0,00	0,06	0,09	0,05	0,00	0,04	0,00	0,09	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,06	0,01
	CaO	0,00	0,03	0,03	0,02	0,04	0,02	0,01	0,01	0,04	0,04	0,02	0,01	0,15	0,10	0,09	0,07	0,06	0,15
	MgO	0,16	0,12	0,13	0,10	0,14	0,06	0,04	0,05	0,00	0,05	0,11	0,08	0,12	0,11	0,04	0,05	0,06	0,12
	FeO	91,39	91,22	91,14	91,63	90,59	91,06	90,95	91,73	91,49	91,05	90,08	90,95	91,28	91,51	91,72	91,46	91,77	91,28
	Mn eO	0,13	0,11	0,09	0,06	0,09	0,10	0,02	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00
	Cr_2O_3	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01
	Al_2O_3	0,83	1,00	0,83	0,79	1,39	1,39	1,23	0,97	0,64	1,21	2,16	1,17	0,04	0,04	0,17	0,24	0,14	0,04
	TiO_2	0,06	0,08	0,07	0,06	0,06	0,10	0,03	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,09	0,09	0,08	0,02
	SiO_2	0,00	0,06	0,09	0,13	0,02	0,05	0,04	0,01	0,07	0,00	0,05	0,08	0,62	0,47	0,26	0,40	0,35	0,62
	total	99,35	99,38	99,13	99,56	99,03	99,48	99,02	99,55	99,04	99,08	99,05	99,01	99,01	99,07	99,23	99,11	99,28	99,01
	Fe_2O_3	67,57	67,30	67,32	67,62	66,66	66,89	66,81	67,53	67,46	66,93	65,76	66,87	67,69	67,84	67,91	67,64	67,94	67,69
	FeO	30,58	30,66	30,56	30,78	30,61	30,87	30,83	30,96	30,79	30,83	30,90	30,78	30,37	30,46	30,61	30,59	30,64	30,37
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,00	0,06	0,09	0,12	0,02	0,05	0,04	0,01	0,07	0,00	0,05	0,08	0,60	0,46	0,26	0,39	0,34	0,60
	Cr	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01
	Al	1,26	1,52	1,26	1,20	2,10	2,10	1,87	1,46	0,98	1,84	3,26	1,77	0,06	0,06	0,27	0,36	0,22	0,06
	Fe^{3+}	65,40	65,07	65,30	65,33	64,51	64,51	64,76	65,19	65,61	64,83	63,35	64,82	65,99	66,11	66,12	65,90	66,09	65,99
	Fe^{2+}	32,89	32,94	32,95	33,05	32,92	33,08	33,21	33,21	33,27	33,18	33,08	33,15	32,91	32,99	33,12	33,12	33,12	32,91
	Ca	0,00	0,05	0,04	0,02	0,06	0,03	0,02	0,02	0,05	0,06	0,02	0,01	0,20	0,14	0,13	0,09	0,09	0,20
	Mg	0,30	0,23	0,25	0,20	0,27	0,12	0,08	0,10	0,00	0,09	0,20	0,16	0,22	0,21	0,07	0,09	0,12	0,22
	Mn	0,14	0,12	0,10	0,06	0,09	0,11	0,03	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00

Table A3: Microprobe analyses of magnetite I (n = 39) from the Sassi Neri deposit (S 250, S 250a)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6
	POM*	39	40	45	2	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
wt.%	NiO	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,04
	CuO	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
	ZnO	0,00	0,00	0,06	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,14	0,02	0,03	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
	CaO	0,09	0,07	0,06	0,00	0,07	0,02	0,05	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,04	0,01	0,03	0,04	0,02	0,02
	MgO	0,04	0,05	0,06	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,05	0,02	0,06	0,05	0,11	0,06	0,06	0,04	0,06	0,10
	FeO	91,72	91,46	91,77	91,41	91,73	91,54	91,77	91,63	89,96	92,10	91,87	91,56	89,50	92,14	91,42	91,68	92,02	91,11
	Mn eO	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,00	0,05	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02
	Cr_2O_3	0,03	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	Al_2O_3	0,17	0,24	0,14	0,89	0,65	0,69	0,81	0,63	2,07	0,87	0,72	0,82	3,05	0,73	1,18	0,76	0,92	1,47
	TiO_2	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,06	0,06	0,08	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06
	SiO_2	0,26	0,40	0,35	0,17	0,35	0,28	0,20	0,27	0,35	0,10	0,29	0,25	0,30	0,20	0,27	0,15	0,23	0,22
	total	99,23	99,11	99,28	99,16	99,69	99,55	99,25	99,62	99,62	99,28	99,47	99,08	99,15	99,16	99,26	99,75	100,08	99,69
	Fe_2O_3	67,91	67,64	67,94	66,99	67,02	67,73	66,91	67,79	67,79	67,63	67,80	67,75	67,50	67,89	66,85	68,10	67,71	66,82
	FeO	30,61	30,59	30,64	30,69	30,90	30,87	30,66	30,83	30,83	30,65	30,69	30,49	30,55	30,55	30,44	30,71	31,09	30,98
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,26	0,39	0,34	0,22	0,16	0,14	0,15	0,17	0,17	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,15	0,07	0,22	0,21
	Cr	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,03	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
	Al	0,27	0,36	0,22	1,46	1,99	0,95	1,83	0,90	0,90	1,09	1,03	0,76	1,09	0,65	2,02	0,80	1,38	2,21
	Fe^{3+}	66,12	65,90	66,09	64,97	64,51	65,56	64,66	65,55	65,55	65,57	65,63	65,90	65,50	66,01	64,50	65,78	65,07	64,24
	Fe^{2+}	33,12	33,12	33,12	33,07	33,06	33,20	32,93	33,13	33,13	33,03	33,02	32,95	32,94	33,01	32,64	32,96	33,20	33,09
	Ca	0,13	0,09	0,09	0,10	0,07	0,02	0,00	0,01	0,01	0,03	0,03	0,07	0,03	0,00	0,01	0,03	0,02	0,02
	Mg	0,07	0,09	0,12	0,11	0,14	0,05	0,29	0,13	0,13	0,18	0,20	0,21	0,26	0,19	0,55	0,20	0,11	0,19
	Mn	0,02	0,03	0,00	0,05	0,06	0,06	0,11	0,05	0,05	0,09	0,09	0,10	0,10	0,14	0,13	0,14	0,00	0,03

Table A3: Microprobe analyses of magnetite II from the Sassi Neri deposit (S 6, n = 22)

	Mineral	Magnetite				
	Sample No	S 6	S 6	S 6	S 6	S 6
	POM*	19	20	21	22	23
wt.%	NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CuO	0,01	0,09	0,01	0,05	0,00
	ZnO	0,00	0,03	0,02	0,00	0,01
	CaO	0,00	0,05	0,00	0,01	0,03
	MgO	0,02	0,08	0,03	0,02	0,04
	FeO	91,80	90,72	92,00	91,97	91,61
	Mn eO	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
	Cr_2O_3	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,61	1,94	1,00	0,64	0,63
	TiO_2	0,07	0,06	0,03	0,06	0,06
	SiO_2	0,20	0,19	0,12	0,19	0,21
	total	99,50	99,68	99,97	99,68	99,34
	Fe_2O_3	67,64	66,29	67,65	67,78	67,55
	FeO	30,94	31,07	31,13	30,98	30,82
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,19	0,18	0,12	0,18	0,20
	Cr	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,92	2,91	1,50	0,96	0,95
	Fe^{3+}	65,52	63,57	65,05	65,52	65,51
	Fe^{2+}	33,30	33,11	33,26	33,28	33,22
	Ca	0,00	0,07	0,00	0,01	0,03
	Mg	0,03	0,14	0,06	0,05	0,08
	Mn	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00

Table A3: Microprobe analyses of magnetite II from the Sassi Neri deposit (S 6, n = 22)

	Mineral	mushketovite																	
	Sample No	C 184	C 184	C 184	Ca 12b	Ca12b	Ca 12b	Ca12b	Ca 12b	Ca12b	Ca 12b	Ca12b	Ca 12b	Ca12b	Ca 12b	Ca12b	Ca 12b	Ca12b	Ca 12b
	POM*	102	110	111	14	31	32	33	35	36	38	40	41	42	43	44	45	46	47
wt.%	CaO	0,03	0,03	0,01	0,02	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	0,01	0,01	0,00	0,03
	MgO	0,02	0,03	0,02	0,06	0,12	0,21	0,17	0,21	0,14	0,17	0,15	0,12	0,05	0,15	0,14	0,13	0,16	0,16
	FeO	92,88	93,24	92,95	92,13	91,82	91,71	92,06	92,07	92,50	92,25	92,29	92,36	92,73	92,86	93,07	92,19	92,25	92,15
	MnO	0,02	0,03	0,05	0,02	0,04	0,07	0,04	0,07	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,06	0,06
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,03
	Al_2O_3	0,04	0,05	0,02	0,11	0,01	0,08	0,07	0,08	0,07	0,10	0,04	0,08	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05
	TiO_2	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
	SiO_2	0,03	0,17	0,04	0,01	0,20	0,55	0,30	0,27	0,21	0,30	0,31	0,20	0,09	0,18	0,19	0,25	0,28	0,28
	CoO	0,05	0,14	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,98	100,58	100,07	99,19	99,01	99,56	99,49	99,56	99,86	99,76	99,72	99,71	99,86	100,24	100,44	99,52	99,67	99,61
	Fe_2O_3	68,79	68,93	68,82	68,30	68,14	68,14	68,32	68,42	68,64	68,47	68,50	68,53	68,76	68,97	69,07	68,41	68,49	68,42
	FeO	30,98	31,22	31,02	30,67	30,50	30,39	30,58	30,51	30,73	30,64	30,65	30,69	30,85	30,79	30,91	30,63	30,62	30,58
mol	Si	0,07	0,18	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,03	0,17	0,04	0,01	0,19	0,53	0,29	0,26	0,21	0,29	0,30	0,20	0,08	0,17	0,19	0,24	0,27	0,27
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,03
	Co	0,05	0,14	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,07	0,08	0,02	0,17	0,02	0,13	0,10	0,12	0,11	0,15	0,06	0,12	0,07	0,08	0,08	0,07	0,06	0,07
	Fe^{3+}	66,44	66,07	66,37	66,48	66,46	66,01	66,27	66,29	66,35	66,21	66,31	66,34	66,52	66,41	66,38	66,35	66,33	66,29
	Fe^{2+}	33,25	33,25	33,25	33,18	33,06	32,72	32,96	32,85	33,01	32,93	32,97	33,02	33,16	32,95	33,02	33,02	32,96	32,93
	Ca	0,04	0,04	0,01	0,02	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,03	0,04	0,06	0,01	0,02	0,00	0,03
	Mg	0,03	0,05	0,04	0,11	0,22	0,40	0,33	0,41	0,27	0,33	0,29	0,23	0,09	0,28	0,27	0,25	0,31	0,31
	Mn	0,02	0,03	0,05	0,03	0,05	0,08	0,04	0,08	0,05	0,04	0,04	0,06	0,04	0,05	0,04	0,04	0,06	0,06

Table A4: Microprobe analyses of magnetite I from the Capo Calamita deposit (n = 81)

	Mineral	mushketovite							euhedral										
	Sample No	Ca12b	Ca 12b	Ca12b	Ca 12b	Ca12b	Ca 12b	Ca12b	C 374	C374	C374	C374	C374	C374	C374	C374	C374	C374	C374
	POM*	48	49	50	51	53	56	57	556	557	564	565	566	567	568	569	580	581	582
wt.%	CaO	0,02	0,05	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
	MgO	0,12	0,19	0,17	0,14	0,14	0,13	0,18	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00
	FeO	92,35	91,76	91,62	92,10	92,00	92,66	92,39	92,90	93,55	93,51	93,67	93,20	92,90	92,75	92,64	93,12	92,63	93,48
	MnO	0,04	0,05	0,04	0,02	0,04	0,03	0,02	0,05	0,05	0,08	0,03	0,07	0,07	0,04	0,04	0,10	0,05	0,08
	Cr_2O_3	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,04	0,00	0,01	0,03
	Al_2O_3	0,03	0,07	0,08	0,03	0,07	0,05	0,06	0,01	0,00	0,03	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
	TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03
	SiO_2	0,29	0,28	0,26	0,33	0,27	0,26	0,31	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,01	0,00	0,08	0,00	0,05
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,72	99,23	99,02	99,46	99,37	100,02	99,83	99,91	100,59	100,59	100,69	100,23	99,99	99,74	99,63	100,27	99,60	100,61
	Fe_2O_3	68,51	68,19	68,02	68,31	68,27	68,74	68,58	68,84	69,37	69,33	69,44	69,10	68,86	68,77	68,65	69,08	68,69	69,29
	FeO	30,70	30,40	30,41	30,63	30,57	30,80	30,68	30,95	31,12	31,12	31,18	31,02	30,93	30,87	30,86	30,95	30,82	31,13
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,28	0,27	0,25	0,32	0,26	0,25	0,30	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,01	0,00	0,08	0,00	0,05
	Cr	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,04	0,00	0,01	0,03
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,05	0,11	0,12	0,04	0,10	0,07	0,09	0,02	0,00	0,04	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
	Fe^{3+}	66,33	66,28	66,28	66,31	66,30	66,35	66,28	66,61	66,65	66,62	66,65	66,66	66,55	66,64	66,62	66,57	66,65	66,59
	Fe^{2+}	33,03	32,84	32,93	33,04	33,00	33,03	32,96	33,28	33,23	33,23	33,26	33,25	33,22	33,24	33,28	33,15	33,23	33,24
	Ca	0,03	0,06	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01
	Mg	0,23	0,37	0,32	0,26	0,27	0,25	0,34	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00	0,06	0,03	0,00
	Mn	0,04	0,05	0,05	0,02	0,04	0,03	0,02	0,06	0,05	0,09	0,03	0,07	0,07	0,04	0,04	0,11	0,05	0,08

Table A4: Microprobe analyses of magnetite I from the Capo Calamita deposit (n = 81)

	Mineral	euhedral														including pyrite			
	Sample No	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120
	POM*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	18	19
wt.%	CaO	0,19	0,15	0,11	0,44	0,11	0,53	0,51	0,49	0,21	0,40	0,16	0,12	0,09	0,31	0,52	0,69	0,11	0,10
	MgO	0,03	0,00	0,00	0,09	0,04	0,10	0,08	0,10	0,07	0,09	0,07	0,03	0,00	0,04	0,15	0,23	0,02	0,00
	FeO	92,00	91,63	91,35	89,06	90,59	89,45	89,59	89,65	90,41	89,26	90,98	91,44	91,53	88,98	89,64	88,43	92,05	92,14
	MnO	0,10	0,06	0,03	0,04	0,07	0,02	0,05	0,05	0,01	0,04	0,02	0,02	0,03	0,08	0,05	0,07	0,04	0,05
	Cr_2O_3	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,04	0,03	0,02	0,53	0,11	0,37	0,36	0,32	0,18	0,51	0,07	0,03	0,02	0,16	0,18	0,37	0,04	0,03
	TiO_2	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	SiO_2	1,11	1,26	1,86	3,29	2,34	2,89	2,81	2,75	2,56	3,28	1,97	1,46	1,32	3,18	3,49	3,27	0,75	1,25
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
	total	100,27	99,92	100,12	99,98	99,91	99,94	100,01	99,97	100,09	100,15	99,99	99,86	99,76	99,28	100,62	99,59	99,81	100,39
	Fe_2O_3	68,06	67,63	67,18	65,18	66,49	65,77	65,87	65,97	66,34	65,29	66,97	67,41	67,47	65,18	65,89	65,24	68,08	67,94
	FeO	30,76	30,77	30,90	30,41	30,76	30,27	30,31	30,29	30,72	30,51	30,72	30,78	30,82	30,33	30,35	29,72	30,79	31,00
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
	Ti	1,07	1,21	1,79	3,16	2,26	2,78	2,70	2,65	2,47	3,15	1,90	1,41	1,28	3,09	3,34	3,15	0,72	1,20
	Cr	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
	Al	0,06	0,04	0,04	0,79	0,16	0,55	0,54	0,48	0,27	0,76	0,10	0,04	0,03	0,24	0,26	0,55	0,06	0,04
	Fe^{3+}	65,55	65,39	64,84	62,71	64,25	63,33	63,41	63,54	63,93	62,72	64,65	65,20	65,36	63,33	63,07	62,96	65,89	65,38
	Fe^{2+}	32,92	33,07	33,14	32,52	33,03	32,40	32,43	32,42	32,90	32,57	32,96	33,09	33,18	32,74	32,28	31,88	33,11	33,16
	Ca	0,26	0,21	0,15	0,60	0,16	0,72	0,70	0,67	0,29	0,54	0,22	0,16	0,13	0,43	0,70	0,95	0,14	0,13
	Mg	0,06	0,00	0,00	0,18	0,07	0,20	0,15	0,19	0,13	0,18	0,14	0,07	0,00	0,08	0,29	0,43	0,04	0,00
	Mn	0,10	0,06	0,04	0,04	0,08	0,02	0,05	0,06	0,01	0,04	0,02	0,02	0,03	0,08	0,05	0,07	0,04	0,05

Table A4: Microprobe analyses of magnetite I from the Capo Calamita deposit (n = 81)

	Mineral	including pyrite																	
	Sample No	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120
	POM*	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
wt.%	CaO	0,07	0,13	0,08	0,10	0,11	0,15	0,15	0,09	0,06	0,07	0,11	0,08	0,10	0,15	0,06	0,07	0,15	0,37
	MgO	0,04	0,01	0,00	0,00	0,02	0,05	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,18
	FeO	91,79	91,30	91,53	91,22	91,52	90,97	90,86	91,34	91,96	91,92	91,86	91,69	91,27	91,73	92,08	92,07	91,90	89,65
	MnO	0,04	0,05	0,00	0,08	0,05	0,01	0,02	0,02	0,03	0,06	0,06	0,01	0,04	0,05	0,04	0,04	0,07	0,04
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,03	0,06	0,04	0,05	0,03	0,05	0,08	0,03	0,03	0,07	0,02	0,06	0,04	0,09	0,02	0,03	0,05	0,06
	TiO_2	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	SiO_2	0,91	1,55	1,58	1,49	1,68	1,74	2,07	1,33	0,96	0,78	1,34	1,21	1,27	1,50	1,07	1,06	0,74	3,07
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,70	99,83	99,96	99,68	100,15	99,69	99,89	99,57	99,84	99,71	100,21	99,85	99,47	100,31	100,08	100,08	99,71	99,98
	Fe_2O_3	67,83	67,26	67,34	67,20	67,38	67,01	66,77	67,34	67,87	67,92	67,78	67,60	67,31	67,62	67,95	67,95	68,00	65,98
	FeO	30,75	30,77	30,93	30,75	30,88	30,67	30,78	30,74	30,88	30,81	30,87	30,86	30,70	30,88	30,94	30,92	30,71	30,28
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,88	1,50	1,52	1,44	1,62	1,69	1,99	1,29	0,93	0,75	1,29	1,17	1,24	1,44	1,03	1,02	0,72	2,96
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Co	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,05	0,10	0,05	0,07	0,04	0,07	0,13	0,04	0,04	0,10	0,03	0,09	0,06	0,13	0,03	0,05	0,07	0,09
	Fe^{3+}	65,73	65,07	65,09	65,11	65,00	64,91	64,54	65,34	65,69	65,81	65,34	65,40	65,37	65,10	65,61	65,60	65,88	63,62
	Fe^{2+}	33,12	33,08	33,23	33,11	33,11	33,02	33,07	33,15	33,22	33,17	33,07	33,18	33,13	33,03	33,19	33,18	33,06	32,45
	Ca	0,10	0,18	0,10	0,13	0,15	0,20	0,20	0,12	0,08	0,10	0,16	0,11	0,13	0,20	0,08	0,09	0,20	0,51
	Mg	0,07	0,02	0,00	0,00	0,03	0,10	0,04	0,04	0,00	0,00	0,05	0,02	0,03	0,05	0,02	0,02	0,00	0,33
	Mn	0,04	0,05	0,00	0,09	0,05	0,01	0,02	0,03	0,03	0,06	0,06	0,01	0,04	0,05	0,04	0,04	0,07	0,04

Table A4: Microprobe analyses of magnetite I from the Capo Calamita deposit (n = 81)

	Mineral	included in silicate								
	Sample No	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120	C 120
	POM*	38	39	40	41	42	43	44	45	46
wt.%	CaO	0,12	0,14	0,09	0,18	0,15	0,12	0,30	0,11	3,55
	MgO	0,02	0,01	0,02	0,06	0,05	0,03	0,09	0,06	0,95
	FeO	91,42	91,20	92,00	90,14	91,20	90,93	89,53	91,43	79,48
	MnO	0,04	0,06	0,05	0,03	0,05	0,05	0,07	0,00	0,14
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,02	0,04	0,00	0,04	0,04	0,07	0,09	0,03	0,34
	TiO_2	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
	SiO_2	1,52	1,87	1,23	2,78	2,00	2,16	3,46	1,19	9,80
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,90	100,05	100,19	99,86	100,21	100,06	100,10	99,59	100,28
	Fe_2O_3	67,38	67,12	67,90	66,09	67,11	66,81	65,58	67,50	60,17
	FeO	30,78	30,80	30,90	30,67	30,81	30,81	30,52	30,69	25,34
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	1,47	1,80	1,18	2,69	1,93	2,08	3,33	1,15	9,26
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,03	0,06	0,00	0,06	0,06	0,10	0,14	0,05	0,50
	Fe^{3+}	65,16	64,81	65,48	63,92	64,68	64,48	63,20	65,47	56,91
	Fe^{2+}	33,08	33,05	33,12	32,96	32,99	33,05	32,69	33,08	26,63
	Ca	0,17	0,20	0,13	0,24	0,20	0,17	0,41	0,15	4,78
	Mg	0,04	0,02	0,03	0,11	0,09	0,06	0,16	0,11	1,77
	Mn	0,04	0,07	0,06	0,03	0,05	0,05	0,07	0,00	0,15

Table A4: Microprobe analyses of magnetite I from the Capo Calamita deposit (n = 81)

	Mineral	around mushketovite																	
	Sample No	C 184	C 184	C 184	C 184	C 184	C 184	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b
	POM*	103	104	105	113	114	115	59	60	61	62	68	74	75	78	79	80	81	82
wt.%	CaO	0,38	0,36	0,36	0,28	0,46	0,58	0,02	0,36	0,05	0,04	0,01	0,03	0,06	0,03	0,02	0,01	0,00	0,02
	MgO	0,21	0,26	0,12	0,19	0,23	0,22	0,49	0,75	0,33	0,35	0,21	0,27	0,39	0,53	0,42	0,19	0,10	0,13
	FeO	89,58	88,89	90,84	90,17	88,97	90,07	91,34	88,51	90,24	90,09	92,13	90,70	91,59	90,77	90,90	92,86	91,74	92,54
	MnO	0,04	0,05	0,05	0,05	0,07	0,08	0,04	0,13	0,05	0,01	0,04	0,05	0,08	0,06	0,04	0,04	0,04	0,02
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,61	0,51	0,10	0,43	0,61	0,39	0,23	0,35	0,16	0,05	0,00	0,08	0,12	0,15	0,11	0,00	0,02	0,00
	TiO_2	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
	SiO_2	2,42	2,27	1,49	1,99	2,40	2,48	1,24	2,56	1,18	1,50	0,40	1,53	1,18	1,12	0,77	0,40	0,30	0,33
	CoO	0,13	0,16	0,10	0,09	0,11	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,96	99,05	99,82	99,86	99,43	100,62	100,17	99,30	98,72	98,71	99,65	99,36	100,23	99,45	99,04	100,41	99,00	99,91
	Fe_2O_3	65,77	65,37	67,19	66,38	65,47	66,48	67,84	65,95	66,91	66,72	68,44	67,07	68,02	67,57	67,64	68,96	68,02	68,65
	FeO	30,40	30,06	30,38	30,44	30,06	30,25	30,29	29,16	30,03	30,05	30,55	30,35	30,38	29,96	30,04	30,80	30,53	30,76
mol	Si	0,16	0,21	0,12	0,12	0,14	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	2,32	2,20	1,44	1,91	2,31	2,36	1,18	2,47	1,15	1,46	0,39	1,48	1,13	1,08	0,75	0,38	0,29	0,32
	Cr	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	Co	0,13	0,17	0,10	0,10	0,11	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,92	0,77	0,15	0,65	0,91	0,58	0,35	0,53	0,24	0,07	0,00	0,12	0,17	0,23	0,16	0,00	0,03	0,00
	Fe^{3+}	63,10	63,28	64,83	63,87	63,14	63,42	65,13	63,65	65,27	65,14	66,28	65,07	65,35	65,35	65,76	66,28	66,35	66,35
	Fe^{2+}	32,41	32,34	32,57	32,55	32,22	32,07	32,32	31,28	32,56	32,60	32,88	32,73	32,43	32,20	32,45	32,90	33,10	33,04
	Ca	0,52	0,49	0,50	0,38	0,63	0,79	0,03	0,49	0,07	0,05	0,01	0,04	0,08	0,04	0,03	0,02	0,00	0,03
	Mg	0,40	0,49	0,23	0,37	0,43	0,41	0,94	1,43	0,64	0,67	0,40	0,52	0,74	1,02	0,81	0,37	0,19	0,25
	Mn	0,04	0,05	0,06	0,06	0,08	0,09	0,05	0,14	0,06	0,02	0,04	0,05	0,08	0,07	0,04	0,05	0,04	0,02

Table A5: Microprobe analyses of magnetite II from the Capo Calamita deposit (n = 179)

	Mineral	around mushketovite						in garnet											
	Sample No	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12a	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373
	POM*	83	85	87	89	90	3	302	303	304	305	306	307	308	309	310	312	313	315
wt.%	CaO	0,01	0,00	0,00	0,05	0,04	0,19	0,72	0,16	0,07	0,84	0,52	0,46	0,82	0,29	0,08	0,27	0,19	0,31
	MgO	0,12	0,18	0,19	0,27	0,22	0,28	0,04	0,01	0,00	0,05	0,01	0,02	0,10	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00
	FeO	92,01	91,55	92,05	91,31	92,07	91,12	89,44	92,19	92,13	89,99	90,75	90,37	89,22	91,46	92,21	92,50	92,03	92,52
	MnO	0,03	0,06	0,04	0,08	0,05	0,07	0,10	0,07	0,10	0,14	0,13	0,15	0,15	0,06	0,05	0,04	0,05	0,07
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,01
	Al_2O_3	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,15	0,18	0,03	0,01	0,13	0,02	0,03	0,42	0,05	0,03	0,01	0,03	0,00
	TiO_2	0,01	0,00	0,02	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00
	SiO_2	0,38	0,94	0,12	0,54	0,24	1,21	2,10	0,86	1,03	1,97	1,82	1,38	2,98	0,84	1,24	0,93	1,04	0,69
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,40	99,51	99,30	99,07	99,47	99,83	99,21	100,17	100,15	99,84	99,99	99,12	100,33	99,52	100,46	100,67	100,17	100,47
	Fe_2O_3	68,23	67,79	68,42	67,93	68,49	67,61	66,27	68,21	68,05	66,92	67,22	67,06	65,92	67,81	68,03	68,49	68,03	68,66
	FeO	30,61	30,55	30,49	30,19	30,44	30,28	29,81	30,81	30,90	29,77	30,26	30,03	29,91	30,44	31,00	30,87	30,81	30,74
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,37	0,91	0,11	0,53	0,23	1,16	2,04	0,83	0,99	1,90	1,76	1,34	2,85	0,81	1,20	0,89	1,00	0,66
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,01
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,23	0,28	0,05	0,02	0,20	0,03	0,04	0,64	0,08	0,04	0,02	0,05	0,00
	Fe^{3+}	66,29	65,76	66,50	66,14	66,43	65,25	64,35	65,77	65,66	64,57	64,88	65,29	63,18	65,77	65,42	65,73	65,60	65,99
	Fe^{2+}	33,05	32,93	32,93	32,66	32,81	32,47	32,17	33,01	33,13	31,92	32,45	32,48	31,85	32,82	33,13	32,92	33,01	32,84
	Ca	0,01	0,00	0,00	0,07	0,05	0,26	0,99	0,22	0,09	1,15	0,72	0,63	1,12	0,40	0,10	0,36	0,26	0,42
	Mg	0,23	0,34	0,36	0,52	0,42	0,53	0,07	0,03	0,00	0,10	0,02	0,05	0,19	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00
	Mn	0,03	0,06	0,04	0,08	0,05	0,08	0,10	0,07	0,11	0,16	0,14	0,17	0,17	0,07	0,05	0,05	0,06	0,07

Table A5: Microprobe analyses of magnetite II from the Capo Calamita deposit (n = 179)

	Mineral	in garnet							in host rock										
	Sample No	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373
	POM*	350	351	352	353	354	355	356	316	317	318	319	320	321	322	324	325	326	327
wt.%	CaO	0,25	0,22	0,17	0,44	2,79	0,40	0,47	0,08	0,05	0,06	0,05	0,04	0,37	0,09	0,10	0,03	0,05	0,08
	MgO	0,01	0,03	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,01	0,09	0,03	0,05	0,00	0,02	0,00
	FeO	91,66	91,44	92,19	90,57	89,14	90,92	91,50	92,07	91,66	92,70	92,55	92,17	91,10	90,94	91,95	92,43	91,52	91,21
	MnO	0,11	0,09	0,07	0,11	0,15	0,06	0,08	0,03	0,07	0,06	0,04	0,08	0,09	0,05	0,06	0,09	0,05	0,11
	Cr_2O_3	0,02	0,00	0,03	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,03	0,04
	Al_2O_3	0,02	0,01	0,00	0,05	0,04	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	0,31	0,00	0,09	0,00	0,02	0,05
	TiO_2	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	SiO_2	1,08	0,80	0,68	1,65	1,66	0,85	0,79	0,95	1,51	0,82	0,77	1,46	1,91	1,32	0,98	0,86	0,83	1,27
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,94	99,40	99,98	99,57	100,62	99,03	99,69	99,99	100,10	100,54	100,30	100,58	100,63	99,15	100,03	100,25	99,30	99,50
	Fe_2O_3	67,87	67,79	68,29	67,07	68,22	67,48	68,02	67,97	67,53	68,49	68,39	67,90	67,21	67,09	67,96	68,29	67,62	67,27
	FeO	30,59	30,44	30,74	30,22	27,75	30,20	30,29	30,91	30,90	31,07	31,01	31,07	30,62	30,57	30,80	30,98	30,67	30,68
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	1,04	0,78	0,65	1,60	1,58	0,83	0,77	0,91	1,46	0,78	0,74	1,40	1,83	1,28	0,94	0,83	0,81	1,23
	Cr	0,02	0,00	0,03	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,03	0,04
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,03	0,02	0,00	0,07	0,06	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,02	0,47	0,00	0,14	0,00	0,03	0,07
	Fe^{3+}	65,58	65,87	65,98	65,00	65,02	65,78	65,87	65,69	65,17	65,83	65,88	65,25	64,34	65,38	65,59	65,84	65,80	65,32
	Fe^{2+}	32,85	32,87	33,01	32,54	29,39	32,71	32,60	33,20	33,14	33,19	33,20	33,18	32,57	33,10	33,03	33,19	33,16	33,11
	Ca	0,35	0,30	0,24	0,61	3,79	0,55	0,65	0,10	0,06	0,08	0,06	0,06	0,50	0,12	0,14	0,05	0,07	0,11
	Mg	0,02	0,06	0,02	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,03	0,02	0,17	0,06	0,10	0,00	0,05	0,00
	Mn	0,12	0,10	0,07	0,11	0,16	0,07	0,09	0,03	0,07	0,07	0,04	0,08	0,09	0,05	0,06	0,10	0,06	0,12

Table A5: Microprobe analyses of magnetite II from the Capo Calamita deposit (n = 179)

	Mineral	in host rock														around euhedral crystals			
	Sample No	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 373	C 374	C 374	C 374	C 374
	POM*	328	329	330	331	332	333	334	347	348	349	337	338	339	341	401	402	501	506
wt.%	CaO	0,02	0,03	0,02	0,03	0,06	0,51	0,21	0,59	2,27	0,50	0,12	0,02	0,63	0,05	0,00	0,00	0,65	0,63
	MgO	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,14	0,00	0,00	0,04	0,02	0,02	0,00	0,14	0,00	0,01	0,05	0,05	0,04
	FeO	92,18	92,69	92,20	92,45	92,45	88,99	92,02	90,45	88,58	91,50	90,64	91,74	89,11	92,09	91,05	89,98	89,35	90,44
	MnO	0,07	0,08	0,06	0,08	0,04	0,12	0,06	0,10	0,16	0,10	0,07	0,08	0,10	0,07	0,09	0,10	0,09	0,11
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,05	0,05	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,00	0,03	0,02	0,02	0,03	0,46	0,05	0,00	0,00	0,02	0,04	0,03	0,42	0,00	0,02	0,07	0,16	0,07
	TiO_2	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
	SiO_2	0,88	1,16	0,79	1,24	0,84	2,88	0,65	1,62	1,24	1,30	2,13	0,85	2,36	1,09	2,36	2,41	2,15	1,92
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,97	100,83	99,91	100,67	100,30	99,66	99,84	99,48	99,09	100,23	99,69	99,53	99,37	100,10	100,27	99,27	99,08	99,92
	Fe_2O_3	68,07	68,35	68,09	68,19	68,30	65,49	68,17	67,11	67,52	67,91	66,62	67,74	65,88	67,96	66,73	65,94	66,15	67,07
	FeO	30,93	31,19	30,93	31,09	30,99	30,06	30,68	30,07	27,82	30,39	30,69	30,79	29,83	30,93	31,00	30,65	29,82	30,09
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,85	1,11	0,76	1,19	0,81	2,78	0,63	1,57	1,20	1,25	2,06	0,82	2,28	1,05	2,27	2,34	2,09	1,85
	Cr	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,05	0,05	0,00	0,00
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,00	0,05	0,02	0,03	0,04	0,70	0,08	0,00	0,00	0,03	0,05	0,04	0,64	0,00	0,03	0,11	0,24	0,10
	Fe^{3+}	65,82	65,51	65,87	65,45	65,82	63,19	65,94	65,10	65,42	65,39	64,55	65,77	63,75	65,62	64,32	64,16	64,34	64,72
	Fe^{2+}	33,24	33,22	33,25	33,15	33,19	32,23	32,98	32,41	29,95	32,52	33,05	33,22	32,08	33,19	33,21	33,14	32,23	32,26
	Ca	0,02	0,03	0,02	0,04	0,08	0,70	0,28	0,81	3,13	0,68	0,17	0,03	0,87	0,07	0,00	0,00	0,90	0,87
	Mg	0,00	0,00	0,00	0,06	0,02	0,27	0,00	0,00	0,08	0,03	0,04	0,00	0,27	0,00	0,03	0,09	0,10	0,08
	Mn	0,07	0,08	0,06	0,08	0,05	0,13	0,07	0,11	0,17	0,10	0,08	0,09	0,11	0,07	0,10	0,10	0,10	0,11

Table A5: Microprobe analyses of magnetite II from the Capo Calamita deposit (n = 179)

	Mineral	around euhedral crystals																	
	Sample No	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374
	POM*	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	519	520	523	524	553	554	555
wt.%	CaO	0,50	0,46	0,45	0,81	0,34	0,41	0,85	0,35	0,42	0,62	0,58	0,78	0,22	0,22	0,26	0,22	0,69	0,34
	MgO	0,03	0,04	0,04	0,10	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,04	0,04	0,02	0,01	0,00	0,08	0,17	0,08
	FeO	90,38	90,94	88,81	88,08	90,17	90,52	89,65	92,04	90,45	89,63	89,68	89,75	91,81	91,46	92,58	90,47	89,05	90,36
	MnO	0,08	0,10	0,11	0,13	0,08	0,10	0,16	0,09	0,12	0,17	0,12	0,18	0,05	0,09	0,08	0,09	0,10	0,08
	Cr_2O_3	0,05	0,02	0,03	0,03	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01
	Al_2O_3	0,04	0,09	0,30	0,46	0,09	0,02	0,00	0,00	0,06	0,29	0,18	0,12	0,04	0,04	0,00	0,21	0,61	0,29
	TiO_2	0,00	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,01
	SiO_2	1,62	1,90	2,72	3,27	1,98	1,81	1,80	0,51	1,66	2,35	2,69	1,98	0,59	1,19	0,95	1,86	3,09	2,14
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,40	100,31	99,02	99,41	99,36	99,59	99,16	99,87	99,43	99,74	99,91	99,56	99,54	99,79	100,76	99,63	100,35	99,97
	Fe_2O_3	66,95	67,24	65,28	64,92	66,50	66,91	66,75	68,41	66,94	66,24	66,14	66,69	68,07	67,63	68,58	66,68	65,56	66,56
	FeO	30,14	30,43	30,06	29,67	30,33	30,31	29,59	30,48	30,21	30,03	30,16	29,74	30,56	30,60	30,87	30,47	30,05	30,46
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	1,57	1,83	2,65	3,16	1,93	1,75	1,75	0,50	1,61	2,27	2,59	1,91	0,57	1,15	0,91	1,80	2,96	2,06
	Cr	0,05	0,02	0,03	0,03	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,07	0,14	0,46	0,70	0,13	0,02	0,00	0,00	0,09	0,44	0,27	0,18	0,05	0,06	0,00	0,32	0,92	0,44
	Fe^{3+}	64,98	64,67	63,53	62,78	64,61	64,87	64,92	66,14	64,97	63,95	63,80	64,57	66,04	65,45	65,75	64,55	62,75	64,16
	Fe^{2+}	32,51	32,53	32,51	31,88	32,75	32,66	31,98	32,76	32,59	32,22	32,34	31,99	32,94	32,91	32,89	32,78	31,96	32,63
	Ca	0,69	0,63	0,62	1,11	0,47	0,57	1,18	0,48	0,57	0,85	0,79	1,08	0,31	0,30	0,36	0,31	0,93	0,46
	Mg	0,05	0,07	0,08	0,20	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	0,08	0,07	0,07	0,03	0,03	0,00	0,15	0,32	0,15
	Mn	0,08	0,11	0,12	0,14	0,09	0,10	0,18	0,10	0,13	0,19	0,13	0,19	0,05	0,10	0,09	0,10	0,11	0,09

Table A5: Microprobe analyses of magnetite II from the Capo Calamita deposit (n = 179)

	Mineral	around euhedral crystals																	
	Sample No	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374
	POM*	558	559	560	561	563	570	571	572	573	574	575	576	583	584	585	577	578	579
wt.%	CaO	0,12	0,30	0,07	0,09	0,19	0,61	0,04	0,00	0,38	0,02	0,04	0,17	0,59	0,03	0,01	0,06	0,53	0,32
	MgO	0,02	0,06	0,00	0,02	0,07	0,15	0,02	0,00	1,05	0,00	0,02	0,04	0,13	0,00	0,01	0,00	0,09	0,04
	FeO	92,02	90,56	91,61	90,85	91,44	89,01	91,84	92,66	78,35	92,24	90,88	90,26	89,07	91,85	92,76	92,05	89,55	91,39
	MnO	0,07	0,06	0,07	0,09	0,11	0,10	0,06	0,08	0,18	0,08	0,08	0,09	0,13	0,07	0,06	0,07	0,06	0,09
	Cr_2O_3	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
	Al_2O_3	0,08	0,29	0,05	0,06	0,13	0,46	0,03	0,02	0,16	0,01	0,05	0,15	0,47	0,05	0,04	0,03	0,37	0,12
	TiO_2	0,03	0,00	0,00	0,03	0,04	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,06	0,02	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00
	SiO_2	0,55	1,79	1,65	1,71	1,24	2,47	1,47	1,17	4,93	0,65	1,67	2,15	2,57	1,64	0,66	1,70	2,40	1,55
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,71	99,75	100,21	99,54	99,97	99,41	100,22	100,78	90,92	99,84	99,45	99,57	99,56	100,39	100,40	100,71	99,67	100,28
	Fe_2O_3	68,14	66,75	67,41	66,89	67,61	65,72	67,64	68,31	58,21	68,19	66,87	66,36	65,72	67,55	68,55	67,72	66,02	67,56
	FeO	30,71	30,50	30,95	30,66	30,60	29,87	30,98	31,19	25,97	30,88	30,71	30,55	29,94	31,06	31,08	31,11	30,14	30,60
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,53	1,73	1,59	1,66	1,19	2,39	1,41	1,12	5,18	0,63	1,62	2,08	2,48	1,57	0,64	1,63	2,32	1,49
	Cr	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,12	0,43	0,08	0,08	0,19	0,69	0,05	0,03	0,26	0,02	0,07	0,23	0,71	0,07	0,05	0,05	0,56	0,18
	Fe^{3+}	66,01	64,49	64,99	64,92	65,28	63,57	65,21	65,52	61,22	66,01	64,98	64,35	63,48	65,02	65,98	64,99	63,78	64,99
	Fe^{2+}	33,06	32,75	33,16	33,07	32,83	32,11	33,19	33,24	30,36	33,21	33,16	32,92	32,13	33,23	33,24	33,18	32,36	32,72
	Ca	0,16	0,42	0,09	0,12	0,25	0,84	0,05	0,00	0,57	0,03	0,05	0,24	0,81	0,04	0,01	0,08	0,73	0,44
	Mg	0,04	0,11	0,00	0,04	0,13	0,28	0,03	0,00	2,19	0,00	0,03	0,08	0,24	0,00	0,02	0,00	0,17	0,07
	Mn	0,07	0,06	0,08	0,10	0,11	0,10	0,07	0,09	0,22	0,09	0,09	0,09	0,14	0,07	0,06	0,07	0,07	0,10

Table A5: Microprobe analyses of magnetite II from the Capo Calamita deposit (n = 179)

	Mineral	skarn										vein							
	Sample No	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 76	C 76	C 76	C 76	C 76	C 76	C 76	C 76
	POM*	1	7	86	88	89	90	94	96	97	98	26	29	32	34	35	36	37	38
wt.%	CaO	0,20	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,05	0,01	0,03	0,02
	MgO	0,13	0,01	0,03	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,49	0,54	0,42	0,59	0,65	0,62	0,63	0,59
	FeO	91,56	92,01	92,21	92,44	93,12	92,25	91,96	91,92	92,20	92,14	92,01	91,90	91,77	91,67	91,34	91,33	91,19	91,23
	MnO	0,05	0,05	0,03	0,05	0,02	0,04	0,04	0,08	0,07	0,03	0,02	0,06	0,02	0,02	0,05	0,03	0,05	0,02
	Cr_2O_3	0,00	0,03	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00	0,04	0,01	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,14	0,20	0,00	0,07	0,10	0,12	0,10	0,08	0,07	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
	TiO_2	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,02	0,03
	SiO_2	1,34	0,11	0,39	0,21	0,26	0,18	0,12	0,18	0,13	0,13	0,28	0,20	0,12	0,28	0,43	0,46	0,31	0,28
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	100,23	99,26	99,53	99,64	100,45	99,52	99,04	99,08	99,33	99,27	99,73	99,63	99,21	99,48	99,42	99,33	99,08	99,01
	Fe_2O_3	67,71	68,08	68,25	68,42	68,88	68,32	68,06	68,05	68,31	68,19	68,75	68,76	68,51	68,64	68,45	68,36	68,35	68,31
	FeO	30,63	30,75	30,79	30,87	31,14	30,77	30,71	30,69	30,73	30,78	30,14	30,03	30,12	29,90	29,75	29,81	29,68	29,76
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	1,29	0,10	0,38	0,20	0,25	0,18	0,11	0,17	0,12	0,12	0,27	0,19	0,11	0,27	0,42	0,45	0,30	0,27
	Cr	0,00	0,03	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00	0,04	0,01	0,00	0,00
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,21	0,31	0,00	0,11	0,15	0,17	0,15	0,13	0,11	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
	Fe^{3+}	65,16	66,22	66,27	66,34	66,24	66,30	66,39	66,35	66,44	66,37	66,40	66,44	66,53	66,40	66,20	66,21	66,36	66,39
	Fe^{2+}	32,75	33,24	33,23	33,27	33,28	33,19	33,29	33,25	33,21	33,28	32,35	32,24	32,50	32,14	31,98	32,09	32,03	32,15
	Ca	0,27	0,02	0,02	0,02	0,01	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	0,06	0,02	0,04	0,02
	Mg	0,25	0,02	0,05	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,05	0,02	0,94	1,03	0,81	1,13	1,24	1,19	1,21	1,14
	Mn	0,06	0,06	0,03	0,05	0,02	0,04	0,04	0,08	0,08	0,03	0,03	0,06	0,02	0,03	0,06	0,04	0,06	0,03

Table A5: Microprobe analyses of magnetite II from the Capo Calamita deposit (n = 179)

	Mineral	vein											around mushketovite						
	Sample No	C 76	C 76	C 76	C 76	C 76	C 76	C 76	C 76	C 76	C 76	C 76	C 154	C154	C154	C154	C154	C154	C154
	POM*	43	44	45	46	49	1	3	4	12	18	19	li 1 1	li 1 2	li 1 3	li 1 4	li 1 5	li 1 6	li 1 7
wt.%	CaO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,82	0,85	0,19	0,34	0,65	0,84	0,42
	MgO	0,58	0,59	0,64	0,50	0,56	0,57	0,36	0,35	0,36	0,41	0,43	0,54	0,50	0,11	0,22	0,53	0,58	0,59
	FeO	91,47	91,85	91,34	91,15	91,56	91,77	92,02	91,95	92,23	91,48	92,15	88,04	88,83	91,73	91,41	88,37	87,78	87,22
	MnO	0,05	0,04	0,07	0,07	0,05	0,07	0,03	0,04	0,03	0,05	0,04	0,05	0,05	0,06	0,05	0,09	0,03	0,07
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,34	0,36	0,00	0,11	0,32	0,38	0,31
	TiO_2	0,01	0,04	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
	SiO_2	0,14	0,22	0,14	0,09	0,04	0,00	0,07	0,20	0,14	0,21	0,20	3,47	3,28	0,96	1,55	3,70	3,96	4,64
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,13	99,65	99,07	98,66	99,12	99,33	99,41	99,45	99,68	99,01	99,75	99,82	100,49	99,87	100,47	100,23	100,09	99,67
	Fe_2O_3	68,54	68,78	68,52	68,21	68,59	68,80	68,65	68,52	68,79	68,28	68,80	65,42	66,04	68,01	67,80	65,45	65,11	64,15
	FeO	29,80	29,96	29,68	29,77	29,84	29,86	30,25	30,29	30,33	30,04	30,24	29,17	29,41	30,53	30,40	29,47	29,20	29,50
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,14	0,21	0,13	0,09	0,04	0,00	0,06	0,19	0,14	0,21	0,19	3,33	3,13	0,92	1,49	3,54	3,79	4,46
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00	0,50	0,54	0,00	0,16	0,48	0,57	0,46
	Fe^{3+}	66,53	66,43	66,53	66,56	66,61	66,65	66,55	66,41	66,53	66,46	66,45	62,83	63,00	65,74	65,02	62,65	62,31	61,74
	Fe^{2+}	32,14	32,16	32,03	32,28	32,20	32,15	32,59	32,63	32,60	32,49	32,45	31,14	31,18	32,80	32,40	31,35	31,05	31,55
	Ca	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,03	1,12	1,15	0,26	0,46	0,88	1,14	0,58
	Mg	1,12	1,13	1,23	0,97	1,08	1,09	0,70	0,66	0,69	0,79	0,81	1,02	0,95	0,21	0,42	1,01	1,11	1,13
	Mn	0,05	0,05	0,07	0,08	0,06	0,08	0,03	0,04	0,03	0,05	0,04	0,05	0,06	0,06	0,06	0,09	0,03	0,07

Table A5: Microprobe analyses of magnetite II from the Capo Calamita deposit (n = 179)

	Mineral	around mushketovite																	
	Sample No	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154
	POM*	li 1 9	li 1 10	li 1 12	li 1 13	li 1 14	li 1 15	li 2 16	li 2 17	li 2 18	li 2 19	li 2 20	li 2 21	li 2 22	li 2 23	li 2 24	li 2 25	li 2 26	li 3 27
wt.%	CaO	1,01	0,79	0,12	0,21	0,80	0,65	0,90	0,86	0,42	0,11	0,18	1,22	1,26	1,21	1,07	0,99	0,88	0,58
	MgO	1,02	0,60	0,20	0,18	0,52	0,44	0,59	0,56	0,29	0,11	0,11	0,60	0,63	0,56	0,60	0,62	0,62	0,85
	FeO	86,56	87,45	92,29	91,70	88,05	89,34	87,85	87,70	89,85	92,29	92,03	86,60	86,61	86,01	86,90	86,70	86,67	87,91
	MnO	0,06	0,08	0,05	0,06	0,05	0,05	0,10	0,06	0,03	0,05	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,10	0,04	0,09
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,39	0,37	0,05	0,09	0,36	0,23	0,38	0,37	0,20	0,06	0,02	0,48	0,49	0,54	0,38	0,38	0,36	0,42
	TiO_2	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	SiO_2	4,40	3,81	0,74	1,22	3,37	2,55	3,30	3,63	2,11	0,65	0,71	4,35	4,69	4,45	4,44	4,47	4,59	3,10
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,96	99,60	100,31	100,27	99,71	99,94	99,68	99,70	99,58	100,12	99,95	99,79	100,21	99,26	99,91	99,71	99,60	99,52
	Fe_2O_3	64,81	64,93	68,52	67,97	65,40	66,44	65,50	65,17	66,57	68,41	68,29	64,46	64,42	63,85	64,55	64,38	64,18	65,62
	FeO	28,24	29,02	30,64	30,53	29,20	29,55	28,91	29,06	29,95	30,73	30,58	28,59	28,64	28,55	28,81	28,77	28,91	28,86
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	4,20	3,66	0,71	1,17	3,24	2,45	3,17	3,49	2,03	0,63	0,68	4,17	4,47	4,28	4,25	4,29	4,41	2,98
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,59	0,55	0,07	0,13	0,54	0,34	0,57	0,55	0,30	0,08	0,03	0,72	0,74	0,81	0,57	0,58	0,54	0,63
	Fe^{3+}	61,88	62,45	65,88	65,37	62,89	63,84	62,93	62,63	64,33	65,95	65,95	61,78	61,46	61,48	61,84	61,80	61,71	63,06
	Fe^{2+}	29,96	31,02	32,73	32,63	31,20	31,55	30,87	31,03	32,16	32,92	32,82	30,45	30,36	30,55	30,68	30,69	30,90	30,82
	Ca	1,38	1,08	0,16	0,29	1,10	0,89	1,23	1,17	0,58	0,15	0,25	1,66	1,70	1,66	1,46	1,36	1,21	0,79
	Mg	1,93	1,15	0,38	0,35	0,99	0,84	1,12	1,06	0,55	0,21	0,20	1,14	1,19	1,07	1,14	1,18	1,18	1,63
	Mn	0,06	0,09	0,05	0,06	0,05	0,06	0,10	0,07	0,04	0,06	0,06	0,08	0,07	0,06	0,06	0,10	0,04	0,10

Table A5: Microprobe analyses of magnetite II from the Capo Calamita deposit (n = 179)

	Mineral	around mushketovite																	
	Sample No	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154	C154
	POM*	li 3 28	li 3 29	li 3 30	li 3 31	li 3 32	li 3 33	li 3 35	li 3 38	li 3 39	li 3 41	li 3 42	li 3 43	li 3 44	li 3 47	li 3 48	li 3 49	li 3 50	li 3 51
wt.%	CaO	0,52	0,33	0,15	0,64	0,75	0,67	0,80	1,62	0,38	1,17	0,39	0,53	0,40	2,22	0,45	0,28	0,46	0,31
	MgO	0,71	0,48	0,21	0,98	1,00	1,02	0,62	0,55	0,32	0,21	0,20	0,30	0,03	0,83	0,54	0,47	0,81	0,39
	FeO	88,32	89,92	92,30	87,48	86,38	87,23	86,70	86,24	88,04	89,35	90,25	89,66	92,50	84,71	89,49	90,98	88,69	91,20
	MnO	0,05	0,03	0,04	0,05	0,05	0,09	0,07	0,05	0,09	0,05	0,06	0,03	0,10	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,37	0,22	0,05	0,38	0,48	0,43	0,38	0,30	0,28	0,05	0,10	0,17	0,02	0,29	0,26	0,16	0,35	0,05
	TiO_2	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
	SiO_2	3,26	2,12	0,74	4,00	4,53	4,06	4,67	4,01	4,38	1,23	2,41	2,64	0,43	3,56	2,49	1,74	3,21	1,46
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,79	99,79	100,36	100,06	99,64	100,04	99,67	99,25	99,96	98,82	100,09	99,98	100,39	98,13	99,95	100,43	100,17	100,25
	Fe_2O_3	65,62	66,76	68,54	65,22	64,31	65,10	64,12	64,71	64,47	67,18	66,68	66,38	68,86	64,67	66,50	67,64	65,99	67,90
	FeO	29,27	29,84	30,62	28,79	28,51	28,65	29,01	28,01	30,03	28,89	30,25	29,93	30,53	26,52	29,65	30,11	29,31	30,10
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	3,13	2,04	0,71	3,82	4,34	3,87	4,48	3,86	4,21	1,20	2,32	2,54	0,41	3,45	2,39	1,66	3,07	1,40
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,55	0,33	0,08	0,57	0,72	0,64	0,57	0,45	0,42	0,08	0,15	0,25	0,03	0,43	0,39	0,24	0,52	0,08
	Fe^{3+}	62,99	64,29	65,88	62,28	61,61	62,15	61,61	62,36	62,03	65,39	64,20	63,87	66,22	62,78	63,88	64,76	63,08	65,19
	Fe^{2+}	31,22	31,94	32,71	30,56	30,35	30,40	30,98	30,00	32,11	31,25	32,36	32,00	32,63	28,61	31,65	32,04	31,13	32,12
	Ca	0,71	0,45	0,20	0,87	1,02	0,91	1,09	2,22	0,52	1,63	0,53	0,72	0,55	3,07	0,61	0,38	0,63	0,42
	Mg	1,35	0,92	0,39	1,85	1,90	1,93	1,18	1,06	0,60	0,40	0,37	0,58	0,05	1,60	1,03	0,88	1,53	0,75
	Mn	0,05	0,03	0,04	0,06	0,06	0,10	0,08	0,06	0,10	0,05	0,07	0,03	0,11	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05

Table A5: Microprobe analyses of magnetite II from the Capo Calamita deposit (n = 179)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374	C 374
	POM*	525	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543
wt.%	CaO	0,04	0,10	0,13	0,08	0,01	0,00	0,01	0,05	0,20	0,04	0,05	0,38	0,48	0,04	0,41	0,00	0,09	0,01
	MgO	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04	0,06	0,02	0,05	0,05	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
	FeO	90,82	91,10	90,65	92,18	91,71	92,16	91,26	91,71	90,67	90,37	91,62	89,62	89,53	92,13	89,84	92,16	91,45	91,56
	MnO	0,07	0,04	0,07	0,08	0,06	0,08	0,05	0,05	0,05	0,05	0,09	0,08	0,15	0,10	0,08	0,09	0,05	0,04
	Cr_2O_3	0,01	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,06	0,06	0,03	0,08	0,01	0,02	0,05	0,04	0,16	0,02	0,05	0,19	0,22	0,03	0,20	0,02	0,10	0,02
	TiO_2	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00
	SiO_2	1,47	1,72	1,60	1,09	0,87	0,86	1,34	1,16	1,55	2,41	1,84	2,45	2,29	1,47	2,26	1,52	1,52	1,05
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,18	99,76	99,20	100,34	99,50	99,94	99,48	99,83	99,37	99,62	100,43	99,39	99,36	100,57	99,45	100,59	99,96	99,44
	Fe_2O_3	66,84	67,06	66,80	68,01	67,70	68,04	67,19	67,62	66,85	66,29	67,38	65,95	66,09	67,86	66,17	67,83	67,33	67,51
	FeO	30,67	30,76	30,54	30,98	30,79	30,93	30,80	30,86	30,51	30,72	30,98	30,28	30,06	31,07	30,30	31,12	30,86	30,81
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	1,43	1,66	1,56	1,05	0,84	0,84	1,30	1,13	1,51	2,34	1,77	2,38	2,22	1,41	2,19	1,46	1,47	1,02
	Cr	0,01	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,10	0,08	0,04	0,13	0,02	0,03	0,07	0,05	0,24	0,04	0,08	0,29	0,33	0,04	0,31	0,02	0,14	0,04
	Fe^{3+}	65,12	64,92	65,06	65,49	65,76	65,81	65,29	65,46	64,92	64,29	64,82	63,97	64,11	65,21	64,17	65,19	65,05	65,61
	Fe^{2+}	33,21	33,10	33,05	33,15	33,23	33,25	33,26	33,20	32,92	33,11	33,13	32,64	32,41	33,17	32,66	33,24	33,13	33,28
	Ca	0,05	0,14	0,18	0,10	0,01	0,00	0,01	0,07	0,28	0,06	0,07	0,52	0,66	0,05	0,56	0,00	0,13	0,02
	Mg	0,00	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,08	0,11	0,04	0,09	0,10	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00
	Mn	0,08	0,04	0,08	0,08	0,07	0,09	0,06	0,06	0,06	0,05	0,10	0,09	0,16	0,10	0,09	0,10	0,06	0,04

Table A6: Microprobe analyses of magnetite III from the Capo Calamita deposit (n = 39)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	C 374	C 374	C 374	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c
	POM*	547	548	552	5	7	8	9	12	13	14	15	18	19	21	25	29	30	31
wt.%	CaO	0,02	0,00	0,00	0,08	0,08	0,05	0,09	0,04	0,08	0,09	0,13	0,04	0,11	0,05	0,12	0,01	0,06	0,00
	MgO	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02
	FeO	91,09	91,93	92,16	91,94	91,19	91,50	90,98	91,47	91,35	92,65	91,70	91,39	91,71	93,01	90,91	91,83	91,96	91,70
	MnO	0,05	0,06	0,04	0,01	0,00	0,02	0,05	0,01	0,00	0,05	0,05	0,03	0,04	0,01	0,02	0,01	0,02	0,04
	Cr_2O_3	0,04	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,02
	Al_2O_3	0,03	0,00	0,05	0,00	0,04	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02	0,06	0,03	0,01	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04
	TiO_2	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	SiO_2	1,08	0,97	1,11	0,99	1,02	0,86	1,18	1,13	1,35	0,36	1,07	0,82	0,41	0,11	1,70	1,83	1,50	1,34
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,05	99,77	100,19	99,82	99,10	99,20	99,07	99,48	99,56	100,04	99,79	99,11	99,09	100,12	99,51	100,49	100,38	99,92
	Fe_2O_3	67,16	67,84	67,94	67,87	67,28	67,56	67,14	67,45	67,30	68,63	67,70	67,52	67,94	68,91	66,90	67,43	67,69	67,52
	FeO	30,65	30,89	31,03	30,87	30,65	30,71	30,56	30,78	30,79	30,89	30,78	30,63	30,57	31,00	30,71	31,15	31,05	30,94
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	1,05	0,94	1,07	0,96	0,99	0,84	1,15	1,10	1,31	0,35	1,03	0,80	0,40	0,10	1,65	1,76	1,44	1,30
	Cr	0,04	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,02
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,05	0,00	0,07	0,00	0,06	0,02	0,04	0,02	0,04	0,03	0,09	0,05	0,02	0,05	0,06	0,06	0,04	0,06
	Fe^{3+}	65,53	65,73	65,52	65,71	65,59	65,82	65,47	65,52	65,32	66,29	65,53	65,82	66,25	66,52	64,94	64,85	65,15	65,30
	Fe^{2+}	33,23	33,25	33,26	33,21	33,21	33,24	33,12	33,23	33,21	33,16	33,11	33,18	33,13	33,26	33,13	33,29	33,22	33,25
	Ca	0,02	0,00	0,00	0,11	0,11	0,07	0,12	0,06	0,11	0,13	0,18	0,05	0,16	0,07	0,16	0,01	0,08	0,00
	Mg	0,02	0,02	0,04	0,00	0,02	0,00	0,03	0,03	0,02	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,04
	Mn	0,06	0,06	0,04	0,01	0,00	0,02	0,06	0,01	0,00	0,05	0,05	0,03	0,05	0,01	0,02	0,01	0,02	0,05

Table A6: Microprobe analyses of magnetite III from the Capo Calamita deposit (n = 39)

	Mineral	Magnetite				
	Sample No	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c
	POM*	32	35	39	40	41
wt.%	CaO	0,01	0,03	0,01	0,04	0,02
	MgO	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02
	FeO	92,27	92,06	92,65	92,37	92,81
	MnO	0,03	0,00	0,01	0,04	0,01
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
	Al_2O_3	0,00	0,07	0,02	0,04	0,00
	TiO_2	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01
	SiO_2	0,13	0,57	0,35	0,66	0,26
	CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	total	99,30	99,57	99,93	100,01	100,02
	Fe_2O_3	68,35	68,02	68,57	68,25	68,73
	FeO	30,77	30,85	30,95	30,96	30,96
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,12	0,55	0,34	0,64	0,25
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,00	0,10	0,02	0,06	0,00
	Fe^{3+}	66,54	66,01	66,30	65,94	66,41
	Fe^{2+}	33,29	33,27	33,26	33,24	33,25
	Ca	0,02	0,04	0,02	0,05	0,03
	Mg	0,00	0,02	0,05	0,00	0,04
	Mn	0,03	0,00	0,01	0,04	0,01

Table A6: Microprobe analyses of magnetite III from the Capo Calamita deposit (n = 39)

	Mineral	Magnetite I core															Magnetite I rim		
	Sample No	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61
	POM*	76	85	109	118	127	169	178	218	221	224	239	251	254	263	266	37	43	55
wt.%	CaO	0,10	0,11	0,13	0,06	0,14	0,11	0,07	0,17	0,18	0,13	0,12	0,12	0,20	0,16	0,22	0,00	0,05	0,11
	MgO	0,42	0,33	0,24	0,17	0,26	0,25	0,12	0,32	0,28	0,32	0,23	0,34	0,23	0,34	0,22	0,08	0,04	0,14
	FeO	90,82	92,92	93,83	91,06	93,50	92,54	93,94	92,89	91,62	88,49	91,07	90,70	91,34	89,96	91,41	82,62	91,97	94,37
	MnO	0,05	0,02	0,02	0,06	0,05	0,06	0,03	0,09	0,03	0,03	0,05	0,03	0,02	0,01	0,00	0,07	0,02	0,08
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,06	0,02	0,06	0,00	0,07	0,00	0,13	0,17	0,00	0,00	0,05	0,02	0,07	0,15	0,05	0,00	0,05	0,08
	TiO_2	0,05	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,20	0,25	0,16	0,00	0,00	0,03	0,05	0,00	0,01	0,34	0,13	0,00
	SiO_2	2,67	2,49	1,55	2,46	1,92	2,98	1,76	1,67	1,95	2,70	1,34	2,52	1,26	1,64	1,03	0,00	0,61	1,22
	total	100,89	102,80	102,78	100,54	102,86	102,76	103,18	102,45	101,01	98,20	99,62	100,46	99,95	98,93	99,74	89,26	99,68	102,99
	Fe_2O_3	67,05	68,56	69,42	66,97	69,11	68,05	69,19	68,83	67,79	65,23	67,45	66,93	67,72	66,63	67,85	61,37	68,02	69,82
	FeO	30,48	31,23	31,36	30,80	31,31	31,31	31,68	30,96	30,62	29,79	30,37	30,47	30,40	30,00	30,35	27,40	30,76	31,55
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	2,55	2,33	1,45	2,36	1,80	2,80	1,65	1,57	1,86	2,65	1,30	2,42	1,21	1,59	1,00	0,00	0,59	1,14
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,09	0,03	0,09	0,00	0,10	0,00	0,19	0,25	0,00	0,00	0,08	0,03	0,11	0,23	0,08	0,00	0,08	0,12
	Fe^{3+}	64,03	64,30	65,13	64,31	64,77	63,87	64,83	64,84	64,80	64,02	65,29	64,22	65,35	64,84	65,60	66,67	66,00	65,41
	Fe^{2+}	32,35	32,55	32,69	32,86	32,61	32,66	32,99	32,41	32,53	32,50	32,67	32,49	32,60	32,45	32,61	33,08	33,17	32,84
	Ca	0,14	0,15	0,17	0,08	0,19	0,15	0,09	0,23	0,24	0,18	0,17	0,16	0,27	0,22	0,30	0,00	0,07	0,15
	Mg	0,79	0,61	0,45	0,32	0,48	0,46	0,22	0,60	0,53	0,62	0,44	0,65	0,44	0,66	0,42	0,17	0,08	0,26
	Mn	0,05	0,02	0,02	0,06	0,05	0,06	0,03	0,10	0,03	0,03	0,05	0,03	0,02	0,01	0,00	0,09	0,02	0,08

Table A7: Microprobe analyses of magnite I from the Terra Nera deposit (ES 61, ES57)

	Mineral	Magnetite I rim															Magnetite II			
	Sample No	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES61	ES57	ES57	ES57	ES57	ES57	ES57	ES57
	POM*	121	151	154	163	187	227	233	236	245	257	260	275	71	74	77	80	32	35	47
wt.%	CaO	0,21	0,09	0,00	0,01	0,11	0,03	0,07	0,07	0,10	0,06	0,06	0,16	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,04	0,01
	MgO	0,32	0,19	0,02	0,05	0,10	0,15	0,18	0,11	0,19	0,24	0,18	0,27	0,18	0,26	0,12	0,16	0,15	0,20	0,37
	FeO	89,47	94,27	93,04	92,95	94,59	91,49	91,21	91,28	93,04	91,32	94,10	90,93	93,10	92,46	91,49	91,19	92,14	90,82	92,50
	MnO	0,04	0,07	0,00	0,03	0,06	0,05	0,04	0,06	0,05	0,02	0,07	0,00	0,05	0,05	0,06	0,03	0,03	0,00	0,00
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,09	0,08	0,03	0,00	0,05	0,03	0,06	0,01	0,16	0,00	0,06	0,10	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01
	TiO_2	0,12	0,00	0,05	0,24	0,00	0,08	0,26	0,00	0,09	0,00	0,06	0,03	0,00	0,13	0,25	0,00	0,11	0,08	0,24
	SiO_2	1,22	1,25	0,00	0,01	0,87	0,29	1,10	0,49	1,12	0,40	0,74	0,74	0,26	0,22	0,05	0,10	0,26	0,27	0,38
	total	98,13	102,94	100,04	100,20	102,80	98,92	99,68	98,80	101,65	98,84	102,26	99,00	100,53	100,01	98,78	98,34	99,61	98,17	100,41
	Fe_2O_3	66,48	69,77	68,94	68,96	70,04	67,93	67,51	67,71	68,86	67,91	69,78	67,58	69,16	68,81	67,97	67,80	68,43	67,50	68,90
	FeO	29,64	31,49	31,00	30,90	31,56	30,36	30,46	30,35	31,08	30,21	31,30	30,12	30,87	30,54	30,33	30,18	30,56	30,08	30,50
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	1,20	1,17	0,00	0,01	0,82	0,28	1,07	0,48	1,06	0,39	0,70	0,72	0,25	0,21	0,05	0,10	0,25	0,27	0,37
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,14	0,12	0,05	0,00	0,07	0,05	0,09	0,02	0,24	0,00	0,09	0,15	0,02	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,02
	Fe^{3+}	65,33	65,38	66,62	66,66	65,78	66,34	65,51	66,17	65,37	66,28	65,88	65,79	66,40	66,45	66,62	66,54	66,38	66,40	66,29
	Fe^{2+}	32,37	32,79	33,30	33,19	32,94	32,95	32,85	32,96	32,79	32,76	32,84	32,59	32,94	32,78	33,03	32,92	32,94	32,89	32,61
	Ca	0,29	0,12	0,00	0,01	0,15	0,04	0,10	0,10	0,14	0,08	0,08	0,22	0,00	0,00	0,00	0,07	0,07	0,06	0,01
	Mg	0,62	0,35	0,04	0,10	0,19	0,29	0,35	0,21	0,36	0,46	0,34	0,52	0,34	0,50	0,23	0,31	0,29	0,39	0,71
	Mn	0,04	0,07	0,00	0,03	0,06	0,05	0,04	0,07	0,05	0,02	0,07	0,00	0,05	0,05	0,07	0,03	0,03	0,00	0,00

Table A7: Microprobe analyses of magnite I from the Terra Nera deposit (ES 61, ES57)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p	M 317p
	POM*	205	213	214	218	219	226	227	229	232	233	238	239	241	242	243	244	256	257
wt.%	CaO	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,00	0,02	0,03	0,00	0,14	0,05	0,03	0,00	0,02
	MgO	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,04	0,04	0,16	0,01	0,04	0,00	0,05	0,01	0,02	0,02	0,00	0,02
	FeO	93,53	91,98	91,99	92,73	92,57	92,95	92,86	91,95	91,83	93,20	91,10	91,58	92,55	93,02	92,49	92,95	92,40	92,21
	MnO	0,02	0,03	0,04	0,05	0,05	0,02	0,03	0,02	0,05	0,03	0,07	0,04	0,05	0,03	0,01	0,03	0,02	0,04
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,03	0,00	0,02	0,02	0,10	0,08	0,17	0,00	0,13	0,10	0,17	0,14	0,06	0,01	0,11	0,08	0,00	0,03
	TiO_2	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02
	SiO_2	0,00	0,15	0,12	0,11	0,06	0,05	0,14	0,15	0,37	0,09	0,62	0,19	0,06	0,00	0,06	0,06	0,03	0,08
	total	100,55	99,01	99,04	99,81	99,64	100,07	100,18	99,03	99,40	100,34	98,79	98,77	99,64	100,13	99,62	100,07	99,34	99,27
	Fe_2O_3	69,31	68,15	68,15	68,70	68,55	68,87	68,73	68,15	68,14	69,01	67,32	67,78	68,61	69,08	68,52	68,88	68,46	68,35
	FeO	31,16	30,66	30,67	30,91	30,88	30,98	31,01	30,63	30,52	31,10	30,52	30,59	30,81	30,86	30,83	30,97	30,79	30,70
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,00	0,15	0,12	0,11	0,05	0,04	0,13	0,15	0,35	0,09	0,60	0,18	0,06	0,00	0,06	0,06	0,03	0,08
	Cr	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
	Al	0,04	0,00	0,04	0,02	0,15	0,13	0,26	0,00	0,20	0,14	0,26	0,21	0,10	0,02	0,16	0,11	0,00	0,05
	Fe3+	66,63	66,52	66,50	66,52	66,46	66,50	66,27	66,50	66,12	66,44	65,80	66,27	66,51	66,65	66,43	66,49	66,64	66,54
	Fe2+	33,28	33,26	33,25	33,26	33,27	33,24	33,23	33,22	32,91	33,28	33,15	33,24	33,20	33,08	33,22	33,22	33,31	33,22
	Ca	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,06	0,00	0,03	0,05	0,00	0,20	0,07	0,04	0,00	0,03
	Mg	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,06	0,07	0,08	0,31	0,02	0,07	0,00	0,09	0,02	0,03	0,04	0,00	0,05
	Mn	0,03	0,03	0,05	0,06	0,05	0,02	0,03	0,02	0,05	0,04	0,07	0,05	0,05	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04

Table A8: Microprobe analyses of magnetite from the Rio Marina deposit (n = 61)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	M 317p	M 317p	M 317p	M 233b	M 233b	M 233b	M 233b	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233
	POM*	263	264	275	li7, 75	li7, 77	li7, 78	li7, 79	102	103	104	105	106	1	2	3	4	5	10
wt.%	CaO	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,05	0,00	0,02	0,05	0,06	0,01
	MgO	0,00	0,04	0,01	0,06	0,02	0,03	0,02	0,00	0,01	0,04	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00
	FeO	92,16	92,17	92,17	92,81	92,58	92,16	93,23	92,60	92,66	92,50	92,75	93,26	92,04	92,19	92,21	92,11	91,77	92,14
	MnO	0,00	0,02	0,01	0,04	0,05	0,05	0,04	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,10	0,00	0,01	0,00	0,06	0,00
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,04	0,05	0,07	0,01	0,01	0,02	0,00	0,25	0,20	0,43	0,22	0,11	0,08	0,07	0,03	0,08	0,13	0,10
	TiO_2	0,03	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
	SiO_2	0,05	0,01	0,09	0,14	0,12	0,05	0,07	0,19	0,03	0,17	0,12	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,31	0,00
	total	99,13	99,14	99,20	99,96	99,67	99,16	100,33	99,93	99,83	100,03	99,99	100,31	99,41	99,10	99,13	99,09	99,24	99,08
	Fe_2O_3	68,25	68,33	68,23	68,82	68,62	68,32	69,11	68,45	68,57	68,33	68,60	69,06	68,21	68,26	68,35	68,25	67,98	68,22
	FeO	30,75	30,68	30,77	30,89	30,83	30,68	31,04	31,01	30,96	31,02	31,02	31,12	30,67	30,76	30,71	30,70	30,59	30,75
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,05	0,01	0,09	0,13	0,12	0,05	0,07	0,18	0,03	0,17	0,12	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	0,30	0,00
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
	Al	0,06	0,07	0,11	0,02	0,02	0,04	0,00	0,37	0,31	0,65	0,33	0,16	0,12	0,11	0,05	0,12	0,19	0,15
	Fe3+	66,56	66,59	66,46	66,52	66,54	66,58	66,60	66,11	66,30	65,84	66,22	66,51	66,29	66,56	66,62	66,53	66,17	66,51
	Fe2+	33,32	33,22	33,31	33,18	33,23	33,22	33,24	33,28	33,27	33,22	33,28	33,31	33,12	33,33	33,26	33,26	33,09	33,32
	Ca	0,01	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	0,00	0,07	0,00	0,02	0,07	0,09	0,02
	Mg	0,00	0,08	0,02	0,11	0,04	0,05	0,04	0,00	0,02	0,08	0,04	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,08	0,00
	Mn	0,00	0,02	0,01	0,04	0,05	0,05	0,04	0,01	0,03	0,02	0,00	0,03	0,11	0,00	0,01	0,00	0,07	0,00

Table A8: Microprobe analyses of magnetite from the Rio Marina deposit (n = 61)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	M 233	line5	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	line6	M 233	M 233	M 233	line 4	M 233	M 233
	POM*	11	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	64	69	72	73	38	39	40
wt.%	CaO	0,02	0,07	0,04	0,09	0,00	0,02	0,09	0,09	0,07	0,12	0,06	0,08	0,11	0,14	0,06	0,03	0,08	0,07
	MgO	0,00	0,17	0,06	0,24	0,02	0,04	0,11	0,19	0,13	0,20	0,17	0,33	0,39	0,30	0,17	0,18	0,22	0,18
	FeO	92,57	92,14	92,18	91,92	93,35	92,96	91,84	91,62	91,53	91,53	92,53	91,28	91,51	91,49	91,65	91,75	91,83	92,02
	MnO	0,01	0,05	0,05	0,02	0,05	0,02	0,06	0,07	0,04	0,04	0,02	0,06	0,02	0,07	0,01	0,04	0,02	0,03
	Cr_2O_3	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02
	Al_2O_3	0,06	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,03	0,02	0,05	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,03	0,03	0,04
	TiO_2	0,02	0,06	0,06	0,09	0,02	0,05	0,18	0,13	0,15	0,16	0,06	0,14	0,18	0,09	0,12	0,04	0,09	0,10
	SiO_2	0,03	0,37	0,18	0,52	0,00	0,00	0,42	0,45	0,35	0,61	0,28	0,41	0,58	0,60	0,28	0,34	0,38	0,34
	total	99,59	99,74	99,44	99,74	100,39	100,00	99,53	99,39	99,11	99,52	100,05	99,13	99,64	99,50	99,12	99,27	99,48	99,64
	Fe_2O_3	68,56	68,46	68,38	68,34	69,22	68,96	68,17	68,10	67,95	67,99	68,74	68,05	68,24	68,15	68,09	68,14	68,27	68,37
	FeO	30,88	30,54	30,65	30,43	31,06	30,91	30,50	30,34	30,39	30,35	30,67	30,04	30,11	30,16	30,38	30,44	30,40	30,50
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,03	0,36	0,18	0,50	0,00	0,00	0,40	0,43	0,35	0,59	0,27	0,39	0,56	0,59	0,27	0,33	0,37	0,33
	Cr	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02
	Al	0,09	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,03	0,04	0,03	0,07	0,03	0,02	0,02	0,00	0,02	0,04	0,05	0,06
	Fe3+	66,53	66,28	66,47	66,14	66,65	66,67	66,24	66,20	66,28	66,00	66,34	66,26	66,09	66,08	66,38	66,26	66,25	66,27
	Fe2+	33,30	32,86	33,10	32,73	33,24	33,20	32,93	32,77	32,94	32,74	32,90	32,51	32,41	32,50	32,92	32,89	32,78	32,86
	Ca	0,02	0,09	0,05	0,13	0,00	0,03	0,12	0,13	0,09	0,16	0,08	0,11	0,16	0,19	0,09	0,05	0,11	0,10
	Mg	0,00	0,33	0,12	0,46	0,05	0,08	0,22	0,36	0,25	0,39	0,33	0,64	0,75	0,57	0,32	0,35	0,42	0,35
	Mn	0,01	0,05	0,06	0,02	0,05	0,02	0,06	0,08	0,05	0,04	0,02	0,07	0,03	0,07	0,01	0,05	0,03	0,03

Table A8: Microprobe analyses of magnetite from the Rio Marina deposit (n = 61)

	Mineral	Magnetite															
	Sample No	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	line 2	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233
	POM*	41	42	44	45	46	47	48	50	52	14	15	17	19	22	23	24
wt.%	CaO	0,08	0,13	0,19	0,18	0,19	0,15	0,15	0,09	0,07	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	MgO	0,50	0,54	0,54	0,45	0,34	0,32	0,39	0,22	0,20	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00
	FeO	91,24	90,88	90,58	91,39	91,04	91,14	90,98	91,83	91,82	92,81	92,35	93,17	92,28	92,16	92,89	93,05
	MnO	0,05	0,06	0,04	0,05	0,07	0,04	0,05	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00
	Cr_2O_3	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02
	Al_2O_3	0,05	0,02	0,03	0,06	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,05	0,03	0,05	0,09	0,09	0,08	0,05
	TiO_2	0,20	0,18	0,20	0,11	0,23	0,19	0,14	0,13	0,07	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00
	SiO_2	0,52	0,58	0,88	0,94	0,82	0,73	0,73	0,37	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
	total	99,49	99,20	99,25	100,02	99,49	99,10	99,25	99,53	99,31	99,76	99,39	100,20	99,28	99,14	99,88	100,01
	Fe_2O_3	68,18	67,99	67,72	68,17	67,85	68,26	67,85	68,30	68,26	68,74	68,52	69,05	68,36	68,22	68,80	68,91
	FeO	29,89	29,70	29,64	30,05	29,99	30,76	29,93	30,37	30,39	30,95	30,69	31,04	30,77	30,77	30,98	31,04
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,51	0,57	0,85	0,90	0,80	0,00	0,71	0,36	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
	Cr	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02
	Al	0,07	0,04	0,04	0,09	0,00	0,11	0,00	0,02	0,00	0,07	0,05	0,08	0,13	0,14	0,13	0,07
	Fe3+	66,08	66,06	65,76	65,67	65,86	66,56	65,95	66,28	66,38	66,59	66,60	66,59	66,53	66,49	66,54	66,58
	Fe2+	32,20	32,06	31,99	32,17	32,35	33,33	32,33	32,76	32,84	33,32	33,15	33,26	33,28	33,33	33,30	33,33
	Ca	0,11	0,18	0,27	0,25	0,27	0,00	0,20	0,12	0,09	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Mg	0,97	1,03	1,04	0,86	0,64	0,00	0,75	0,42	0,38	0,00	0,04	0,04	0,03	0,00	0,03	0,00
	Mn	0,06	0,06	0,04	0,06	0,08	0,00	0,06	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00

Table A8: Microprobe analyses of magnetite from the Rio Marina deposit (n = 61)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208
	POM*	2 li1	3 li1	4 li1	5 li1	6 li1	7 li1	8 li1	9 li1	10 li1	11 li1	12 li1	13 li1	14 li1	15 li1	16 li1	17 li1	18 li1	19 li1
wt.%	CaO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13
	MgO	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	FeO	92,69	92,80	92,17	92,88	93,09	92,73	92,96	92,64	92,69	92,85	92,70	92,98	92,91	92,72	93,06	92,95	92,78	92,82
	MgO	0,00	0,01	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	Al_2O_3	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,03	0,00	0,00
	TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
	SiO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,05
	total	99,57	99,70	99,09	99,80	100,07	99,67	99,92	99,53	99,62	99,75	99,58	99,92	99,84	99,69	99,98	99,89	99,67	99,92
	Fe_2O_3	68,67	68,76	68,31	68,83	69,01	68,70	68,85	68,63	68,70	68,78	68,68	68,93	68,86	68,67	68,95	68,85	68,74	68,89
	FeO	30,90	30,92	30,70	30,94	30,99	30,91	31,00	30,88	30,87	30,96	30,90	30,96	30,94	30,93	31,02	31,00	30,93	30,83
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,05
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,00	0,00	0,05	0,00	0,02	0,02	0,06	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,05	0,00	0,00
	Fe3+	66,67	66,67	66,62	66,67	66,64	66,63	66,59	66,66	66,67	66,65	66,67	66,67	66,66	66,59	66,67	66,62	66,67	66,62
	Fe2+	33,33	33,32	33,27	33,31	33,26	33,31	33,32	33,33	33,29	33,33	33,33	33,27	33,29	33,33	33,33	33,33	33,33	33,14
	Ca	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18
	Mg	0,00	0,00	0,03	0,00	0,06	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Mn	0,00	0,02	0,04	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02

Table A9: Microprobe analyses of magnetite from the Rio Albano deposit (R 208, n = 90)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208
	POM*	20 li1	21 li1	22 li1	23 li1	24 li1	25 li1	26 li1	27 li1	28 li1	29 li1	30 li1	31 li1	32 li1	33 li1	34 li1	1 li2	2 li2	3 li2
wt.%	CaO	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,05
	MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00
	FeO	92,67	92,75	92,90	93,00	93,26	92,71	92,94	93,16	92,81	93,08	92,39	92,51	92,47	92,56	92,66	92,78	93,08	92,96
	MgO	0,02	0,01	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,07
	Al_2O_3	0,00	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02
	TiO_2	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
	SiO_2	0,03	0,03	0,00	0,02	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,09	0,00	0,00	0,08	0,00
	total	99,60	99,72	99,82	100,00	100,28	99,64	99,90	100,12	99,75	100,03	99,28	99,45	99,35	99,57	99,57	99,68	100,06	100,02
	Fe_2O_3	68,66	68,72	68,82	68,91	69,08	68,70	68,86	69,02	68,79	68,96	68,45	68,55	68,53	68,59	68,69	68,73	68,93	68,96
	FeO	30,89	30,91	30,97	30,99	31,10	30,89	30,98	31,06	30,91	31,03	30,79	30,83	30,80	30,84	30,85	30,93	31,05	30,90
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,03	0,03	0,00	0,02	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,08	0,00	0,00	0,08	0,00
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,00	0,02	0,02	0,04	0,03	0,04	0,06	0,04	0,02	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03
	Fe3+	66,63	66,61	66,65	66,61	66,58	66,63	66,61	66,63	66,64	66,63	66,64	66,61	66,67	66,58	66,67	66,64	66,59	66,63
	Fe2+	33,31	33,30	33,33	33,29	33,31	33,30	33,30	33,32	33,28	33,32	33,31	33,29	33,30	33,27	33,28	33,33	33,33	33,18
	Ca	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,03	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,03	0,02	0,00	0,00	0,07
	Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00
	Mn	0,02	0,01	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,08

Table A9: Microprobe analyses of magnetite from the Rio Albano deposit (R 208, n = 90)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208
	POM*	4 li2	5 li2	6 li2	7 li2	8 li2	9 li2	10 li2	11 li2	12 li2	13 li2	14 li2	15 li2	16 li2	17 li2	18 li2	19 li2	20 li2	21 li2
wt.%	CaO	0,04	0,20	0,01	0,01	0,00	0,02	0,04	0,00	0,02	0,01	0,07	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,18
	MgO	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
	FeO	93,17	92,00	92,72	92,81	93,00	92,64	92,89	92,93	92,97	92,68	92,51	92,89	92,88	93,18	93,34	92,85	92,94	92,32
	MgO	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,04	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,00	0,03	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03
	TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,03	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
	SiO_2	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,05	0,00
	total	100,18	99,08	99,64	99,77	99,94	99,61	99,91	99,84	99,91	99,62	99,49	99,81	99,82	100,20	100,30	99,80	99,95	99,40
	Fe_2O_3	69,07	68,34	68,71	68,78	68,90	68,69	68,83	68,85	68,91	68,66	68,60	68,84	68,82	69,09	69,16	68,80	68,85	68,55
	FeO	31,01	30,51	30,90	30,92	31,00	30,83	30,95	30,98	30,96	30,90	30,78	30,94	30,95	31,01	31,10	30,94	30,98	30,63
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,05	0,00
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00	0,05	0,03	0,00	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,05
	Fe3+	66,62	66,62	66,64	66,63	66,63	66,67	66,60	66,67	66,67	66,61	66,63	66,67	66,64	66,63	66,64	66,63	66,58	66,62
	Fe2+	33,24	33,05	33,30	33,29	33,32	33,25	33,28	33,33	33,28	33,32	33,22	33,30	33,31	33,24	33,31	33,30	33,29	33,08
	Ca	0,05	0,28	0,01	0,02	0,00	0,03	0,05	0,00	0,02	0,02	0,09	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,25
	Mg	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,02	0,00
	Mn	0,01	0,00	0,00	0,03	0,02	0,05	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,02	0,06	0,00	0,04	0,00	0,00

Table A9: Microprobe analyses of magnetite from the Rio Albano deposit (R 208, n = 90)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208
	POM*	22 li2	23 li2	24 li2	25 li2	26 li2	27 li2	29 li2	30 li2	31 li2	32 li2	1 li6	2 li6	4 li6	5 li6	6 li6	7 li6	8 li6	9 li6
wt.%	CaO	0,01	0,01	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,07	0,07	0,04	0,05	0,06	0,02	0,02
	MgO	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	0,05	0,14	0,12	0,12	0,11	0,09	0,09
	FeO	93,22	92,82	93,13	92,89	92,84	93,35	92,18	93,20	92,84	93,06	91,77	92,10	92,48	92,31	92,65	92,18	92,18	92,96
	MgO	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02	0,00	0,00	0,05	0,01	0,02
	Al_2O_3	0,02	0,00	0,01	0,00	0,04	0,02	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,05	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
	TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00
	SiO_2	0,05	0,05	0,01	0,03	0,00	0,00	0,09	0,00	0,02	0,00	0,47	0,11	0,19	0,24	0,30	0,13	0,10	0,15
	total	100,23	99,76	100,10	99,87	99,78	100,32	99,13	100,14	99,77	100,04	99,19	99,28	99,78	99,60	100,01	99,40	99,26	100,14
	Fe_2O_3	69,07	68,76	69,02	68,85	68,78	69,16	68,27	69,04	68,78	68,97	67,95	68,33	68,72	68,49	68,75	68,48	68,41	68,97
	FeO	31,07	30,94	31,02	30,93	30,95	31,11	30,75	31,07	30,95	31,00	30,63	30,62	30,65	30,68	30,79	30,56	30,62	30,89
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,05	0,04	0,01	0,02	0,00	0,00	0,09	0,00	0,02	0,00	0,45	0,11	0,18	0,23	0,29	0,13	0,10	0,14
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,03	0,00	0,02	0,00	0,06	0,03	0,00	0,02	0,00	0,04	0,04	0,08	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
	Fe3+	66,59	66,62	66,64	66,64	66,61	66,63	66,58	66,65	66,65	66,63	66,18	66,47	66,48	66,39	66,38	66,54	66,57	66,53
	Fe2+	33,29	33,32	33,29	33,27	33,31	33,31	33,32	33,33	33,33	33,27	33,15	33,10	32,95	33,04	33,03	32,99	33,12	33,12
	Ca	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,09	0,10	0,06	0,07	0,08	0,02	0,03
	Mg	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,10	0,10	0,26	0,24	0,23	0,21	0,18	0,17
	Mn	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02	0,00	0,00	0,05	0,01	0,02

Table A9: Microprobe analyses of magnetite from the Rio Albano deposit (R 208, n = 90)

	Mineral	Magnetite																	
	Sample No	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208	R 208
	POM*	10 li6	11 li6	12 li6	13 li6	14 li6	li2	li2	li2	li2	li2	li2	li2	li2	li2	li2	li2	li2	li2
wt.%	CaO	0,01	0,00	0,04	0,03	0,03	0,05	0,05	0,14	0,12	0,12	0,11	0,09	0,09	0,12	0,15	0,12	0,12	0,07
	MgO	0,12	0,15	0,12	0,12	0,07	0,05	0,07	0,07	0,04	0,05	0,06	0,02	0,02	0,01	0,00	0,04	0,03	0,03
	FeO	92,47	92,60	92,57	93,02	92,85	91,77	92,10	92,48	92,31	92,65	92,18	92,18	92,96	92,47	92,60	92,57	93,02	92,85
	MgO	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,00	0,00	0,05	0,01	0,02	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00
	Al_2O_3	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,05	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00
	TiO_2	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
	SiO_2	0,18	0,25	0,08	0,23	0,12	0,47	0,11	0,19	0,24	0,30	0,13	0,10	0,15	0,18	0,25	0,08	0,23	0,12
	total	99,69	99,88	99,71	100,32	99,97	99,19	99,28	99,78	99,60	100,01	99,40	99,26	100,14	99,69	99,87	99,71	100,32	99,97
	Fe_2O_3	68,62	68,72	68,75	69,02	68,87	67,95	68,33	68,69	68,46	68,73	68,46	68,38	68,95	68,58	68,66	68,72	68,98	68,85
	FeO	30,72	30,76	30,70	30,91	30,88	30,63	30,61	30,67	30,70	30,81	30,58	30,65	30,92	30,76	30,81	30,73	30,94	30,89
mol	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ti	0,17	0,24	0,08	0,22	0,12	0,45	0,11	0,18	0,23	0,29	0,13	0,10	0,14	0,17	0,24	0,08	0,22	0,12
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,08	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00
	Fe3+	66,48	66,43	66,59	66,43	66,55	66,18	66,47	66,48	66,39	66,38	66,54	66,57	66,53	66,48	66,43	66,59	66,43	66,55
	Fe2+	33,07	33,05	33,05	33,06	33,16	33,15	33,10	32,98	33,08	33,07	33,02	33,16	33,15	33,13	33,13	33,09	33,11	33,18
	Ca	0,01	0,00	0,05	0,04	0,04	0,07	0,07	0,19	0,17	0,16	0,15	0,13	0,12	0,16	0,21	0,16	0,17	0,10
	Mg	0,22	0,29	0,23	0,24	0,14	0,10	0,13	0,14	0,08	0,10	0,11	0,03	0,04	0,02	0,00	0,07	0,05	0,05
	Mn	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,00	0,00	0,05	0,01	0,02	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00

Table A9: Microprobe analyses of magnetite from the Rio Albano deposit (R 208, n = 90)

Mineral	Hematite I																	
Sample No	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198
POM*	42	45	46	47	48	49	53	54	55	56	57	58	61	62	64	65	66	67
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,02	0,00	0,01	0,02
CuO	0,00	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,10	0,00
ZnO	0,05	0,00	0,04	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,06	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02
CaO	0,00	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,02	0,01	0,05	0,02	0,04	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00
MgO	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00	0,04	0,00	0,01	0,02	0,03	0,00	0,00
FeO	90,19	88,95	88,56	89,20	89,42	89,21	89,78	88,08	89,50	88,88	89,68	89,99	89,31	88,94	89,57	89,36	89,98	89,37
MnO	0,01	0,01	0,00	0,01	0,04	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Cr_2O_3	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,03
Al_2O_3	0,03	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,01	0,04	0,04	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01	0,02	0,04
TiO_2	0,03	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02
SiO_2	0,59	0,59	0,60	0,61	0,60	0,59	0,57	0,53	0,61	0,55	0,58	0,52	0,57	0,59	0,52	0,53	0,53	0,60
CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	90,95	89,62	89,25	89,87	90,18	89,88	90,40	88,66	90,19	89,53	90,36	90,66	90,07	89,61	90,16	90,00	90,67	90,11
total new	100,94	99,47	99,06	99,78	100,07	99,78	100,37	98,44	100,13	99,42	100,30	100,65	99,91	99,48	100,10	99,92	100,58	100,01
Fe_2O_3	100,19	98,85	98,40	99,11	99,37	99,14	99,77	97,87	99,46	98,77	99,66	100,00	99,26	98,83	99,53	99,29	99,99	99,29
FeO	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02
Si	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,015	0,014	0,016	0,015	0,015	0,014	0,015	0,016	0,014	0,014	0,014	0,016
Ti	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001
Fe3+	1,981	1,983	1,982	1,982	1,981	1,983	1,984	1,985	1,982	1,982	1,983	1,983	1,983	1,983	1,985	1,983	1,985	1,981
Fe2+(=Ti)	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Table A10: Hematite calibration of microprobe analyses of the Capo Calamita deposit (n = 64)

Mineral	Hematite I																	
Sample No	C 198	C 198	C 198	C 198	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	Ca 12b	C 373 a	C 373 a	C 373 a	C 373 a	C 184
POM*	68	69	70	71	1	3	16	21	22	23	24	27	29	343	361	362	363	101
NiO	0,02	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,04	0,00
ZnO	0,03	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,03	0,03	0,07	0,00	0,03
CaO	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,58	0,02	1,36	0,05	0,02
MgO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,04	0,04	0,00	0,01	0,01	0,03	0,05	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01
FeO	88,87	88,96	90,11	90,26	89,46	88,92	90,51	88,62	88,77	88,93	89,54	89,10	89,12	88,72	89,32	86,87	90,05	88,83
MnO	0,03	0,04	0,02	0,03	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05	0,01	0,12	0,04	0,01
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Al_2O_3	0,03	0,05	0,02	0,04	0,16	0,19	0,19	0,39	0,37	0,19	0,09	0,34	0,31	0,17	0,00	0,04	0,00	0,06
TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,09	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,38	0,02	0,11	0,18	0,07
SiO_2	0,57	0,55	0,53	0,54	0,16	0,14	0,06	0,05	0,06	0,06	0,03	0,04	0,04	0,00	0,74	1,10	0,04	0,36
CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13
total	89,56	89,64	90,79	90,90	89,83	89,33	90,84	89,31	89,26	89,31	89,70	89,51	89,60	90,01	90,15	89,67	90,41	89,53
total new	99,40	99,52	100,77	100,92	99,75	99,23	100,91	99,07	99,13	99,16	99,67	99,43	99,45	99,77	100,06	99,26	100,38	99,24
Fe_2O_3	98,76	98,86	100,14	100,30	99,42	98,78	100,58	98,39	98,61	98,80	99,51	99,02	99,04	98,21	99,24	96,43	99,89	98,64
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,08	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,34	0,02	0,10	0,16	0,07
Si	0,015	0,015	0,014	0,014	0,004	0,004	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	0,020	0,029	0,001	0,010
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,002	0,004	0,001
Al	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,006	0,006	0,012	0,012	0,006	0,003	0,011	0,010	0,005	0,000	0,001	0,000	0,002
Fe3+	1,983	1,982	1,983	1,984	1,990	1,987	1,990	1,980	1,985	1,990	1,995	1,987	1,987	1,961	1,979	1,924	1,989	1,984
Fe2+(=Ti)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,002	0,004	0,001
Ca	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,017	0,001	0,039	0,001	0,000
Mg	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,002	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001
Mn	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,003	0,001	0,000
Fe2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Table A10: Hematite calibration of microprobe analyses of the Capo Calamita deposit (n = 64)

Mineral	Hematite I				Hematite II													
Sample No	C 184	C 184	C 184	C 184	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	C 198	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c
POM*	106	107	108	109	2	3	4	5	76	103	12	13	14	15	76	42	43	45
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,03	0,00	0,00	0,01
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,02
ZnO	0,01	0,02	0,00	0,09	0,07	0,09	0,07	0,05	0,07	0,06	0,07	0,09	0,07	0,05	0,07	0,00	0,02	0,07
CaO	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,19	0,11	0,05	0,00	0,02	0,05	0,19	0,12	0,05	0,01	0,01	0,00
MgO	0,04	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,09	0,00	0,04	0,00	0,01	0,01	0,09	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
FeO	89,35	90,27	89,11	89,55	89,29	88,80	88,72	88,04	87,89	89,69	89,62	89,14	89,05	88,37	88,22	89,11	89,12	89,18
MnO	0,02	0,04	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,01	0,00
Cr_2O_3	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	0,07	0,03	0,03	0,02	0,31	0,34	0,44	0,46	0,43	0,00	0,32	0,34	0,45	0,47	0,44	0,08	0,07	0,02
TiO_2	0,08	0,02	0,26	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO_2	0,06	0,04	0,02	0,01	0,13	0,40	0,85	0,61	1,01	0,28	0,13	0,41	0,86	0,62	1,02	0,46	0,84	0,78
CoO	0,04	0,07	0,13	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						0,00	0,00	0,00
total	89,66	90,52	89,61	89,87	89,86	89,69	90,36	89,29	89,55	90,05	90,20	90,04	90,72	89,64	89,90	89,70	90,12	90,08
total new	99,54	100,47	99,38	99,61	99,72	99,48	100,15	99,02	99,24	99,97	100,09	99,87	100,55	99,41	99,63	99,60	99,97	99,90
Fe_2O_3	99,22	100,30	98,77	99,49	99,23	98,68	98,59	97,84	97,67	99,66	99,59	99,06	98,96	98,21	98,04	99,03	99,04	99,11
FeO	0,07	0,02	0,23	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Si	0,002	0,001	0,000	0,000	0,004	0,011	0,022	0,016	0,027	0,008	0,004	0,011	0,023	0,016	0,027	0,012	0,022	0,021
Ti	0,002	0,000	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	0,002	0,001	0,001	0,001	0,010	0,011	0,014	0,015	0,013	0,000	0,010	0,011	0,014	0,015	0,014	0,003	0,002	0,000
Fe3+	1,991	1,996	1,986	1,997	1,985	1,977	1,955	1,966	1,956	1,992	1,985	1,977	1,955	1,966	1,955	1,984	1,975	1,979
Fe2+(=Ti)	0,002	0,000	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,005	0,003	0,001	0,000	0,001	0,002	0,005	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000
Mg	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Fe2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Table A10: Hematite calibration of microprobe analyses of the Capo Calamita deposit (n = 64)

Mineral	Hematite II									
Sample No	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c	Ca 39c
POM*	46	47	48	49	50	51	53	54	56	57
NiO	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,01
CuO	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,00
ZnO	0,02	0,03	0,08	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,05
CaO	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,06
MgO	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
FeO	88,40	90,06	89,22	89,51	89,03	88,79	88,23	88,49	88,83	88,51
MnO	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Al_2O_3	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,05	0,05	0,01	0,05	0,07
TiO_2	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
SiO_2	1,00	0,19	0,51	0,61	0,65	0,69	0,91	0,83	0,85	0,54
CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	89,48	90,31	89,87	90,20	89,74	89,61	89,27	89,39	89,75	89,25
total new	99,28	100,31	99,72	100,13	99,62	99,43	99,07	99,18	99,63	99,04
Fe_2O_3	98,23	100,08	99,15	99,46	98,94	98,67	98,02	98,34	98,72	98,36
FeO	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
Si	0,027	0,005	0,014	0,016	0,017	0,018	0,024	0,022	0,023	0,014
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Al	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,002	0,002	0,000	0,002	0,002
Fe3+	1,972	1,994	1,985	1,982	1,982	1,980	1,972	1,977	1,976	1,981
Fe2+(=Ti)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,002
Mg	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Table A10: Hematite calibration of microprobe analyses of the Capo Calamita deposit (n = 64)

Mineral	Hematite I							Hematite II rim			Hematite II core					Specularite	
Sample No	ES69	ES69	ES69	ES69	ES69	ES69	ES69	ES33	ES33	ES33	ES33	ES33	ES33	ES33	ES33	ES57b	ES57b
POM*	li 458	li 474	li 512	li 515	li 518	li 521	li 545	li 563	li 569	li 578	li 581	li 593	li 587	li 548	li 560	li 83	li 86
CaO	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
MgO	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01
FeO	88,12	86,50	89,78	92,16	87,73	88,91	92,96	87,41	87,73	88,26	86,89	86,38	86,87	86,20	89,64	88,28	87,02
MnO	0,02	0,03	0,02	0,04	0,05	0,00	0,00	0,02	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	0,05	0,00	0,04	0,05	0,12	0,05	0,01	0,06	0,05	0,01	0,27	0,02	0,15	0,28	0,13	0,42	0,39
TiO_2	0,00	0,00	0,15	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,07	0,00	0,00	0,03	0,00	0,36
SiO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,01	0,00	0,00	0,14	0,00	0,09	0,06	0,00	0,00	0,11	0,16
total	88,20	86,55	90,01	92,25	87,95	89,18	93,00	87,49	87,86	88,46	87,36	86,59	87,08	86,48	89,80	88,85	87,95
total new	98,01	96,18	99,99	102,51	97,71	99,08	103,35	97,22	97,62	98,28	97,01	96,20	96,75	96,07	99,77	98,68	97,60
Fe_2O_3	97,93	96,13	99,62	102,42	97,46	98,81	103,31	97,14	97,49	98,08	96,36	95,92	96,54	95,79	99,59	98,11	96,35
FeO	0,00	0,00	0,13	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,06	0,00	0,00	0,03	0,00	0,32
Si	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,002	0,002	0,000	0,000	0,003	0,004
Ti	0,000	0,000	0,003	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,007
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	0,002	0,000	0,001	0,002	0,004	0,002	0,000	0,002	0,002	0,000	0,009	0,001	0,005	0,009	0,004	0,013	0,012
Fe3+	1,998	1,999	1,992	1,998	1,993	1,993	1,999	1,998	1,996	1,995	1,983	1,993	1,994	1,991	1,995	1,982	1,968
Fe2+(=Ti)	0,000	0,000	0,003	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,007
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
Mn	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Table A11: Hematite calibration of microprobe analyses of the Terra Nera deposit (n = 27)

Mineral	Specularite									
Sample No	ES57b	ES57b	ES57b	ES57b	ES57b	ES57b	ES57b	ES57b	ES57b	ES69
POM*	li 89	li 92	li 95	li 98	li 104	li 107	li 110	li 125	li 128	li 437
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04
MgO	0,02	0,00	0,03	0,03	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
FeO	86,94	86,83	87,51	87,72	87,20	89,00	88,48	92,20	89,70	89,84
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	0,31	0,40	0,07	0,09	0,02	0,21	0,21	0,17	0,10	0,03
TiO_2	0,59	0,46	0,00	0,00	0,16	0,09	0,11	0,12	0,48	0,06
SiO_2	0,00	0,06	0,00	0,11	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02
total	87,86	87,75	87,61	87,95	87,47	89,33	88,80	92,55	90,29	90,01
total new	97,48	97,37	97,35	97,71	97,16	99,23	98,64	102,80	100,23	100,00
Fe_2O_3	96,03	96,03	97,25	97,48	96,75	98,82	98,22	102,34	99,20	99,78
FeO	0,53	0,41	0,00	0,00	0,14	0,08	0,10	0,11	0,43	0,05
Si	0,000	0,002	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Ti	0,012	0,009	0,000	0,000	0,003	0,002	0,002	0,002	0,010	0,001
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	0,010	0,013	0,002	0,003	0,001	0,007	0,007	0,005	0,003	0,001
Fe3+	1,965	1,967	1,997	1,993	1,990	1,989	1,989	1,988	1,978	1,995
Fe2+(=Ti)	0,012	0,009	0,000	0,000	0,003	0,002	0,002	0,002	0,010	0,001
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
Mg	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Table A11: Hematite calibration of microprobe analyses of the Terra Nera deposit (n = 27)

Mineral	Hematite I																	
Sample No	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 233	M 317
POM*	13	2	4	5	6	7	8	li 3a 28	li 3a 29	li 3a 30	li 3a 31	li 3a 32	li 3b 33	li 3b 34	li 3b 35	li 3b 36	li 3b 37	217
CaO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02
MgO	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01
FeO	89,43	89,44	89,35	89,52	89,32	88,98	88,96	89,88	89,05	89,88	89,14	89,58	89,66	89,42	89,50	89,03	89,75	89,41
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Al_2O_3	0,04	0,06	0,08	0,16	0,09	0,08	0,12	0,08	0,07	0,06	0,11	0,02	0,06	0,06	0,05	0,10	0,02	0,13
TiO_2	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,08
SiO_2	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01
total	89,51	89,55	89,57	89,76	89,55	89,12	89,19	90,00	89,13	90,03	89,34	89,67	89,83	89,61	89,60	89,30	89,96	89,67
total new	99,44	99,47	99,45	99,68	99,40	99,00	99,03	99,99	99,04	99,97	99,17	99,62	99,74	99,44	99,52	99,09	99,83	99,60
Fe_2O_3	99,38	99,39	99,27	99,48	99,25	98,88	98,86	99,87	98,96	99,88	99,06	99,55	99,64	99,37	99,46	98,91	99,74	99,29
FeO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,07
Si	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Ti	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002
Cr	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	0,001	0,002	0,003	0,005	0,003	0,002	0,004	0,003	0,002	0,002	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,001	0,004
Fe3+	1,998	1,997	1,995	1,994	1,996	1,997	1,995	1,996	1,997	1,997	1,997	1,998	1,997	1,998	1,998	1,995	1,998	1,992
Fe2+(=Ti)	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Mg	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Table A12: Hematite calibration of microprobe analyses of hematite of the Rio Marina deposit (n = 74)

Mineral	Hematite I																	
Sample No	M 317	M 317	M 317	M 317	M 317	M 317	M 317	M 317	M 317	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14
POM*	223	224	225	230	231	240	248	255	262	1	5	6	7	19	77	78	79	80
CaO	0,02	0,03	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,00	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00
MgO	0,16	3,58	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
FeO	88,90	81,33	89,50	89,11	89,85	89,27	89,41	88,95	89,68	89,13	89,30	88,86	89,56	88,86	89,65	89,69	89,67	89,67
MnO	0,00	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,03	0,06	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,03	0,02	0,00
Al_2O_3	0,09	0,10	0,09	0,06	0,15	0,04	0,14	0,00	0,03	0,31	0,23	0,23	0,16	0,21	0,31	0,22	0,18	0,20
TiO_2	0,08	0,00	0,07	0,33	0,20	0,00	0,01	0,14	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO_2	0,17	4,97	0,01	0,00	0,17	0,00	0,05	0,02	0,02	0,10	0,00	0,00	0,06	0,05	0,12	0,00	0,00	0,00
total	89,41	90,08	89,69	89,53	90,40	89,32	89,74	89,17	89,77	89,69	89,59	89,15	89,81	89,19	90,15	89,99	89,89	89,94
total new	99,29	99,09	99,64	99,41	100,38	99,25	99,64	99,02	99,74	99,54	99,50	99,04	99,75	99,08	100,10	99,96	99,87	99,86
Fe_2O_3	98,71	90,38	99,40	98,70	99,65	99,21	99,35	98,71	99,66	99,05	99,22	98,74	99,53	98,74	99,63	99,67	99,65	99,65
FeO	0,07	0,00	0,06	0,29	0,18	0,00	0,01	0,13	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Si	0,004	0,127	0,000	0,000	0,004	0,000	0,001	0,001	0,000	0,003	0,000	0,000	0,002	0,001	0,003	0,000	0,000	0,000
Ti	0,002	0,000	0,001	0,007	0,004	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Al	0,003	0,003	0,003	0,002	0,005	0,001	0,004	0,000	0,001	0,010	0,007	0,007	0,005	0,007	0,010	0,007	0,006	0,006
Fe3+	1,983	1,733	1,994	1,984	1,982	1,999	1,992	1,993	1,998	1,986	1,991	1,991	1,993	1,990	1,986	1,992	1,993	1,994
Fe2+(=Ti)	0,002	0,000	0,001	0,007	0,004	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000
Mg	0,006	0,136	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Mn	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Table A12: Hematite calibration of microprobe analyses of hematite of the Rio Marina deposit (n = 74)

Mineral	Hematite I									Specularite								
Sample No	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	M 317	M 317	M 317	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14
POM*	81	82	83	84	85	86	87	88	89	core 1	rim 2	203	31	32	33	35	34	37
CaO	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,06	0,11	0,03	0,00	0,02	0,00	0,019	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,01	0,027	0,00	0,00
FeO	89,32	89,45	89,63	88,98	89,40	89,57	89,50	89,76	89,55	88,88	88,06	89,34	88,96	88,53	89,49	90,17	88,84	89,08
MnO	0,02	0,00	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,03	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	0,013	0,00	0,00
Cr_2O_3	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,015	0,03	0,02
Al_2O_3	0,22	0,24	0,14	0,17	0,16	0,16	0,17	0,13	0,11	0,11	0,62	0,11	0,50	0,52	0,48	0,021	0,50	0,49
TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0	0,03	0,04
SiO_2	0,00	0,06	0,08	0,03	0,03	0,00	0,04	0,00	0,02	0,04	0,42	0,01	0,10	0,07	0,08	0	0,00	0,00
total	89,63	89,76	89,95	89,30	89,72	89,81	89,75	90,08	89,69	89,15	89,25	89,56	89,65	89,26	90,17	90,32	89,42	89,75
total new	99,50	99,71	99,90	99,11	99,59	99,76	99,71	99,90	99,66	99,03	99,05	99,46	99,51	99,06	100,05	100,30	99,28	99,54
Fe_2O_3	99,26	99,41	99,61	98,88	99,34	99,54	99,45	99,75	99,52	98,75	97,86	99,28	98,84	98,37	99,43	100,21	98,69	98,96
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00	0,03	0,03
Si	0,000	0,002	0,002	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,011	0,000	0,003	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Al	0,007	0,007	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,004	0,003	0,003	0,019	0,003	0,016	0,017	0,015	0,001	0,016	0,016
Fe3+	1,993	1,991	1,991	1,993	1,993	1,993	1,993	1,995	1,996	1,992	1,965	1,995	1,980	1,979	1,981	1,997	1,982	1,983
Fe2+(=Ti)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001
Ca	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,003	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Table A12: Hematite calibration of microprobe analyses of hematite of the Rio Marina deposit (n = 74)

Mineral	Specularite																			
Sample No	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14	V 14
POM*	45	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	70	71	72	73	74	75	76
CaO	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00
MgO	0,00	0,02	0,01	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,03	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00
FeO	89,14	89,22	89,07	88,98	89,20	89,24	89,76	89,36	89,38	88,98	88,79	89,03	88,77	88,95	88,79	88,87	89,05	88,96	88,34	88,59
MnO	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00
Cr_2O_3	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
Al_2O_3	0,34	0,48	0,55	0,51	0,49	0,53	0,60	0,54	0,58	0,58	0,61	0,54	0,58	0,59	0,62	0,60	0,67	0,65	0,70	0,71
TiO_2	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO_2	0,10	0,11	0,08	0,00	0,19	0,03	0,02	0,07	0,11	0,10	0,09	0,12	0,14	0,17	0,18	0,19	0,13	0,08	0,12	0,16
total	89,61	89,84	89,82	89,62	89,96	89,84	90,40	89,99	90,10	89,66	89,55	89,75	89,61	89,79	89,63	89,79	89,89	89,75	89,22	89,48
total new	99,53	99,77	99,66	99,43	99,88	99,74	100,39	99,92	100,01	99,57	99,38	99,63	99,42	99,68	99,50	99,58	99,81	99,63	99,02	99,33
Fe_2O_3	99,05	99,15	98,98	98,88	99,13	99,17	99,74	99,31	99,33	98,88	98,66	98,93	98,65	98,84	98,67	98,76	98,96	98,86	98,17	98,45
FeO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Si	0,003	0,003	0,002	0,000	0,005	0,001	0,001	0,002	0,003	0,003	0,002	0,003	0,004	0,005	0,005	0,005	0,003	0,002	0,003	0,004
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	0,011	0,015	0,017	0,016	0,015	0,017	0,019	0,017	0,018	0,018	0,019	0,017	0,018	0,018	0,019	0,019	0,021	0,020	0,022	0,022
Fe3+	1,986	1,981	1,979	1,983	1,977	1,982	1,980	1,981	1,979	1,979	1,978	1,979	1,976	1,975	1,975	1,975	1,974	1,976	1,974	1,973
Fe2+(=Ti)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,001	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Table A12: Hematite calibration of microprobe analyses of hematite of the Rio Marina deposit (n = 74)

Mineral	Hematite I																	
Sample No	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b
POM*	1 li5	2 li5	3 li5	5 li5	6 li5	7 li5	10 li5	11 li5	12 li5	13 li5	1 li7	2 li7	3 li7	4 li7	5 li7	6 li7	7 li7	8 li7
ZnO	0,00	0,00	0,09	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,05	0,03	0,07	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00
CaO	0,01	0,07	0,03	0,03	0,06	0,05	0,06	0,01	0,06	0,00	0,00	0,04	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00
MgO	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05	0,03	0,00	0,03	0,02	0,02	0,00	0,01	0,03	0,01	0,01
FeO	89,32	89,35	89,41	89,52	89,50	89,27	89,61	89,19	89,62	89,27	89,17	89,34	89,57	89,32	89,35	89,52	89,40	89,56
MnO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
TiO_2	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
SiO_2	0,00	0,02	0,01	0,04	0,03	0,05	0,02	0,00	0,06	0,02	0,03	0,02	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00
total	89,37	89,44	89,53	89,63	89,62	89,40	89,74	89,25	89,82	89,34	89,30	89,42	89,64	89,36	89,52	89,56	89,43	89,58
total new	99,31	99,38	99,40	99,59	99,56	99,33	99,70	99,18	99,74	99,24	99,16	99,37	99,58	99,30	99,43	99,52	99,37	99,55
Fe_2O_3	99,25	99,29	99,36	99,47	99,46	99,20	99,58	99,12	99,59	99,19	99,08	99,28	99,54	99,26	99,29	99,48	99,34	99,53
FeO	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Si	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe3+	1,998	1,998	1,999	1,997	1,997	1,996	1,997	1,998	1,996	1,999	1,998	1,997	1,999	1,999	1,996	1,999	1,999	1,999
Fe2+(=Ti)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Fe2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Table A13: Hematite calibration of microprobe analyses of the Rio Albano deposit (n = 50)

Mineral	Hematite I																	
Sample No	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b
POM*	9 li7	10 li7	11 li7	12 li7	13 li7	14 li7	15 li7	16 li7	17 li7	18 li7	19 li7	20 li7	21 li7	22 li7	24 li7	25 li7	26 li7	28 li7
ZnO	0,07	0,03	0,04	0,00	0,01	0,09	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,05	0,01
CaO	0,00	0,00	0,11	0,07	0,04	0,03	0,05	0,06	0,08	0,06	0,01	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,03	0,04
MgO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
FeO	89,58	89,43	89,39	89,55	89,74	89,32	89,12	89,17	89,19	89,72	89,45	89,11	89,34	89,36	89,60	89,19	89,52	89,71
MnO	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,03	0,00
Al_2O_3	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,03
TiO_2	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
SiO_2	0,02	0,04	0,16	0,09	0,06	0,00	0,02	0,10	0,02	0,01	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
total	89,73	89,52	89,72	89,71	89,89	89,50	89,21	89,40	89,32	89,81	89,48	89,12	89,45	89,39	89,66	89,22	89,70	89,79
total new	99,62	99,45	99,63	99,68	99,87	99,35	99,13	99,30	99,23	99,80	99,43	99,04	99,39	99,33	99,60	99,15	99,61	99,76
Fe_2O_3	99,54	99,37	99,34	99,52	99,73	99,25	99,04	99,08	99,12	99,71	99,41	99,03	99,27	99,31	99,57	99,12	99,47	99,69
FeO	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Si	0,000	0,001	0,004	0,002	0,002	0,000	0,000	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,001
Fe3+	1,998	1,998	1,992	1,996	1,996	1,997	1,997	1,994	1,997	1,997	1,999	2,000	1,997	1,999	1,999	1,999	1,996	1,998
Fe2+(=Ti)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,003	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001
Mg	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000
Fe2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Table A13: Hematite calibration of microprobe analyses of the Rio Albano deposit (n = 50)

Mineral	Hematite I							Specularite						
Sample No	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R208b	R 216	R 216	R 216	R 216	R 216	R 216	R 216
POM*	29 li7	30 li7	31 li7	32 li7	34 li7	36 li7	37 li7	42	43	44	83	84	85	86
ZnO	0,01	0,05	0,00	0,01	0,00	0,07	0,01							
CaO	0,02	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
MgO	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	89,36	89,51	89,21	89,90	89,38	89,68	89,30	89,34	90,10	89,42	89,92	90,03	89,46	89,77
MnO	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,03	0,00	0,02	0,03	0,00	0,49	0,61	0,49	0,55
TiO_2	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00
SiO_2	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,06	0,03	0,01	0,00	0,06	0,13	0,06	0,11	0,26
total	89,43	89,60	89,25	89,94	89,44	89,86	89,37	89,40	90,14	89,52	90,57	90,72	90,11	90,59
total new	99,36	99,51	99,18	99,93	99,39	99,77	99,30	99,35	100,17	99,47	100,58	100,74	100,07	100,58
Fe_2O_3	99,30	99,46	99,14	99,91	99,33	99,66	99,24	99,28	100,12	99,37	99,91	100,04	99,40	99,76
FeO	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Si	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,002	0,004	0,002	0,003	0,007
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,015	0,019	0,015	0,017
Fe3+	1,998	1,999	1,999	1,999	1,998	1,997	1,998	1,998	1,999	1,997	1,980	1,979	1,980	1,976
Fe2+(=Ti)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe2+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Table A13: Hematite calibration of microprobe analyses of the Rio Albano deposit (n = 50)

Mineral	Pyroxene																
Sample No	G 282a							G 282b									
POM*	15	16	17	18	19	20	21	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na_2O	0,03	0,00	0,02	0,00	0,06	0,02	0,03	0,07	0,00	0,05	0,03	0,00	0,00	0,03	0,03	0,02	0,03
K_2O	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01
CaO	23,47	23,05	23,22	23,47	23,36	23,52	23,25	25,96	22,74	23,09	23,25	23,22	23,06	23,27	23,11	23,21	23,11
SiO_2	50,75	50,74	50,70	51,08	50,66	51,33	51,23	45,91	49,95	50,63	50,77	50,88	50,45	50,62	50,58	50,55	49,98
Al_2O_3	0,47	0,35	0,62	0,45	0,64	0,57	0,52	0,01	0,51	0,62	0,45	0,40	0,36	0,70	0,60	0,64	0,57
TiO_2	0,00	0,02	0,00	0,03	0,02	0,03	0,00	0,00	0,03	0,06	0,03	0,02	0,01	0,07	0,00	0,05	0,01
FeO	18,46	20,91	19,81	18,90	18,49	17,53	18,10	19,44	23,38	19,12	19,60	19,30	19,49	19,46	19,52	19,50	19,09
MgO	6,17	4,46	5,05	5,72	5,93	6,77	6,65	4,44	3,18	5,69	5,46	5,58	5,42	5,52	5,48	5,65	5,41
MnO	0,45	0,65	0,63	0,60	0,59	0,43	0,41	1,98	0,74	0,53	0,57	0,62	0,62	0,53	0,62	0,60	0,55
Cr2O3	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,07	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00	0,02	0,00
total	99,80	100,19	100,05	100,25	99,80	100,27	100,19	97,85	100,53	99,80	100,15	100,02	99,45	100,24	99,95	100,23	98,77
6 oxygens																	
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,99	0,98	0,98	0,99	0,99	0,98	0,97	1,16	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,99
total M2	1,01	1,00	1,00	1,01	1,01	1,00	0,99	1,23	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01
Si	2,00	2,01	2,00	2,00	1,99	2,00	2,00	1,91	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,99	2,00	1,99	2,00
Al^{IV}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Al^{VI}	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Al tot.	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,00	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr3+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe^{2+}	0,61	0,69	0,65	0,62	0,61	0,57	0,59	0,68	0,78	0,63	0,65	0,64	0,65	0,64	0,64	0,64	0,64
Mg	0,36	0,26	0,30	0,33	0,35	0,39	0,39	0,28	0,19	0,33	0,32	0,33	0,32	0,32	0,32	0,33	0,32
Mn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,07	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
total M1	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	1,02	1,02	1,01	1,01	1,00	1,01	1,01	1,01	1,01	1,00
norm. 4 kat.																	
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	0,98	0,97	1,13	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,99
total M2	1,01	1,00	1,01	1,01	1,01	1,00	0,99	1,20	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01
Si	2,00	2,02	2,01	2,01	2,00	2,00	2,00	1,87	2,00	2,00	2,00	2,01	2,01	2,00	2,00	1,99	2,00
Al^{IV}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Al^{VI}	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,00	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03
Al tot.	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,00	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr3+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe^{2+}	0,61	0,70	0,66	0,62	0,61	0,57	0,59	0,66	0,78	0,63	0,65	0,64	0,65	0,64	0,65	0,64	0,64
Mg	0,36	0,26	0,30	0,34	0,35	0,39	0,39	0,27	0,19	0,34	0,32	0,33	0,32	0,32	0,32	0,33	0,32
Mn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,07	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
total M1	1,01	1,00	1,00	1,00	1,01	1,01	1,02	1,00	1,02	1,02	1,01	1,01	1,01	1,01	1,02	1,02	1,01

Table A14: Microprobe analyses of pyroxene from the Ginevro deposit on the basis of 6 oxygens (n = 33)

Mineral	Pyroxene															
Sample No	G 282b															
POM*	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	3	K 1	K 6	K 9	K 10	K 11
Na_2O	0,03	0,03	0,04	0,07	0,02	0,05	0,04	0,02	0,05	0,02	0,03	0,59	0,06	0,33	0,12	0,07
K_2O	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,06	0,19	0,07	1,71
CaO	23,14	23,22	23,16	23,28	22,91	23,23	23,30	23,43	23,08	23,36	23,36	12,18	24,05	22,64	23,94	20,29
SiO_2	50,15	50,43	49,89	50,42	49,71	49,92	50,55	50,41	50,38	50,94	51,24	52,72	53,02	51,35	51,63	48,46
Al_2O_3	0,74	0,45	0,50	0,50	0,47	0,73	0,47	0,75	0,42	0,45	0,43	3,17	0,49	3,22	2,12	4,62
TiO_2	0,03	0,02	0,02	0,00	0,01	0,03	0,00	0,05	0,05	0,00	0,00	0,42	0,14	0,91	0,65	0,72
FeO	20,01	18,97	19,16	18,79	21,18	18,20	18,50	17,48	19,81	18,72	19,28	13,18	10,31	11,67	10,68	10,57
MgO	5,35	5,82	5,68	6,03	4,22	6,02	6,04	6,70	5,12	6,00	5,89	14,41	11,32	10,63	10,69	11,81
MnO	0,59	0,58	0,60	0,52	0,70	0,52	0,61	0,40	0,62	0,58	0,55	0,34	0,40	0,28	0,32	0,17
Cr2O3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,07	0,04	0,02
total	100,05	99,53	99,05	99,61	99,25	98,73	99,51	99,24	99,52	100,06	100,78	97,36	99,86	101,30	100,27	98,45
6 oxygens																
Na	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,02	0,01	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,08
Ca	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98	0,98	0,49	0,97	0,91	0,97	0,84
total M2	1,00	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,00	1,01	1,00	1,00	0,56	0,99	0,95	0,99	0,93
Si	1,98	2,00	1,99	1,99	2,00	1,99	2,00	1,99	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,92	1,95	1,87
Al^{IV}	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,05	0,13
Al^{VI}	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,14	0,02	0,06	0,04	0,08
Al tot.	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,14	0,02	0,14	0,09	0,21
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,02
Cr3+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe^{2+}	0,66	0,63	0,64	0,62	0,71	0,61	0,61	0,58	0,66	0,61	0,63	0,42	0,33	0,37	0,34	0,34
Mg	0,32	0,34	0,34	0,36	0,25	0,36	0,36	0,39	0,30	0,35	0,34	0,81	0,64	0,59	0,60	0,68
Mn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
total M1	1,02	1,01	1,01	1,01	1,01	1,00	1,01	1,01	1,00	1,01	1,01	1,39	1,00	1,06	1,01	1,12
norm. 4 kat.																
Na	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,02	0,01	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,08
Ca	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99	0,98	0,50	0,98	0,91	0,97	0,83
total M2	1,00	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,00	1,01	1,01	1,00	0,57	1,00	0,95	0,99	0,92
Si	1,98	2,00	1,99	1,99	2,00	1,99	2,00	1,99	2,01	2,01	2,01	2,02	2,01	1,92	1,95	1,84
Al^{IV}	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,05	0,16
Al^{VI}	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,14	0,02	0,06	0,05	0,05
Al tot.	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,14	0,02	0,14	0,09	0,21
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,02
Cr3+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe^{2+}	0,66	0,63	0,64	0,62	0,71	0,61	0,61	0,58	0,66	0,62	0,63	0,42	0,33	0,37	0,34	0,34
Mg	0,32	0,34	0,34	0,36	0,25	0,36	0,36	0,39	0,30	0,35	0,34	0,82	0,64	0,59	0,60	0,67
Mn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
total M1	1,02	1,01	1,01	1,01	1,01	1,00	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,41	1,01	1,06	1,02	1,08

Table A14: Microprobe analyses of pyroxene from the Ginevro deposit on the basis of 6 oxygens (n = 33)

Mineral	Pyroxene																
Sample No	C 151														C 103b		
POM*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	14	15	6	7	11
Na_2O	0,171	0,137	0,028	0,059	0,108	0,056	0,066	0,067	0,039	0,034	0,057	0,054	0,031	0,063	0,15	0,086	0,09
K_2O	0	0,013	0	0,007	0	0	0	0,018	0	0	0,01	0,009	0,01	0,007	0,00	0	0,01
CaO	22,52	22,42	23,08	23,02	22,81	22,96	22,92	23,03	23,12	22,93	22,88	23,04	22,92	22,22	24,86	24,91	25,18
SiO_2	49,89	49,54	50,56	50,45	50,52	50,01	50,55	50,03	50,63	50,18	50,19	50,84	50,24	48,9	52,56	52,46	51,64
Al_2O_3	0,672	0,693	0,125	0,093	0,468	0,173	0,31	0,241	0,178	0,19	0,285	0,195	0,067	0,146	0,46	0,437	0,29
TiO_2	0,033	0,023	0	0,018	0,019	0	0,061	0,017	0	0,009	0,052	0,016	0,034	0	0,05	0,097	0,00
FeO	21,66	21,60	20,07	20,53	20,35	20,21	19,38	20,06	19,77	21,13	19,92	19,85	20,15	20,12	4,78	4,52	4,49
MgO	3,6	3,58	4,11	3,82	3,96	4,13	4,66	4,66	4,56	3,36	4,41	4,15	4,04	4,37	15,23	15,43	15,78
MnO	1,78	1,75	2,22	2,32	1,98	2,13	1,9	1,96	2,13	1,78	2	2,06	2,46	1,42	2,22	1,84	1,54
total	100,33	99,76	100,19	100,32	100,22	99,67	99,85	100,08	100,43	99,61	99,80	100,21	99,95	97,25	100,32	99,78	99,02
6 oxygens																	
Na	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,96	0,96	0,98	0,98	0,97	0,99	0,98	0,98	0,98	0,99	0,98	0,98	0,98	0,98	0,99	1,00	1,02
total M2	1,04	1,04	1,06	1,07	1,05	1,06	1,04	1,06	1,06	1,05	1,05	1,05	1,07	1,03	1,07	1,06	1,07
Si	1,99	1,99	2,01	2,01	2,01	2,00	2,01	1,99	2,00	2,01	2,00	2,02	2,01	2,00	1,95	1,96	1,94
Al^{IV}	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01
Al^{VI}	0,02	0,02	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Al tot.	0,03	0,03	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,02	0,01
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe^{2+}	0,72	0,73	0,67	0,68	0,68	0,68	0,64	0,67	0,65	0,71	0,66	0,66	0,67	0,69	0,15	0,14	0,14
Mg	0,21	0,21	0,24	0,23	0,23	0,25	0,28	0,28	0,27	0,20	0,26	0,25	0,24	0,27	0,84	0,86	0,88
Mn	0,06	0,06	0,07	0,08	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,08	0,05	0,07	0,06	0,05
total M1	1,02	1,02	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,02	1,00	0,98	1,01	0,98	1,00	1,01	1,06	1,06	1,08
norm. 4 kat.																	
Na	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,96	0,97	0,99	0,98	0,97	0,99	0,98	0,98	0,98	0,99	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,99	1,00
total M2	1,04	1,04	1,06	1,07	1,05	1,06	1,05	1,05	1,06	1,05	1,05	1,06	1,07	1,03	1,06	1,05	1,06
Si	1,99	1,99	2,02	2,01	2,01	2,00	2,01	1,99	2,01	2,02	2,00	2,03	2,01	2,01	1,94	1,94	1,92
Al^{IV}	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01
Al^{VI}	0,02	0,02	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Al tot.	0,03	0,03	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,02	0,01
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe^{2+}	0,72	0,73	0,67	0,69	0,68	0,68	0,65	0,67	0,66	0,71	0,67	0,66	0,67	0,69	0,15	0,14	0,14
Mg	0,21	0,21	0,24	0,23	0,24	0,25	0,28	0,28	0,27	0,20	0,26	0,25	0,24	0,27	0,84	0,85	0,87
Mn	0,06	0,06	0,08	0,08	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,08	0,05	0,07	0,06	0,05
total M1	1,02	1,02	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	1,01	0,98	1,01	0,99	1,00	1,01	1,05	1,05	1,06

Table A15: Microprobe analyses of pyroxene from the Capo Calamita deposit on the basis of 6 oxygens (n = 30)

Mineral	Pyroxene												
Sample No	C 303 in garnet							C 303 in host rock					
POM*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Na_2O	0,07	0,075	0,07	0,049	0,11	0,00	0,08	0,06	0,06	0,08	0,07	0,05	0,03
K_2O	0,01	0,008	0,01	0	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01
CaO	25,96	23,72	23,64	23,56	23,36	23,39	23,46	23,31	23,53	23,49	23,58	23,54	24,06
SiO_2	45,91	49,41	49,64	49,44	49,21	49,55	49,22	49,54	49,53	49,63	49,46	49,62	49,63
Al_2O_3	0,01	0	0,00	0	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO_2	0,00	0	0,01	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00
FeO	19,44	17,9	17,79	17,98	18,11	17,96	18,34	17,95	17,71	17,94	17,66	17,51	17,65
MgO	4,44	5,05	5,07	4,88	4,69	4,98	4,64	5,13	5,24	5,05	5,33	5,30	5,19
MnO	1,98	2,48	2,57	2,7	2,71	2,59	2,78	2,50	2,42	2,49	2,46	2,52	2,38
total	97,85	98,64	98,80	98,62	98,19	98,50	98,56	98,50	98,50	98,71	98,56	98,58	98,95
6 oxygens													
Na	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	1,16	1,02	1,02	1,02	1,01	1,01	1,02	1,01	1,02	1,01	1,02	1,01	1,03
total M2	1,23	1,11	1,11	1,11	1,12	1,10	1,12	1,10	1,10	1,10	1,11	1,10	1,12
Si	1,91	1,99	1,99	1,99	2,00	2,00	1,99	2,00	1,99	2,00	1,99	2,00	1,99
Al^{IV}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al^{VI}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al tot.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe^{2+}	0,68	0,60	0,60	0,61	0,61	0,61	0,62	0,60	0,60	0,60	0,59	0,59	0,59
Mg	0,28	0,30	0,30	0,29	0,28	0,30	0,28	0,31	0,31	0,30	0,32	0,32	0,31
Mn	0,07	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08
total M1	1,02	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	0,99	0,98
norm. 4 kat.													
Na	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	1,13	1,02	1,02	1,02	1,01	1,01	1,01	1,00	1,01	1,01	1,01	1,01	1,03
total M2	1,20	1,11	1,11	1,11	1,11	1,10	1,12	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,11
Si	1,87	1,98	1,99	1,99	1,99	2,00	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99
Al^{IV}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al^{VI}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al tot.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe^{2+}	0,66	0,60	0,60	0,61	0,61	0,61	0,62	0,60	0,60	0,60	0,59	0,59	0,59
Mg	0,27	0,30	0,30	0,29	0,28	0,30	0,28	0,31	0,31	0,30	0,32	0,32	0,31
Mn	0,07	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08
total M1	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99	1,00	0,99	0,98

Table A15: Microprobe analyses of pyroxene from the Capo Calamita deposit on the basis of 6 oxygens (n = 30)

Mineral	Amphibole																	
Sample No	G 95 vein																	
POM*	1 li1	2 li1	3 li1	4 li1	5 li1	6 li1	7 li1	8 li1	9 li1	10 li1	11 li1	12 li1	13 li1	14 li1	17 li1	18 li1	19 li1	20 li1
SiO_2	48,47	48,94	48,50	49,32	48,40	48,42	48,75	46,50	47,65	48,54	49,24	48,90	49,01	45,18	47,94	48,25	48,57	49,03
TiO_2	0,03	0,00	0,01	0,08	0,02	0,02	0,07	0,00	0,00	0,05	0,00	0,02	0,01	0,00	0,07	0,02	0,00	0,02
Al_2O_3	0,33	0,07	0,05	0,10	0,05	0,03	0,08	0,05	0,03	0,04	0,09	0,10	0,04	0,11	0,20	0,10	0,12	0,08
FeO	25,37	22,97	24,16	24,30	23,47	22,87	21,48	22,50	20,99	23,21	20,29	22,21	21,29	22,16	21,83	23,06	22,72	20,70
MnO	0,39	0,47	0,48	0,38	0,55	0,57	0,42	0,54	0,64	0,52	0,56	0,47	0,50	0,49	0,63	0,36	0,37	0,39
MgO	2,02	3,55	3,27	2,91	3,22	3,19	4,62	3,65	4,88	3,35	5,23	4,33	4,70	5,05	4,48	3,65	3,79	5,09
CaO	22,57	22,87	22,05	22,91	23,21	23,38	23,12	22,52	22,97	23,15	23,48	23,60	23,50	22,41	22,15	23,26	23,22	23,04
Na_2O	0,11	0,12	0,09	0,03	0,09	0,09	0,17	0,15	0,11	0,10	0,13	0,09	0,10	0,14	0,18	0,09	0,10	0,14
K_2O	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
total	99,30	98,99	98,61	100,03	99,03	98,60	98,71	95,91	97,28	99,00	99,03	99,72	99,15	95,53	97,49	98,81	98,89	98,49
ferrous form																		
Si	7,94	7,96	7,96	7,97	7,91	7,93	7,91	7,85	7,86	7,92	7,92	7,89	7,91	7,68	7,90	7,89	7,91	7,94
Al	0,06	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02
Ti	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Mg	0,49	0,86	0,80	0,70	0,78	0,78	1,12	0,92	1,20	0,82	1,25	1,04	1,13	1,28	1,10	0,89	0,92	1,23
Fe	3,48	3,13	3,31	3,28	3,21	3,13	2,92	3,18	2,90	3,17	2,73	3,00	2,88	3,15	3,01	3,15	3,10	2,80
Mn	0,05	0,06	0,07	0,05	0,08	0,08	0,06	0,08	0,09	0,07	0,08	0,06	0,07	0,07	0,09	0,05	0,05	0,05
Ca	3,96	3,99	3,88	3,97	4,07	4,10	4,02	4,08	4,06	4,05	4,05	4,08	4,07	4,08	3,91	4,08	4,05	4,00
Na	0,03	0,04	0,03	0,01	0,03	0,03	0,05	0,05	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,05	0,06	0,03	0,03	0,04
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	16,04	16,05	16,05	16,02	16,09	16,07	16,10	16,17	16,15	16,08	16,09	16,12	16,10	16,33	16,11	16,11	16,09	16,08
ferric form																		
Si	7,88	7,90	7,89	7,91	7,85	7,87	7,85	7,79	7,80	7,86	7,86	7,82	7,85	7,62	7,83	7,83	7,85	7,87
Al	0,06	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02
Ti	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	0,49	0,85	0,79	0,70	0,78	0,77	1,11	0,91	1,19	0,81	1,24	1,03	1,12	1,27	1,09	0,88	0,91	1,22
Fe	3,07	2,72	2,90	2,87	2,80	2,73	2,51	2,77	2,49	2,76	2,32	2,59	2,47	2,74	2,60	2,74	2,69	2,40
Mn	0,05	0,06	0,07	0,05	0,08	0,08	0,06	0,08	0,09	0,07	0,08	0,06	0,07	0,07	0,09	0,05	0,05	0,05
Ca	3,93	3,95	3,84	3,94	4,03	4,07	3,99	4,04	4,03	4,02	4,02	4,05	4,03	4,05	3,88	4,04	4,02	3,96
Na	0,03	0,04	0,03	0,01	0,03	0,03	0,05	0,05	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,05	0,06	0,03	0,03	0,04
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	15,91	15,92	15,92	15,89	15,97	15,94	15,97	16,04	16,02	15,95	15,96	15,99	15,97	16,20	15,98	15,98	15,96	15,95
wt% Fe_2O_3	3,14	3,16	3,14	3,18	3,15	3,14	3,17	3,05	3,12	3,15	3,20	3,19	3,19	3,03	3,12	3,15	3,16	3,18
wt% FeO	22,55	20,12	21,34	21,44	20,64	20,05	18,63	19,76	18,18	20,37	17,41	19,34	18,42	19,44	19,02	20,23	19,88	17,84
ferrous total	99,30	98,99	98,61	100,03	99,03	98,60	98,71	95,91	97,28	99,00	99,03	99,72	99,15	95,53	97,49	98,81	98,89	98,49
ferric total	99,61	99,31	98,93	100,35	99,35	98,91	99,03	96,22	97,59	99,31	99,35	100,04	99,47	95,84	97,80	99,13	99,20	98,81
wt% H_2O	1,84	1,86	1,84	1,87	1,85	1,84	1,86	1,79	1,83	1,85	1,88	1,87	1,87	1,78	1,84	1,85	1,85	1,87
total Fe2+W	101,14	100,85	100,45	101,90	100,88	100,44	100,57	97,70	99,11	100,85	100,91	101,59	101,02	97,31	99,32	100,66	100,74	100,36
full total	101,46	101,16	100,77	102,22	101,20	100,76	100,89	98,01	99,42	101,17	101,23	101,91	101,34	97,61	99,63	100,97	101,06	100,67

Table A16: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Ginevro deposit (n = 92)

Mineral	Amphibole																	
Sample No	G 95 vein																	
POM*	21 li1	22 li1	23 li1	24 li1	25 li1	26 li1	27 li1	28 li1	29 li1	30 li1	31 li1	1 li2	2 li2	3 li2	4 li2	5 li2	6 li2	7 li2
SiO_2	45,45	48,83	47,59	47,56	48,55	47,38	47,54	48,25	47,74	47,56	47,57	48,35	48,19	48,07	48,31	48,21	48,57	48,44
TiO_2	0,04	0,02	0,05	0,04	0,01	0,12	0,07	0,00	0,06	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02
Al_2O_3	0,15	0,08	0,46	0,40	0,10	0,45	0,45	0,08	0,11	0,31	0,40	0,10	0,09	0,01	0,06	0,06	0,13	0,05
FeO	26,08	21,05	24,88	24,69	21,76	24,77	24,83	23,50	21,21	25,31	25,31	23,36	23,56	23,87	23,62	23,54	23,16	22,82
MnO	0,37	0,57	0,40	0,41	0,48	0,44	0,45	0,60	0,81	0,55	0,44	0,39	0,41	0,58	0,56	0,55	0,39	0,46
MgO	4,81	4,95	2,07	2,48	4,32	2,38	2,25	3,17	4,93	2,65	2,14	3,35	3,30	2,94	3,11	3,33	3,68	3,90
CaO	17,19	23,51	23,09	22,85	22,85	22,68	22,81	23,21	21,96	21,25	22,85	23,13	22,93	23,05	22,97	23,28	23,20	22,90
Na_2O	0,33	0,09	0,12	0,15	0,12	0,14	0,13	0,03	0,18	0,20	0,13	0,12	0,05	0,10	0,12	0,17	0,06	0,13
K_2O	0,08	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	94,49	99,10	98,65	98,58	98,20	98,37	98,57	98,84	97,01	97,88	98,85	98,80	98,52	98,63	98,76	99,14	99,23	98,72
ferrous form																		
Si	7,83	7,89	7,87	7,86	7,93	7,85	7,86	7,91	7,89	7,91	7,86	7,91	7,92	7,91	7,92	7,88	7,90	7,91
Al	0,03	0,01	0,09	0,08	0,02	0,09	0,09	0,02	0,02	0,06	0,08	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01
Ti	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	1,24	1,19	0,51	0,61	1,05	0,59	0,55	0,77	1,21	0,66	0,53	0,82	0,81	0,72	0,76	0,81	0,89	0,95
Fe	3,76	2,84	3,44	3,41	2,97	3,43	3,43	3,22	2,93	3,52	3,50	3,20	3,24	3,29	3,24	3,22	3,15	3,12
Mn	0,05	0,08	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,08	0,11	0,08	0,06	0,05	0,06	0,08	0,08	0,08	0,05	0,06
Ca	3,17	4,07	4,09	4,05	4,00	4,03	4,04	4,08	3,89	3,79	4,05	4,06	4,04	4,07	4,04	4,08	4,04	4,01
Na	0,11	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,01	0,06	0,06	0,04	0,04	0,02	0,03	0,04	0,05	0,02	0,04
K	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	16,21	16,12	16,10	16,12	16,08	16,11	16,10	16,09	16,12	16,09	16,12	16,10	16,08	16,10	16,09	16,14	16,09	16,10
ferric form																		
Si	7,77	7,83	7,81	7,80	7,87	7,79	7,80	7,85	7,82	7,85	7,80	7,85	7,85	7,85	7,86	7,82	7,84	7,85
Al	0,03	0,01	0,09	0,08	0,02	0,09	0,09	0,02	0,02	0,06	0,08	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01
Ti	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	1,23	1,18	0,51	0,61	1,04	0,58	0,55	0,77	1,20	0,65	0,52	0,81	0,80	0,72	0,75	0,81	0,89	0,94
Fe	3,34	2,44	3,03	3,00	2,56	3,02	3,02	2,81	2,52	3,11	3,09	2,79	2,83	2,88	2,83	2,81	2,74	2,71
Mn	0,05	0,08	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,08	0,11	0,08	0,06	0,05	0,06	0,08	0,08	0,08	0,05	0,06
Ca	3,15	4,04	4,06	4,01	3,97	3,99	4,01	4,04	3,86	3,76	4,01	4,02	4,00	4,03	4,00	4,05	4,01	3,98
Na	0,11	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,01	0,06	0,06	0,04	0,04	0,02	0,03	0,04	0,05	0,02	0,04
K	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	16,08	15,99	15,97	15,99	15,95	15,98	15,97	15,96	15,99	15,96	15,99	15,97	15,96	15,97	15,96	16,01	15,96	15,97
wt% Fe_2O_3	2,99	3,18	3,11	3,11	3,15	3,10	3,11	3,14	3,11	3,09	3,11	3,14	3,13	3,12	3,14	3,15	3,16	3,15
wt% FeO	23,39	18,18	22,08	21,89	18,93	21,98	22,03	20,68	18,41	22,53	22,51	20,53	20,74	21,06	20,80	20,71	20,32	19,99
ferrous total	94,49	99,10	98,65	98,58	98,20	98,37	98,57	98,84	97,01	97,88	98,85	98,80	98,52	98,63	98,76	99,14	99,23	98,72
ferric total	94,79	99,41	98,96	98,90	98,52	98,68	98,88	99,15	97,32	98,19	99,16	99,11	98,84	98,94	99,07	99,46	99,54	99,04
wt% H_2O	1,75	1,87	1,83	1,83	1,85	1,82	1,83	1,84	1,83	1,82	1,83	1,85	1,84	1,84	1,84	1,85	1,86	1,85
total Fe2+W	96,25	100,97	100,48	100,41	100,05	100,20	100,40	100,68	98,84	99,70	100,67	100,64	100,36	100,46	100,60	100,99	101,08	100,57
full total	96,55	101,28	100,79	100,72	100,37	100,51	100,71	101,00	99,15	100,01	100,99	100,96	100,68	100,78	100,92	101,31	101,40	100,89

Table A16: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Ginevro deposit (n = 92)

Mineral	Amphibole									
Sample No	G 95 vein									
POM*	8 li2	9 li2	10 li2	11 li2	12 li2	13 li2	14 li2	15 li2	16 li2	17 li2
SiO_2	48,28	48,09	47,97	48,11	48,21	48,27	48,30	48,33	48,11	49,08
TiO_2	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	0,01
Al_2O_3	0,07	0,04	0,06	0,04	0,04	0,08	0,07	0,05	0,05	0,04
FeO	22,80	23,39	23,66	23,39	23,34	22,96	23,00	23,18	23,38	24,00
MnO	0,48	0,52	0,53	0,58	0,59	0,49	0,48	0,55	0,48	0,47
MgO	3,52	3,21	2,91	3,17	3,18	3,59	3,40	3,39	3,30	2,90
CaO	23,31	22,98	22,95	22,95	23,34	23,46	23,14	23,06	22,94	22,86
Na_2O	0,10	0,05	0,14	0,05	0,12	0,12	0,09	0,04	0,10	0,11
K_2O	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	98,59	98,29	98,24	98,31	98,82	98,96	98,50	98,65	98,36	99,47
ferrous form										
Si	7,91	7,92	7,92	7,92	7,90	7,89	7,92	7,92	7,92	7,98
Al	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,86	0,79	0,72	0,78	0,78	0,87	0,83	0,83	0,81	0,70
Fe	3,12	3,22	3,27	3,22	3,20	3,14	3,15	3,18	3,22	3,26
Mn	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,07	0,07	0,08	0,07	0,06
Ca	4,09	4,06	4,06	4,05	4,10	4,11	4,07	4,05	4,04	3,98
Na	0,03	0,02	0,04	0,02	0,04	0,04	0,03	0,01	0,03	0,04
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	16,10	16,08	16,09	16,08	16,11	16,12	16,08	16,08	16,10	16,03
ferric form										
Si	7,85	7,86	7,86	7,86	7,84	7,82	7,86	7,86	7,85	7,91
Al	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	0,85	0,78	0,71	0,77	0,77	0,87	0,82	0,82	0,80	0,70
Fe	2,71	2,81	2,86	2,81	2,79	2,73	2,75	2,77	2,81	2,85
Mn	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,07	0,07	0,08	0,07	0,06
Ca	4,06	4,02	4,03	4,02	4,07	4,07	4,03	4,02	4,01	3,95
Na	0,03	0,02	0,04	0,02	0,04	0,04	0,03	0,01	0,03	0,04
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	15,97	15,95	15,97	15,95	15,98	16,00	15,95	15,95	15,97	15,91
wt% Fe_2O_3	3,14	3,12	3,12	3,12	3,14	3,15	3,14	3,14	3,13	3,16
wt% FeO	19,97	20,58	20,86	20,58	20,52	20,13	20,18	20,36	20,57	21,15
ferrous total	98,59	98,29	98,24	98,31	98,82	98,96	98,50	98,65	98,36	99,47
ferric total	98,90	98,61	98,56	98,62	99,13	99,28	98,81	98,96	98,68	99,79
wt% H_2O	1,84	1,84	1,83	1,84	1,84	1,85	1,84	1,84	1,84	1,86
total Fe2+W	100,43	100,13	100,07	100,15	100,66	100,81	100,34	100,49	100,20	101,33
full total	100,75	100,44	100,39	100,46	100,97	101,13	100,65	100,81	100,51	101,65

Mineral								
Sample No	G 95 zoned							
POM*	1 hell li1	2 hell li1	3 hell li1	4 hell li1	5 hell li1	6 hell li1	7 hell li1	8 hell li1
SiO_2	35,87	35,81	35,69	35,67	36,08	36,04	35,81	35,88
TiO_2	0,01	0,08	0,05	0,11	0,12	0,08	0,00	0,06
Al_2O_3	12,02	12,45	12,29	12,14	12,31	11,99	12,21	12,42
FeO	29,47	28,98	29,51	29,14	28,89	30,07	29,16	29,01
MnO	0,09	0,12	0,10	0,07	0,11	0,14	0,11	0,12
MgO	3,08	3,01	3,09	2,82	3,02	2,44	2,93	2,89
CaO	11,40	11,29	11,35	11,43	11,41	11,26	11,23	11,31
Na_2O	1,93	1,94	1,93	2,01	1,85	1,58	1,84	1,88
K_2O	1,80	1,81	1,75	1,72	1,64	1,73	1,78	1,76
total	95,67	95,49	95,76	95,11	95,43	95,33	95,07	95,33
ferrous form								
Si	6,26	6,24	6,22	6,25	6,28	6,31	6,27	6,26
Al	2,47	2,56	2,52	2,51	2,52	2,48	2,52	2,55
Ti	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01
Mg	0,80	0,78	0,80	0,74	0,78	0,64	0,77	0,75
Fe	4,30	4,22	4,30	4,27	4,20	4,41	4,27	4,23
Mn	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
Ca	2,13	2,11	2,12	2,15	2,13	2,11	2,11	2,11
Na	0,65	0,66	0,65	0,68	0,62	0,54	0,62	0,64
K	0,40	0,40	0,39	0,38	0,36	0,39	0,40	0,39
total	17,03	17,00	17,03	17,01	16,94	16,90	16,98	16,97
ferric form								
Si	6,21	6,19	6,17	6,20	6,23	6,26	6,22	6,21
Al	2,45	2,54	2,50	2,49	2,50	2,46	2,50	2,53
Ti	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	0,79	0,78	0,80	0,73	0,78	0,63	0,76	0,75
Fe	3,88	3,81	3,88	3,85	3,79	3,99	3,85	3,82
Mn	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
Ca	2,11	2,09	2,10	2,13	2,11	2,10	2,09	2,10
Na	0,65	0,65	0,65	0,68	0,62	0,53	0,62	0,63
K	0,40	0,40	0,39	0,38	0,36	0,38	0,39	0,39
total	16,89	16,86	16,90	16,88	16,80	16,76	16,84	16,83
wt% Fe_2O_3	2,95	2,95	2,95	2,93	2,96	2,94	2,94	2,95
wt% FeO	26,82	26,32	26,85	26,50	26,23	27,43	26,52	26,36
ferrous total	95,67	95,49	95,76	95,11	95,43	95,33	95,07	95,33
ferric total	95,96	95,78	96,06	95,40	95,72	95,63	95,37	95,62
wt% H_2O	1,73	1,73	1,73	1,72	1,74	1,73	1,73	1,73
total Fe2+W	97,40	97,22	97,50	96,83	97,16	97,06	96,80	97,06
full total	97,69	97,51	97,79	97,13	97,46	97,35	97,09	97,36

Table A16: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Ginevro deposit (n = 92)

Mineral	Amphibole																	
Sample No	G 95 zoned																	
POM*	9 hell li5 0	hell li5 1	hell li5 2	hell li5 3	hell li5 4	hell li5 5	hell li5 6	hell li5 7	hell li5 8	hell li5 9	hell li5 0	hell li5 1	hell li5 2	hell li5 3	hell li5 4	hell li5 5	hell li5 1	dkl li2
SiO_2	35,61	36,03	35,76	35,38	35,80	36,19	35,49	36,00	35,39	35,71	36,09	36,21	40,63	35,42	36,17	35,74	36,60	37,11
TiO_2	0,03	0,04	0,07	0,05	0,06	0,00	0,07	0,05	0,02	0,04	0,00	0,35	0,30	0,39	0,03	0,12	0,06	0,64
Al_2O_3	12,45	12,00	12,68	12,30	12,01	11,77	12,41	12,22	12,56	12,24	12,22	14,54	8,58	11,07	12,02	12,77	12,54	12,54
FeO	29,28	28,85	28,50	29,03	28,47	29,29	28,90	28,52	28,53	28,99	28,62	24,06	30,84	27,87	28,98	28,69	28,33	26,20
MnO	0,11	0,13	0,12	0,08	0,11	0,11	0,10	0,13	0,10	0,11	0,10	0,12	0,14	0,16	0,11	0,08	0,13	0,08
MgO	3,02	3,13	3,25	3,17	3,10	3,19	3,09	3,34	3,17	3,23	3,45	5,17	2,53	3,93	3,15	3,24	3,43	4,25
CaO	11,40	11,38	11,42	11,45	11,41	11,25	11,50	11,37	11,46	11,43	11,54	11,77	11,32	10,00	11,52	11,57	11,38	11,59
Na_2O	1,88	1,91	1,90	1,89	1,88	1,83	1,94	2,04	1,93	1,99	1,94	2,35	0,99	1,62	1,84	1,95	1,91	1,87
K_2O	1,82	1,80	1,81	1,74	1,84	1,89	1,76	1,68	1,77	1,79	1,67	1,35	1,00	1,29	1,68	1,87	1,89	1,37
total	95,60	95,27	95,51	95,09	94,68	95,52	95,26	95,35	94,93	95,53	95,63	95,92	96,33	91,76	95,50	96,03	96,27	95,64
ferrous form																		
Si	6,21	6,29	6,22	6,20	6,29	6,31	6,21	6,27	6,20	6,23	6,27	6,11	6,95	6,37	6,30	6,19	6,29	6,33
Al	2,56	2,47	2,60	2,54	2,49	2,42	2,56	2,51	2,59	2,52	2,50	2,89	1,73	2,35	2,47	2,61	2,54	2,52
Ti	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,04	0,04	0,05	0,00	0,02	0,01	0,08
Mg	0,79	0,81	0,84	0,83	0,81	0,83	0,81	0,87	0,83	0,84	0,89	1,30	0,65	1,05	0,82	0,84	0,88	1,08
Fe	4,27	4,21	4,14	4,26	4,18	4,27	4,23	4,15	4,18	4,23	4,16	3,39	4,41	4,19	4,22	4,15	4,07	3,74
Mn	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
Ca	2,13	2,13	2,13	2,15	2,15	2,10	2,16	2,12	2,15	2,14	2,15	2,13	2,07	1,93	2,15	2,15	2,10	2,12
Na	0,64	0,65	0,64	0,64	0,64	0,62	0,66	0,69	0,66	0,67	0,65	0,77	0,33	0,57	0,62	0,65	0,64	0,62
K	0,41	0,40	0,40	0,39	0,41	0,42	0,39	0,37	0,40	0,40	0,37	0,29	0,22	0,30	0,37	0,41	0,41	0,30
total	17,02	16,99	17,00	17,03	16,99	17,00	17,03	17,00	17,02	17,04	17,00	16,93	16,42	16,83	16,96	17,03	16,96	16,79
ferric form																		
Si	6,16	6,24	6,17	6,15	6,24	6,26	6,16	6,22	6,15	6,18	6,21	6,06	6,90	6,32	6,25	6,14	6,24	6,28
Al	2,54	2,45	2,58	2,52	2,47	2,40	2,54	2,49	2,57	2,50	2,48	2,87	1,72	2,33	2,45	2,59	2,52	2,50
Ti	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,04	0,04	0,05	0,00	0,02	0,01	0,08
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	0,78	0,81	0,84	0,82	0,81	0,82	0,80	0,86	0,82	0,83	0,89	1,29	0,64	1,05	0,81	0,83	0,87	1,07
Fe	3,85	3,80	3,73	3,84	3,76	3,86	3,81	3,74	3,76	3,81	3,74	2,98	3,99	3,78	3,80	3,74	3,66	3,32
Mn	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
Ca	2,11	2,11	2,11	2,13	2,13	2,09	2,14	2,10	2,13	2,12	2,13	2,11	2,06	1,91	2,13	2,13	2,08	2,10
Na	0,63	0,64	0,64	0,64	0,64	0,61	0,65	0,68	0,65	0,67	0,65	0,76	0,33	0,56	0,62	0,65	0,63	0,61
K	0,40	0,40	0,40	0,39	0,41	0,42	0,39	0,37	0,39	0,40	0,37	0,29	0,22	0,29	0,37	0,41	0,41	0,30
total	16,89	16,86	16,86	16,90	16,85	16,86	16,89	16,87	16,89	16,91	16,86	16,80	16,29	16,70	16,83	16,89	16,82	16,66
wt% Fe_2O_3	2,95	2,95	2,96	2,93	2,93	2,95	2,94	2,95	2,94	2,95	2,96	3,05	3,01	2,86	2,95	2,97	2,99	3,02
wt% FeO	26,63	26,20	25,84	26,39	25,83	26,64	26,25	25,86	25,89	26,34	25,95	21,31	28,13	25,30	26,32	26,02	25,64	23,49
ferrous total	95,60	95,27	95,51	95,09	94,68	95,52	95,26	95,35	94,93	95,53	95,63	95,92	96,33	91,76	95,50	96,03	96,27	95,64
ferric total	95,89	95,57	95,80	95,38	94,97	95,81	95,55	95,64	95,22	95,83	95,92	96,23	96,63	92,04	95,80	96,33	96,57	95,94
wt% H_2O	1,73	1,73	1,74	1,72	1,72	1,73	1,73	1,74	1,72	1,73	1,74	1,79	1,77	1,68	1,74	1,75	1,76	1,77
total Fe2+W	97,33	97,00	97,25	96,81	96,40	97,25	96,98	97,08	96,65	97,26	97,37	97,72	98,10	93,44	97,24	97,78	98,03	97,41
full total	97,62	97,30	97,54	97,10	96,69	97,54	97,28	97,38	96,95	97,56	97,66	98,02	98,40	93,72	97,54	98,08	98,33	97,72

Table A16: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Ginevro deposit (n = 92)

Mineral	Amphibole																	
Sample No	G 95 zoned																	
POM*	2 dkl li2	3 dkl li2	4 dkl li2	5 dkl li2	6 dkl li2	1 dkl li3	2 dkl li3	3 dkl li3	4 dkl li3	5 dkl li3	6 dkl li3	7 dkl li3	8 dkl li3	9 dkl li3	1 dkl li4	2 dkl li4	3 dkl li4	4 dkl li4
SiO_2	36,89	36,27	35,51	35,97	35,98	47,96	35,99	36,50	35,84	36,10	36,41	35,42	35,26	35,61	36,13	35,96	36,00	36,33
TiO_2	0,60	0,98	1,17	0,84	0,64	0,00	0,05	0,03	0,04	0,71	0,73	0,79	1,07	0,93	1,01	0,91	0,93	0,81
Al_2O_3	13,38	13,64	14,07	14,18	14,32	3,91	11,94	11,50	12,35	14,18	14,10	14,04	14,25	14,09	13,92	14,44	14,48	14,45
FeO	24,21	24,25	23,95	25,06	24,87	25,74	29,21	29,30	28,76	24,68	24,72	25,38	24,82	24,62	24,58	24,25	23,83	23,77
MnO	0,10	0,10	0,09	0,08	0,10	0,16	0,12	0,07	0,11	0,10	0,11	0,11	0,08	0,09	0,10	0,11	0,07	0,09
MgO	5,70	5,24	5,13	4,81	4,84	8,00	3,03	2,99	3,47	4,83	4,93	4,80	4,63	4,81	5,46	5,36	5,36	5,35
CaO	11,65	11,72	11,59	11,64	11,74	10,95	11,39	11,43	11,46	11,67	11,76	11,64	11,65	11,66	11,72	11,79	11,67	11,75
Na_2O	2,13	2,01	1,91	2,01	1,97	0,86	1,89	1,79	1,88	2,10	2,11	2,00	1,96	1,99	1,98	2,23	2,14	2,13
K_2O	1,52	1,67	1,65	1,55	1,44	0,27	1,84	1,87	1,83	1,35	1,36	1,62	1,65	1,67	1,55	1,39	1,34	1,34
total	96,18	95,88	95,07	96,14	95,90	97,85	95,47	95,48	95,74	95,72	96,23	95,80	95,38	95,47	96,44	96,44	95,82	96,02
ferrous form																		
Si	6,21	6,14	6,06	6,08	6,09	7,72	6,29	6,37	6,23	6,12	6,13	6,04	6,02	6,07	6,08	6,04	6,07	6,10
Al	2,65	2,72	2,83	2,83	2,86	0,74	2,46	2,36	2,53	2,83	2,80	2,82	2,87	2,83	2,76	2,86	2,88	2,86
Ti	0,08	0,13	0,15	0,11	0,08	0,00	0,01	0,00	0,00	0,09	0,09	0,10	0,14	0,12	0,13	0,11	0,12	0,10
Mg	1,43	1,32	1,30	1,21	1,22	1,92	0,79	0,78	0,90	1,22	1,24	1,22	1,18	1,22	1,37	1,34	1,35	1,34
Fe	3,41	3,43	3,42	3,55	3,52	3,46	4,27	4,27	4,18	3,50	3,48	3,62	3,55	3,51	3,46	3,41	3,36	3,34
Mn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Ca	2,10	2,12	2,12	2,11	2,13	1,89	2,13	2,14	2,13	2,12	2,12	2,13	2,13	2,13	2,11	2,12	2,11	2,12
Na	0,69	0,66	0,63	0,66	0,65	0,27	0,64	0,61	0,63	0,69	0,69	0,66	0,65	0,66	0,65	0,73	0,70	0,69
K	0,33	0,36	0,36	0,33	0,31	0,06	0,41	0,42	0,41	0,29	0,29	0,35	0,36	0,36	0,33	0,30	0,29	0,29
total	16,90	16,89	16,88	16,89	16,88	16,07	17,00	16,96	17,02	16,87	16,86	16,96	16,91	16,91	16,90	16,93	16,87	16,85
ferric form																		
Si	6,16	6,09	6,01	6,04	6,04	7,66	6,23	6,32	6,18	6,07	6,08	5,99	5,98	6,02	6,03	5,99	6,02	6,05
Al	2,63	2,70	2,81	2,80	2,83	0,74	2,44	2,35	2,51	2,81	2,78	2,80	2,85	2,81	2,74	2,84	2,85	2,84
Ti	0,07	0,12	0,15	0,11	0,08	0,00	0,01	0,00	0,00	0,09	0,09	0,10	0,14	0,12	0,13	0,11	0,12	0,10
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	1,42	1,31	1,29	1,20	1,21	1,90	0,78	0,77	0,89	1,21	1,23	1,21	1,17	1,21	1,36	1,33	1,34	1,33
Fe	2,99	3,02	3,00	3,13	3,11	3,05	3,85	3,86	3,76	3,08	3,07	3,21	3,13	3,10	3,05	3,00	2,95	2,93
Mn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Ca	2,08	2,11	2,10	2,09	2,11	1,87	2,11	2,12	2,12	2,10	2,11	2,11	2,12	2,11	2,10	2,11	2,09	2,10
Na	0,69	0,65	0,63	0,65	0,64	0,26	0,63	0,60	0,63	0,68	0,68	0,66	0,64	0,65	0,64	0,72	0,69	0,69
K	0,32	0,36	0,36	0,33	0,31	0,06	0,41	0,41	0,40	0,29	0,29	0,35	0,36	0,36	0,33	0,30	0,29	0,28
total	16,77	16,75	16,74	16,76	16,74	15,94	16,87	16,82	16,89	16,73	16,73	16,82	16,77	16,77	16,77	16,79	16,74	16,72
wt% Fe_2O_3	3,06	3,04	3,02	3,04	3,04	3,20	2,95	2,95	2,96	3,04	3,05	3,02	3,01	3,02	3,06	3,06	3,05	3,06
wt% FeO	21,46	21,51	21,24	22,32	22,14	22,86	26,56	26,65	26,10	21,95	21,97	22,67	22,11	21,90	21,83	21,49	21,08	21,01
ferrous total	96,18	95,88	95,07	96,14	95,90	97,85	95,47	95,48	95,74	95,72	96,23	95,80	95,38	95,47	96,44	96,44	95,82	96,02
ferric total	96,49	96,18	95,37	96,44	96,20	98,17	95,76	95,77	96,03	96,02	96,53	96,10	95,68	95,78	96,75	96,74	96,12	96,32
wt% H_2O	1,80	1,79	1,77	1,79	1,79	1,88	1,73	1,73	1,74	1,78	1,79	1,77	1,77	1,77	1,80	1,80	1,79	1,80
total Fe2+W	97,98	97,67	96,84	97,92	97,69	99,73	97,20	97,21	97,47	97,50	98,02	97,57	97,14	97,25	98,24	98,24	97,61	97,81
full total	98,28	97,97	97,14	98,23	97,99	100,05	97,49	97,50	97,77	97,81	98,33	97,87	97,45	97,55	98,54	98,54	97,92	98,12

Table A16: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Ginevro deposit (n = 92)

Mineral	Amphibole																	Amphibole
Sample No	G 95 zoned		G 282															G 282
POM*	5 dkl li4	6 dkl li4	1 li1	2 li1	3 li1	4 li1	5 li1	6 li1	7 li1	8 li1	9 li1	10 li1	11 li1	12 li1	13 li1	14 li1	15 li1	16 li1
SiO_2	35,29	35,57	36,04	35,53	35,64	35,65	35,08	35,18	34,78	34,46	34,58	34,83	34,99	35,10	35,02	35,23	35,60	36,34
TiO_2	1,35	0,89	0,40	0,48	0,56	0,57	0,59	0,45	0,55	0,59	0,49	0,49	0,47	0,56	0,69	0,65	0,58	0,59
Al_2O_3	14,15	14,51	11,85	11,98	11,77	11,78	11,96	12,12	12,09	11,83	12,01	11,96	11,97	12,11	12,22	12,07	11,96	12,18
FeO	25,45	24,79	29,40	29,58	29,27	29,22	29,06	29,38	29,68	29,12	29,73	29,93	29,76	29,47	29,58	29,69	29,21	29,44
MnO	0,12	0,10	0,23	0,28	0,23	0,24	0,15	0,24	0,22	0,17	0,24	0,21	0,21	0,21	0,23	0,26	0,25	0,23
MgO	4,66	5,00	1,53	1,45	1,41	1,41	1,46	1,43	1,36	1,31	1,38	1,44	1,43	1,43	1,38	1,39	1,45	1,46
CaO	11,54	11,64	11,19	11,15	11,15	11,29	11,24	11,21	11,20	11,21	11,17	11,16	11,31	11,30	11,28	11,24	11,25	11,07
Na_2O	1,92	2,13	1,74	1,74	1,75	1,72	1,77	1,79	1,70	1,69	1,80	1,70	1,69	1,65	1,63	1,58	1,61	1,57
K_2O	1,63	1,46	1,68	1,74	1,85	1,82	1,82	1,84	2,04	2,05	2,04	2,05	2,02	1,97	1,95	1,98	1,95	1,96
total	96,11	96,08	94,06	93,93	93,62	93,71	93,13	93,64	93,62	92,43	93,43	93,77	93,85	93,79	93,98	94,09	93,86	94,84
ferrous form																		
Si	6,00	6,02	6,39	6,32	6,36	6,35	6,30	6,29	6,24	6,26	6,23	6,25	6,26	6,27	6,25	6,28	6,33	6,38
Al	2,83	2,89	2,47	2,51	2,47	2,47	2,53	2,55	2,56	2,53	2,55	2,53	2,53	2,55	2,57	2,53	2,51	2,52
Ti	0,17	0,11	0,05	0,06	0,07	0,08	0,08	0,06	0,07	0,08	0,07	0,07	0,06	0,07	0,09	0,09	0,08	0,08
Mg	1,18	1,26	0,40	0,39	0,37	0,38	0,39	0,38	0,36	0,36	0,37	0,38	0,38	0,38	0,37	0,37	0,38	0,38
Fe	3,62	3,51	4,36	4,40	4,37	4,36	4,36	4,39	4,45	4,42	4,48	4,49	4,45	4,40	4,41	4,42	4,35	4,32
Mn	0,02	0,01	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03
Ca	2,10	2,11	2,12	2,13	2,13	2,16	2,16	2,15	2,15	2,18	2,16	2,14	2,17	2,16	2,16	2,15	2,14	2,08
Na	0,63	0,70	0,60	0,60	0,61	0,59	0,62	0,62	0,59	0,60	0,63	0,59	0,59	0,57	0,56	0,55	0,56	0,53
K	0,35	0,32	0,38	0,40	0,42	0,41	0,42	0,42	0,47	0,48	0,47	0,47	0,46	0,45	0,44	0,45	0,44	0,44
total	16,91	16,93	16,81	16,85	16,84	16,84	16,88	16,90	16,94	16,93	16,98	16,95	16,94	16,89	16,88	16,87	16,83	16,77
ferric form																		
Si	5,95	5,97	6,34	6,27	6,31	6,30	6,25	6,24	6,19	6,21	6,18	6,20	6,21	6,22	6,20	6,23	6,28	6,33
Al	2,81	2,87	2,46	2,49	2,46	2,45	2,51	2,53	2,54	2,51	2,53	2,51	2,50	2,53	2,55	2,51	2,49	2,50
Ti	0,17	0,11	0,05	0,06	0,07	0,08	0,08	0,06	0,07	0,08	0,07	0,07	0,06	0,07	0,09	0,09	0,08	0,08
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	1,17	1,25	0,40	0,38	0,37	0,37	0,39	0,38	0,36	0,35	0,37	0,38	0,38	0,38	0,36	0,37	0,38	0,38
Fe	3,20	3,10	3,94	3,98	3,95	3,94	3,94	3,97	4,03	4,00	4,06	4,07	4,04	3,98	3,99	4,00	3,93	3,90
Mn	0,02	0,01	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03
Ca	2,08	2,09	2,11	2,11	2,11	2,14	2,14	2,13	2,14	2,16	2,14	2,13	2,15	2,15	2,14	2,13	2,13	2,07
Na	0,63	0,69	0,59	0,60	0,60	0,59	0,61	0,62	0,59	0,59	0,62	0,59	0,58	0,57	0,56	0,54	0,55	0,53
K	0,35	0,31	0,38	0,39	0,42	0,41	0,41	0,42	0,46	0,47	0,46	0,47	0,46	0,45	0,44	0,45	0,44	0,44
total	16,77	16,79	16,68	16,72	16,71	16,70	16,74	16,76	16,80	16,79	16,84	16,82	16,80	16,76	16,75	16,73	16,70	16,64
wt% Fe_2O_3	3,03	3,04	2,90	2,89	2,88	2,89	2,87	2,88	2,87	2,83	2,86	2,87	2,87	2,88	2,88	2,89	2,89	2,93
wt% FeO	22,73	22,05	26,79	26,98	26,68	26,62	26,48	26,79	27,10	26,57	27,16	27,35	27,17	26,88	26,98	27,09	26,61	26,80
ferrous total	96,11	96,08	94,06	93,93	93,62	93,71	93,13	93,64	93,62	92,43	93,43	93,77	93,85	93,79	93,98	94,09	93,86	94,84
ferric total	96,41	96,39	94,35	94,22	93,91	93,99	93,42	93,93	93,91	92,72	93,72	94,05	94,13	94,08	94,27	94,38	94,15	95,13
wt% H_2O	1,78	1,79	1,71	1,70	1,69	1,70	1,68	1,69	1,68	1,66	1,68	1,69	1,69	1,69	1,69	1,70	1,70	1,72
total Fe2+W	97,89	97,87	95,76	95,63	95,32	95,40	94,81	95,33	95,31	94,10	95,11	95,45	95,54	95,49	95,67	95,79	95,56	96,56
full total	98,19	98,17	96,05	95,92	95,61	95,69	95,10	95,62	95,59	94,38	95,40	95,74	95,82	95,77	95,96	96,08	95,85	96,86

Table A16: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Ginevro deposit (n = 92)

Mineral														
Sample No														
POM*	17 li1	1 dkl li2	2 dkl li2	3 dkl li2	4 dkl li2	5 dkl li2	6 dkl li2	1 dkl li3	2 dkl li3	3 dkl li3	4 dkl li3	5 dkl li3	6 dkl li3	7 dkl li3
SiO_2	37,07	42,99	43,14	48,90	46,18	43,79	45,34	43,44	43,42	43,76	43,12	42,62	41,61	42,72
TiO_2	0,45	0,24	0,11	0,17	0,17	0,05	0,08	0,10	0,06	0,04	0,07	0,03	0,08	0,20
Al_2O_3	11,58	7,71	7,31	2,90	5,23	6,92	5,03	7,25	7,24	6,90	7,32	7,68	8,15	7,28
FeO	30,22	27,05	27,88	23,70	24,00	25,76	25,67	25,88	26,19	25,92	26,31	25,99	26,42	26,33
MnO	0,22	0,25	0,22	0,24	0,17	0,17	0,27	0,24	0,19	0,25	0,20	0,20	0,23	0,24
MgO	1,40	4,52	3,88	7,55	6,62	5,25	5,91	5,08	5,00	5,16	4,84	4,77	4,72	4,73
CaO	11,20	11,55	11,61	11,95	11,78	11,81	11,71	11,65	11,76	11,58	11,62	11,71	11,13	11,71
Na_2O	1,63	0,92	0,85	0,35	0,64	0,97	0,67	0,88	1,00	0,86	0,95	1,00	1,01	0,77
K_2O	1,82	0,74	0,64	0,19	0,44	0,60	0,44	0,77	0,67	0,54	0,62	0,70	0,82	0,97
total	95,63	95,97	95,68	95,96	95,23	95,33	95,12	95,28	95,52	95,06	95,05	94,76	94,18	94,95
ferrous form														
Si	6,46	7,20	7,27	7,94	7,62	7,33	7,57	7,29	7,28	7,34	7,27	7,21	7,11	7,23
Al	2,38	1,52	1,45	0,56	1,02	1,37	0,99	1,43	1,43	1,36	1,45	1,53	1,64	1,45
Ti	0,06	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02
Mg	0,36	1,13	0,98	1,83	1,63	1,31	1,47	1,27	1,25	1,29	1,22	1,20	1,20	1,19
Fe	4,41	3,79	3,93	3,22	3,31	3,61	3,59	3,63	3,67	3,64	3,71	3,68	3,77	3,73
Mn	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03
Ca	2,09	2,07	2,10	2,08	2,08	2,12	2,10	2,09	2,11	2,08	2,10	2,12	2,04	2,12
Na	0,55	0,30	0,28	0,11	0,20	0,31	0,22	0,28	0,32	0,28	0,31	0,33	0,34	0,25
K	0,40	0,16	0,14	0,04	0,09	0,13	0,09	0,16	0,14	0,12	0,13	0,15	0,18	0,21
total	16,76	16,24	16,19	15,83	16,00	16,20	16,08	16,21	16,24	16,16	16,22	16,26	16,32	16,25
ferric form														
Si	6,41	7,14	7,21	7,88	7,56	7,27	7,51	7,23	7,22	7,29	7,21	7,15	7,05	7,17
Al	2,36	1,51	1,44	0,55	1,01	1,35	0,98	1,42	1,42	1,35	1,44	1,52	1,63	1,44
Ti	0,06	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	0,36	1,12	0,97	1,81	1,62	1,30	1,46	1,26	1,24	1,28	1,21	1,19	1,19	1,18
Fe	3,99	3,38	3,52	2,81	2,90	3,19	3,17	3,22	3,26	3,22	3,29	3,26	3,36	3,31
Mn	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03
Ca	2,08	2,06	2,08	2,06	2,07	2,10	2,08	2,08	2,09	2,07	2,08	2,10	2,02	2,11
Na	0,55	0,30	0,27	0,11	0,20	0,31	0,21	0,28	0,32	0,28	0,31	0,33	0,33	0,25
K	0,40	0,16	0,14	0,04	0,09	0,13	0,09	0,16	0,14	0,12	0,13	0,15	0,18	0,21
total	16,63	16,11	16,06	15,71	15,87	16,07	15,95	16,08	16,11	16,03	16,09	16,13	16,19	16,12
wt% Fe_2O_3	2,95	3,07	3,05	3,17	3,12	3,07	3,08	3,07	3,07	3,07	3,05	3,04	3,01	3,04
wt% FeO	27,57	24,29	25,13	20,85	21,19	22,99	22,90	23,12	23,43	23,16	23,56	23,25	23,71	23,60
ferrous total	95,63	95,97	95,68	95,96	95,23	95,33	95,12	95,28	95,52	95,06	95,05	94,76	94,18	94,95
ferric total	95,93	96,27	95,98	96,27	95,54	95,64	95,43	95,59	95,82	95,37	95,35	95,06	94,48	95,25
wt% H_2O	1,73	1,80	1,79	1,86	1,83	1,81	1,81	1,80	1,80	1,80	1,79	1,79	1,77	1,79
total Fe2+W	97,37	97,77	97,47	97,82	97,06	97,14	96,93	97,08	97,32	96,86	96,84	96,55	95,95	96,73
full total	97,66	98,08	97,78	98,13	97,38	97,44	97,23	97,39	97,63	97,17	97,14	96,85	96,25	97,04

Table A16: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Ginevro deposit (n = 92)

Mineral	Amphibole															
Sample No	S 249 light															
POM*	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85
SiO_2	37,17	36,98	36,65	36,85	37,05	37,09	36,87	36,95	37,05	37,19	37,05	37,98	37,62	37,51	37,67	37,08
TiO_2	0,24	0,29	0,30	0,32	0,27	0,26	0,21	0,26	0,24	0,27	0,14	0,14	0,21	0,19	0,12	0,15
Al_2O_3	11,36	11,63	11,83	11,89	11,36	11,25	11,03	11,12	11,19	11,22	11,34	11,33	11,38	11,23	10,70	11,49
FeO	32,35	32,07	31,65	31,34	32,45	32,28	32,20	32,45	32,44	32,35	32,37	32,05	32,57	32,34	31,91	32,12
MnO	0,14	0,13	0,15	0,14	0,11	0,14	0,14	0,11	0,12	0,13	0,11	0,12	0,11	0,10	0,12	0,11
MgO	0,84	0,88	0,98	1,12	0,85	0,90	0,86	0,84	0,94	0,89	0,90	0,89	0,83	1,07	1,71	1,02
CaO	11,27	11,29	11,20	11,12	11,15	11,04	11,12	11,00	11,22	11,21	11,18	11,02	11,30	11,42	11,27	11,46
Na_2O	1,77	1,46	1,52	1,70	1,64	1,64	1,62	1,70	1,68	1,62	1,77	1,75	1,72	1,72	1,68	1,81
K_2O	1,93	2,32	2,32	2,28	2,15	2,13	2,11	2,14	1,88	2,10	1,92	1,87	1,95	1,95	2,21	1,91
total	97,09	97,08	96,60	96,76	97,03	96,72	96,16	96,58	96,76	96,98	96,78	97,14	97,69	97,54	97,39	97,15
ferrous form																
Si	6,18	6,15	6,12	6,13	6,18	6,20	6,20	6,19	6,19	6,20	6,18	6,28	6,21	6,20	6,24	6,16
Al	2,23	2,28	2,33	2,33	2,23	2,21	2,19	2,20	2,20	2,20	2,23	2,21	2,22	2,19	2,09	2,25
Ti	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02
Mg	0,21	0,22	0,24	0,28	0,21	0,22	0,22	0,21	0,23	0,22	0,22	0,22	0,20	0,26	0,42	0,25
Fe	4,50	4,46	4,42	4,36	4,52	4,51	4,53	4,55	4,53	4,51	4,52	4,43	4,50	4,47	4,42	4,46
Mn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02
Ca	2,01	2,01	2,00	1,98	1,99	1,98	2,00	1,98	2,01	2,00	2,00	1,95	2,00	2,02	2,00	2,04
Na	0,57	0,47	0,49	0,55	0,53	0,53	0,53	0,55	0,54	0,52	0,57	0,56	0,55	0,55	0,54	0,58
K	0,41	0,49	0,49	0,48	0,46	0,45	0,45	0,46	0,40	0,45	0,41	0,39	0,41	0,41	0,47	0,40
total	16,16	16,15	16,17	16,18	16,17	16,16	16,17	16,18	16,15	16,15	16,17	16,08	16,13	16,16	16,21	16,19
ferric form																
Si	5,87	5,85	5,82	5,83	5,81	5,79	5,85	5,77	5,76	5,78	5,85	5,87	5,80	5,77	5,78	5,73
Al	2,11	2,17	2,22	2,22	2,10	2,07	2,06	2,05	2,05	2,06	2,11	2,06	2,07	2,04	1,94	2,09
Ti	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
Fe3	2,37	2,24	2,24	2,30	2,69	3,05	2,60	3,15	3,17	3,08	2,51	3,00	3,05	3,22	3,35	3,22
Mg	0,20	0,21	0,23	0,26	0,20	0,21	0,20	0,19	0,22	0,21	0,21	0,20	0,19	0,25	0,39	0,24
Fe	1,90	2,01	1,96	1,84	1,56	1,16	1,68	1,09	1,05	1,13	1,76	1,14	1,15	0,94	0,75	0,93
Mn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
Ca	1,91	1,91	1,91	1,88	1,87	1,84	1,89	1,84	1,87	1,87	1,89	1,82	1,87	1,88	1,85	1,90
Na	0,54	0,45	0,47	0,52	0,50	0,50	0,50	0,51	0,51	0,49	0,54	0,52	0,51	0,51	0,50	0,54
K	0,39	0,47	0,47	0,46	0,43	0,42	0,43	0,43	0,37	0,42	0,39	0,37	0,38	0,38	0,43	0,38
total	15,33	15,37	15,38	15,37	15,22	15,09	15,25	15,07	15,04	15,07	15,29	15,03	15,06	15,03	15,03	15,06
wt% Fe_2O_3	19,95	18,76	18,76	19,32	22,82	25,99	21,75	26,82	27,07	26,32	21,16	25,79	26,30	27,82	28,97	27,66
wt% FeO	14,40	15,19	14,77	13,95	11,91	8,90	12,63	8,32	8,08	8,66	13,33	8,85	8,90	7,31	5,84	7,23
ferrous total	97,09	97,08	96,60	96,76	97,03	96,72	96,16	96,58	96,76	96,98	96,78	97,14	97,69	97,54	97,39	97,15
ferric total	99,09	98,96	98,48	98,69	99,31	99,32	98,34	99,27	99,47	99,62	98,90	99,73	100,32	100,32	100,29	99,92
wt% H2O	1,90	1,89	1,89	1,90	1,91	1,92	1,89	1,92	1,93	1,93	1,90	1,94	1,94	1,95	1,95	1,94
Total Fe2+W	98,99	98,97	98,49	98,65	98,94	98,64	98,05	98,50	98,69	98,91	98,68	99,08	99,63	99,48	99,34	99,09
Full Total	100,99	100,85	100,37	100,59	101,22	101,25	100,23	101,19	101,40	101,55	100,80	101,67	102,27	102,27	102,24	101,86

Table A17: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Sassi Neri deposit (n = 151)

Mineral	Amphibole														
Sample No	S 249 light														
POM*	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
SiO_2	37,27	37,43	37,19	37,55	37,45	37,13	37,37	36,91	36,78	36,82	36,71	37,94	37,85	38,01	37,84
TiO_2	0,11	0,15	0,17	0,22	0,16	0,23	0,23	0,13	0,17	0,12	0,13	0,13	0,14	0,07	0,11
Al_2O_3	11,51	11,27	11,19	10,94	11,09	11,19	11,17	11,22	11,38	11,44	11,48	10,41	10,26	10,28	10,34
FeO	31,86	32,30	32,45	32,46	32,55	32,66	32,49	32,35	32,32	32,36	32,66	33,03	32,78	32,95	33,11
MnO	0,10	0,15	0,08	0,16	0,14	0,12	0,10	0,10	0,09	0,10	0,11	0,16	0,16	0,11	0,13
MgO	1,09	0,92	0,86	0,84	0,86	0,83	0,84	0,78	0,88	0,74	0,76	0,81	0,80	0,85	0,84
CaO	11,24	11,40	11,25	11,25	11,14	11,40	11,34	11,36	11,25	11,19	11,31	11,31	11,23	11,41	11,20
Na_2O	1,70	1,59	1,72	1,65	1,65	1,72	1,75	1,65	1,64	1,68	1,70	1,75	1,67	1,61	1,67
K_2O	1,91	1,91	1,96	2,05	2,02	2,00	1,99	2,16	2,19	2,18	2,21	2,09	2,14	2,14	2,11
total	96,78	97,12	96,87	97,11	97,08	97,28	97,29	96,66	96,70	96,62	97,07	97,64	97,03	97,43	97,34
ferrous form															
Si	6,20	6,22	6,20	6,25	6,23	6,18	6,21	6,18	6,16	6,17	6,14	6,30	6,32	6,32	6,30
Al	2,26	2,21	2,20	2,15	2,18	2,19	2,19	2,22	2,25	2,26	2,26	2,04	2,02	2,01	2,03
Ti	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
Mg	0,27	0,23	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,19	0,22	0,18	0,19	0,20	0,20	0,21	0,21
Fe	4,43	4,49	4,53	4,52	4,53	4,55	4,51	4,53	4,52	4,53	4,56	4,58	4,58	4,58	4,61
Mn	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ca	2,00	2,03	2,01	2,01	1,99	2,03	2,02	2,04	2,02	2,01	2,03	2,01	2,01	2,03	2,00
Na	0,55	0,51	0,56	0,53	0,53	0,56	0,56	0,54	0,53	0,55	0,55	0,56	0,54	0,52	0,54
K	0,41	0,40	0,42	0,44	0,43	0,42	0,42	0,46	0,47	0,47	0,47	0,44	0,46	0,45	0,45
total	16,14	16,12	16,16	16,14	16,14	16,18	16,16	16,19	16,20	16,19	16,23	16,17	16,15	16,15	16,17
ferric form															
Si	5,77	5,89	5,77	5,82	5,94	5,79	5,78	5,74	5,71	5,73	5,68	5,85	5,87	5,94	5,86
Al	2,10	2,09	2,05	2,00	2,07	2,06	2,03	2,06	2,08	2,10	2,09	1,89	1,88	1,89	1,89
Ti	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
Fe3	3,17	2,43	3,23	3,15	2,14	2,90	3,20	3,29	3,31	3,28	3,39	3,27	3,24	2,75	3,25
Mg	0,25	0,22	0,20	0,19	0,20	0,19	0,19	0,18	0,20	0,17	0,17	0,19	0,18	0,20	0,19
Fe	0,95	1,82	0,98	1,06	2,18	1,36	1,00	0,92	0,89	0,93	0,84	0,99	1,01	1,56	1,04
Mn	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
Ca	1,86	1,92	1,87	1,87	1,89	1,90	1,88	1,89	1,87	1,87	1,88	1,87	1,87	1,91	1,86
Na	0,51	0,48	0,52	0,50	0,51	0,52	0,52	0,50	0,49	0,51	0,51	0,52	0,50	0,49	0,50
K	0,38	0,38	0,39	0,41	0,41	0,40	0,39	0,43	0,43	0,43	0,44	0,41	0,42	0,43	0,42
total	15,02	15,27	15,03	15,03	15,39	15,16	15,04	15,04	15,03	15,04	15,03	15,02	15,02	15,19	15,02
wt% Fe_2O_3	27,24	20,54	27,65	27,02	17,95	24,72	27,52	28,07	28,35	27,99	29,10	28,15	27,74	23,34	27,89
wt% FeO	7,35	13,82	7,57	8,15	16,40	10,41	7,73	7,09	6,81	7,18	6,48	7,70	7,82	11,94	8,01
ferrous total	96,78	97,12	96,87	97,11	97,08	97,28	97,29	96,66	96,70	96,62	97,07	97,64	97,03	97,43	97,34
ferric total	99,51	99,17	99,64	99,82	98,87	99,75	100,05	99,47	99,54	99,43	99,98	100,46	99,80	99,77	100,14
wt% H2O	1,94	1,91	1,93	1,93	1,89	1,92	1,94	1,93	1,93	1,93	1,94	1,94	1,93	1,92	1,94
Total Fe2+W	98,72	99,02	98,80	99,04	98,97	99,20	99,23	98,59	98,63	98,55	99,01	99,58	98,96	99,35	99,28
Full Total	101,45	101,08	101,57	101,75	100,76	101,68	101,99	101,40	101,47	101,36	101,92	102,40	101,74	101,69	102,07

Table A17: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Sassi Neri deposit (n = 151)

Mineral	Amphibole																	
Sample No	S 6 light								S 6 light									
POM*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO_2	37,51	36,96	36,83	45,20	50,83	48,52	51,84	37,49	37,42	36,91	49,06	37,46	37,58	37,46	38,27	40,10	37,69	36,76
TiO_2	0,20	0,19	0,17	0,07	0,01	0,06	0,06	0,11	0,16	0,30	0,04	0,21	0,27	0,10	0,11	0,09	0,16	0,28
Al_2O_3	11,54	11,96	12,27	6,02	1,01	1,88	0,89	11,21	11,55	12,44	2,90	12,43	11,42	11,94	12,19	10,56	12,19	12,95
FeO	27,99	29,36	29,13	24,70	22,79	21,67	21,21	29,78	29,13	28,60	20,27	26,58	29,63	27,89	29,21	27,00	28,31	28,78
MnO	0,06	0,10	0,06	0,06	0,16	0,11	0,06	0,06	0,09	0,08	0,10	0,07	0,08	0,05	0,13	0,11	0,08	0,10
MgO	3,40	2,57	2,65	7,39	10,18	10,14	11,12	2,75	2,77	3,01	10,37	4,45	2,34	3,39	2,83	4,70	3,17	2,56
CaO	11,46	11,42	11,40	11,45	11,25	11,15	11,74	11,34	11,33	11,39	12,01	11,49	11,35	11,39	11,46	11,51	11,28	11,38
Na_2O	1,70	1,57	1,55	1,00	0,28	0,34	0,16	1,63	1,57	1,72	0,47	1,70	1,72	1,50	1,63	1,43	1,51	1,78
K_2O	1,84	2,12	2,22	0,85	0,13	0,15	0,12	2,12	1,94	1,86	0,27	2,09	1,81	2,14	1,92	1,40	1,67	1,78
total	95,70	96,25	96,28	96,74	96,64	94,02	97,20	96,49	95,96	96,31	95,48	96,48	96,20	95,86	97,75	96,90	96,06	96,37
ferrous form																		
Si	6,46	6,38	6,35	7,40	8,12	7,97	8,16	6,47	6,46	6,34	7,89	6,36	6,49	6,44	6,46	6,72	6,45	6,31
Al	2,34	2,44	2,49	1,16	0,19	0,36	0,17	2,28	2,35	2,52	0,55	2,49	2,32	2,42	2,43	2,08	2,46	2,62
Ti	0,03	0,02	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04	0,00	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04
Mg	0,87	0,66	0,68	1,80	2,42	2,48	2,61	0,71	0,71	0,77	2,49	1,13	0,60	0,87	0,71	1,17	0,81	0,65
Fe	4,03	4,24	4,20	3,38	3,04	2,98	2,79	4,30	4,21	4,11	2,73	3,77	4,28	4,01	4,13	3,78	4,05	4,13
Mn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
Ca	2,11	2,11	2,11	2,01	1,93	1,96	1,98	2,10	2,10	2,10	2,07	2,09	2,10	2,10	2,07	2,07	2,07	2,09
Na	0,57	0,53	0,52	0,32	0,09	0,11	0,05	0,55	0,53	0,57	0,15	0,56	0,58	0,50	0,53	0,46	0,50	0,59
K	0,40	0,47	0,49	0,18	0,03	0,03	0,02	0,47	0,43	0,41	0,05	0,45	0,40	0,47	0,41	0,30	0,36	0,39
total	16,83	16,87	16,88	16,26	15,84	15,91	15,79	16,88	16,82	16,86	15,93	16,88	16,81	16,82	16,78	16,61	16,73	16,84
ferric form																		
Si	6,41	6,33	6,30	7,34	8,05	7,90	8,09	6,42	6,41	6,29	7,82	6,31	6,43	6,39	6,41	6,66	6,40	6,26
Al	2,32	2,42	2,47	1,15	0,19	0,36	0,16	2,26	2,33	2,50	0,55	2,47	2,30	2,40	2,41	2,07	2,44	2,60
Ti	0,03	0,02	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04	0,00	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	0,87	0,66	0,68	1,79	2,40	2,46	2,59	0,70	0,71	0,76	2,47	1,12	0,60	0,86	0,71	1,16	0,80	0,65
Fe	3,62	3,82	3,79	2,97	2,64	2,57	2,38	3,88	3,79	3,69	2,32	3,36	3,86	3,59	3,71	3,37	3,63	3,71
Mn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
Ca	2,10	2,10	2,09	1,99	1,91	1,95	1,96	2,08	2,08	2,08	2,05	2,07	2,08	2,08	2,06	2,05	2,05	2,08
Na	0,56	0,52	0,51	0,32	0,09	0,11	0,05	0,54	0,52	0,57	0,15	0,55	0,57	0,50	0,53	0,46	0,50	0,59
K	0,40	0,46	0,48	0,18	0,03	0,03	0,02	0,46	0,42	0,40	0,05	0,45	0,40	0,47	0,41	0,30	0,36	0,39
total	16,69	16,73	16,74	16,13	15,71	15,79	15,66	16,75	16,68	16,72	15,81	16,74	16,67	16,69	16,65	16,48	16,60	16,70
wt% Fe_2O_3	2,99	2,98	2,98	3,14	3,22	3,13	3,27	2,98	2,98	3,00	3,20	3,03	2,98	2,99	3,05	3,07	3,01	3,00
wt% FeO	25,30	26,68	26,45	21,87	19,89	18,85	18,27	27,10	26,45	25,90	17,39	23,85	26,95	25,20	26,47	24,24	25,60	26,08
ferrous total	95,70	96,25	96,28	96,74	96,64	94,02	97,20	96,49	95,96	96,31	95,48	96,48	96,20	95,86	97,75	96,90	96,06	96,37
ferric total	96,00	96,55	96,58	97,05	96,96	94,33	97,53	96,79	96,26	96,61	95,80	96,78	96,49	96,16	98,05	97,21	96,36	96,67
wt% H2O	1,75	1,75	1,75	1,85	1,89	1,84	1,92	1,75	1,75	1,76	1,88	1,78	1,75	1,76	1,79	1,80	1,77	1,76
Total Fe2+W	97,46	98,00	98,04	98,59	98,53	95,86	99,12	98,24	97,71	98,07	97,36	98,26	97,95	97,62	99,54	98,70	97,83	98,13
Full Total	97,76	98,30	98,33	98,90	98,85	96,17	99,45	98,54	98,01	98,37	97,68	98,56	98,25	97,92	99,84	99,01	98,13	98,43

Table A17: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Sassi Neri deposit (n = 151)

Mineral	Amphibole																	
Sample No	S 6 light	S 249 dark																
POM*	19	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO_2	36,82	37,43	37,31	36,87	37,12	37,12	37,49	37,35	37,22	37,26	37,17	37,22	36,93	37,18	37,08	37,29	37,33	37,39
TiO_2	0,22	0,31	0,23	0,28	0,25	0,22	0,26	0,23	0,23	0,26	0,25	0,20	0,22	0,20	0,25	0,22	0,25	0,15
Al_2O_3	12,88	11,41	11,25	11,48	11,44	11,54	10,75	11,27	11,31	11,45	11,38	11,31	11,42	11,33	11,33	11,36	11,33	10,36
FeO	28,88	32,06	32,37	32,23	32,06	32,42	32,35	32,31	32,37	32,01	31,63	32,00	32,02	32,27	32,37	32,52	32,23	32,31
MnO	0,10	0,11	0,14	0,13	0,09	0,14	0,14	0,15	0,10	0,12	0,12	0,13	0,09	0,12	0,11	0,13	0,12	0,12
MgO	2,60	0,80	0,86	1,08	0,99	0,87	0,87	0,90	0,85	0,88	1,09	0,86	0,86	0,92	0,90	0,90	0,82	1,00
CaO	11,42	11,24	11,35	11,29	11,09	11,08	11,15	11,12	11,22	11,12	11,32	11,24	11,34	11,42	11,25	11,27	11,38	11,08
Na_2O	1,80	1,81	1,67	1,74	1,68	1,58	1,58	1,66	1,83	1,72	1,79	1,84	1,85	1,62	1,77	1,77	1,84	1,42
K_2O	1,76	1,96	1,96	1,95	1,99	2,04	2,09	1,90	1,94	1,85	1,95	1,89	1,89	1,92	1,89	1,92	1,89	2,33
total	96,48	97,14	97,15	97,05	96,71	97,00	96,68	96,92	97,07	96,68	96,70	96,70	96,62	96,98	96,95	97,38	97,19	96,15
ferrous form																		
Si	6,31	6,21	6,20	6,14	6,19	6,18	6,26	6,21	6,19	6,20	6,19	6,21	6,17	6,19	6,18	6,19	6,20	6,29
Al	2,60	2,23	2,20	2,25	2,25	2,26	2,12	2,21	2,22	2,25	2,23	2,22	2,25	2,22	2,22	2,22	2,22	2,05
Ti	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02
Mg	0,66	0,20	0,21	0,27	0,25	0,21	0,22	0,22	0,21	0,22	0,27	0,21	0,21	0,23	0,22	0,22	0,20	0,25
Fe	4,14	4,45	4,50	4,49	4,47	4,51	4,52	4,50	4,50	4,46	4,40	4,46	4,47	4,49	4,51	4,51	4,48	4,55
Mn	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ca	2,10	2,00	2,02	2,01	1,98	1,98	2,00	1,98	2,00	1,98	2,02	2,01	2,03	2,04	2,01	2,00	2,02	2,00
Na	0,60	0,58	0,54	0,56	0,54	0,51	0,51	0,54	0,59	0,56	0,58	0,59	0,60	0,52	0,57	0,57	0,59	0,46
K	0,39	0,41	0,42	0,41	0,42	0,43	0,45	0,40	0,41	0,39	0,41	0,40	0,40	0,41	0,40	0,41	0,40	0,50
total	16,85	16,14	16,14	16,19	16,14	16,13	16,12	16,12	16,17	16,11	16,16	16,15	16,18	16,14	16,17	16,16	16,16	16,14
ferric form																		
Si	6,26	5,90	5,90	5,83	5,89	5,83	5,86	5,88	5,77	5,79	5,77	5,87	5,73	5,78	5,74	5,75	5,78	5,86
Al	2,58	2,12	2,10	2,14	2,14	2,14	1,98	2,09	2,07	2,10	2,08	2,10	2,09	2,07	2,07	2,06	2,07	1,91
Ti	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02
Fe3	0,38	2,30	2,22	2,30	2,20	2,60	2,96	2,47	3,12	3,06	3,10	2,47	3,27	3,07	3,24	3,24	3,14	3,19
Mg	0,66	0,19	0,20	0,25	0,23	0,20	0,20	0,21	0,20	0,20	0,25	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21	0,19	0,23
Fe	3,72	1,93	2,07	1,96	2,06	1,66	1,27	1,79	1,08	1,10	1,01	1,76	0,89	1,12	0,95	0,96	1,04	1,04
Mn	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
Ca	2,08	1,90	1,92	1,91	1,89	1,86	1,87	1,88	1,86	1,85	1,88	1,90	1,89	1,90	1,87	1,86	1,89	1,86
Na	0,59	0,55	0,51	0,53	0,52	0,48	0,48	0,51	0,55	0,52	0,54	0,56	0,56	0,49	0,53	0,53	0,55	0,43
K	0,38	0,39	0,40	0,39	0,40	0,41	0,42	0,38	0,38	0,37	0,39	0,38	0,37	0,38	0,37	0,38	0,37	0,47
total	16,71	15,33	15,37	15,38	15,37	15,22	15,09	15,25	15,07	15,04	15,07	15,29	15,03	15,06	15,03	15,03	15,06	15,02
wt% Fe_2O_3	3,00	19,37	18,63	19,31	18,39	22,02	25,17	20,82	26,75	26,14	26,49	20,76	27,98	26,27	27,80	27,90	26,93	27,06
wt% FeO	26,18	14,63	15,61	14,85	15,51	12,61	9,70	13,58	8,30	8,49	7,80	13,32	6,84	8,63	7,36	7,41	8,00	7,96
ferrous total	96,48	97,14	97,15	97,05	96,71	97,00	96,68	96,92	97,07	96,68	96,70	96,70	96,62	96,98	96,95	97,38	97,19	96,15
ferric total	96,78	99,08	99,02	98,98	98,55	99,21	99,20	99,00	99,75	99,30	99,35	98,77	99,42	99,61	99,73	100,18	99,88	98,87
wt% H2O	1,76	1,90	1,90	1,90	1,89	1,91	1,92	1,90	1,93	1,93	1,93	1,90	1,93	1,93	1,94	1,94	1,94	1,91
Total Fe2+W	98,24	99,04	99,05	98,94	98,60	98,91	98,60	98,82	99,00	98,61	98,63	98,59	98,55	98,91	98,88	99,33	99,12	98,07
Full Total	98,54	100,98	100,91	100,88	100,44	101,12	101,12	100,91	101,68	101,23	101,28	100,67	101,35	101,54	101,67	102,12	101,82	100,78

Table A17: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Sassi Neri deposit (n = 151)

Mineral	Amphibole																	
Sample No	S 249 dark																	
POM*	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
SiO_2	37,75	35,89	38,00	36,28	37,10	37,19	36,94	37,14	36,71	36,84	42,77	36,29	36,65	36,97	36,90	36,78	36,65	36,96
TiO_2	0,15	0,13	0,19	0,22	0,23	0,16	0,21	0,21	0,30	0,23	0,12	0,26	0,34	0,32	0,31	0,33	0,29	0,27
Al_2O_3	9,59	10,21	10,29	11,76	11,47	11,39	11,45	11,22	11,00	11,15	6,38	11,52	10,83	10,92	10,89	10,93	10,99	10,88
FeO	32,20	33,31	32,40	31,27	32,25	31,99	32,54	31,82	32,33	32,15	30,70	32,35	32,63	32,76	32,40	32,79	32,39	32,54
MnO	0,14	0,12	0,07	0,12	0,06	0,10	0,13	0,13	0,14	0,12	0,19	0,11	0,13	0,10	0,13	0,12	0,14	0,11
MgO	1,47	0,93	1,14	1,29	0,81	0,84	0,85	1,15	0,81	0,87	2,60	0,80	0,80	0,80	0,82	0,83	0,79	0,82
CaO	11,16	11,08	11,29	11,33	11,41	11,14	11,14	11,25	11,15	11,16	10,92	11,16	11,39	11,16	11,27	11,01	11,32	11,11
Na_2O	1,48	1,37	1,53	1,57	1,66	1,80	1,78	1,57	1,59	1,54	0,86	1,45	1,57	1,70	1,50	1,62	1,60	1,64
K_2O	2,16	2,19	2,21	2,35	1,94	1,92	1,94	1,95	2,27	2,25	1,14	2,43	2,24	2,20	2,19	2,29	2,25	2,26
total	96,09	95,23	97,13	96,21	96,93	96,53	96,98	96,44	96,30	96,31	95,68	96,37	96,60	96,96	96,40	96,69	96,41	96,59
ferrous form																		
Si	6,35	6,16	6,32	6,09	6,18	6,21	6,16	6,20	6,18	6,19	7,03	6,11	6,17	6,19	6,20	6,18	6,17	6,20
Al	1,90	2,07	2,02	2,33	2,25	2,24	2,25	2,21	2,18	2,21	1,24	2,29	2,15	2,15	2,16	2,16	2,18	2,15
Ti	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03
Mg	0,37	0,24	0,28	0,32	0,20	0,21	0,21	0,29	0,20	0,22	0,64	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21	0,20	0,20
Fe	4,53	4,78	4,51	4,39	4,49	4,47	4,54	4,45	4,55	4,52	4,22	4,56	4,59	4,58	4,55	4,61	4,56	4,57
Mn	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
Ca	2,01	2,04	2,01	2,04	2,04	1,99	1,99	2,01	2,01	2,01	1,92	2,01	2,05	2,00	2,03	1,98	2,04	2,00
Na	0,48	0,46	0,49	0,51	0,54	0,58	0,58	0,51	0,52	0,50	0,27	0,47	0,51	0,55	0,49	0,53	0,52	0,53
K	0,46	0,48	0,47	0,50	0,41	0,41	0,41	0,42	0,49	0,48	0,24	0,52	0,48	0,47	0,47	0,49	0,48	0,48
total	16,15	16,26	16,13	16,23	16,14	16,15	16,18	16,13	16,19	16,17	15,60	16,21	16,21	16,20	16,16	16,21	16,21	16,19
ferric form																		
Si	6,01	5,70	5,89	5,77	5,80	5,78	5,72	5,78	5,74	5,75	6,77	5,66	5,78	5,74	5,81	5,76	5,73	5,87
Al	1,80	1,91	1,88	2,21	2,11	2,09	2,09	2,06	2,03	2,05	1,19	2,12	2,01	2,00	2,02	2,02	2,02	2,04
Ti	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	0,03	0,01	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03
Fe3	2,51	3,48	3,13	2,37	2,79	3,16	3,26	3,13	3,28	3,23	1,69	3,39	2,91	3,35	2,88	3,09	3,28	2,51
Mg	0,35	0,22	0,26	0,31	0,19	0,20	0,20	0,27	0,19	0,20	0,61	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,18	0,19
Fe	1,77	0,94	1,07	1,79	1,43	1,00	0,96	1,02	0,95	0,96	2,38	0,83	1,39	0,90	1,38	1,21	0,95	1,81
Mn	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
Ca	1,90	1,88	1,87	1,93	1,91	1,86	1,85	1,88	1,87	1,87	1,85	1,86	1,92	1,86	1,90	1,85	1,90	1,89
Na	0,46	0,42	0,46	0,48	0,50	0,54	0,53	0,47	0,48	0,47	0,26	0,44	0,48	0,51	0,46	0,49	0,48	0,50
K	0,44	0,44	0,44	0,48	0,39	0,38	0,38	0,39	0,45	0,45	0,23	0,48	0,45	0,44	0,44	0,46	0,45	0,46
total	15,27	15,03	15,03	15,39	15,16	15,04	15,04	15,03	15,04	15,03	15,02	15,02	15,19	15,02	15,15	15,12	15,05	15,31
wt% Fe_2O_3	20,99	29,12	26,86	19,83	23,68	26,98	27,97	26,68	27,83	27,52	14,17	28,89	24,54	28,72	24,34	26,18	27,90	21,00
wt% FeO	13,31	7,11	8,24	13,43	10,94	7,71	7,37	7,81	7,28	7,39	17,95	6,36	10,55	6,92	10,50	9,23	7,28	13,64
ferrous total	96,09	95,23	97,13	96,21	96,93	96,53	96,98	96,44	96,30	96,31	95,68	96,37	96,60	96,96	96,40	96,69	96,41	96,59
ferric total	98,19	98,15	99,82	98,19	99,30	99,24	99,78	99,11	99,09	99,07	97,10	99,27	99,05	99,84	98,84	99,32	99,20	98,70
wt% H2O	1,88	1,89	1,94	1,88	1,92	1,93	1,94	1,93	1,92	1,92	1,89	1,92	1,90	1,93	1,90	1,91	1,92	1,89
Total Fe2+W	97,97	97,12	99,06	98,09	98,84	98,46	98,91	98,37	98,21	98,23	97,57	98,30	98,50	98,90	98,30	98,61	98,33	98,48
Full Total	100,08	100,04	101,75	100,08	101,22	101,16	101,72	101,04	101,00	100,99	98,99	101,19	100,96	101,77	100,74	101,23	101,12	100,58

Table A17: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Sassi Neri deposit (n = 151)

Mineral	Amphibole																	
Sample No	S 249 dark																	
POM*	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
SiO_2	36,78	36,85	36,87	36,98	36,86	37,13	36,83	36,95	37,02	36,65	36,78	36,83	36,93	37,31	44,80	37,08	37,01	37,11
TiO_2	0,26	0,26	0,33	0,26	0,30	0,26	0,23	0,28	0,31	0,32	0,27	0,32	0,32	0,35	0,10	0,29	0,32	0,29
Al_2O_3	10,94	10,82	10,82	10,99	10,92	10,92	10,93	10,69	10,79	10,88	10,80	11,46	11,39	10,95	4,03	11,23	11,22	11,26
FeO	32,60	32,44	32,58	32,50	32,56	32,58	32,49	32,18	32,61	32,88	33,08	32,28	31,95	32,28	29,86	31,99	32,30	32,03
MnO	0,13	0,14	0,14	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,12	0,13	0,13	0,13	0,11	0,12	0,13	0,09
MgO	0,82	0,85	0,87	0,84	0,84	0,87	0,88	0,82	0,76	0,78	0,80	0,77	0,77	0,90	4,09	0,86	0,85	0,83
CaO	11,14	11,42	11,35	11,15	11,32	11,19	11,17	11,37	11,09	11,34	11,16	11,49	11,14	11,16	10,87	11,20	11,16	11,26
Na_2O	1,63	1,65	1,71	1,70	1,62	1,61	1,61	1,50	1,48	1,58	1,56	1,61	1,63	1,57	0,64	1,71	1,72	1,64
K_2O	2,22	2,16	2,15	2,18	2,12	2,20	2,25	2,23	2,32	2,24	2,27	2,16	2,19	2,15	0,61	2,01	2,02	2,11
total	96,52	96,63	96,85	96,73	96,66	96,87	96,53	96,16	96,54	96,81	96,83	97,08	96,47	96,81	95,10	96,48	96,76	96,63
ferrous form																		
Si	6,18	6,19	6,18	6,19	6,18	6,21	6,19	6,22	6,22	6,16	6,18	6,14	6,18	6,23	7,32	6,20	6,18	6,20
Al	2,17	2,14	2,14	2,17	2,16	2,15	2,16	2,12	2,14	2,15	2,14	2,25	2,25	2,15	0,78	2,21	2,21	2,22
Ti	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,01	0,04	0,04	0,04
Mg	0,21	0,21	0,22	0,21	0,21	0,22	0,22	0,21	0,19	0,19	0,20	0,19	0,19	0,22	1,00	0,21	0,21	0,21
Fe	4,58	4,55	4,57	4,55	4,57	4,56	4,57	4,53	4,58	4,62	4,65	4,50	4,47	4,51	4,08	4,47	4,51	4,48
Mn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01
Ca	2,01	2,05	2,04	2,00	2,03	2,00	2,01	2,05	2,00	2,04	2,01	2,05	2,00	2,00	1,90	2,01	2,00	2,02
Na	0,53	0,54	0,56	0,55	0,53	0,52	0,52	0,49	0,48	0,51	0,51	0,52	0,53	0,51	0,20	0,55	0,56	0,53
K	0,48	0,46	0,46	0,47	0,45	0,47	0,48	0,48	0,50	0,48	0,49	0,46	0,47	0,46	0,13	0,43	0,43	0,45
total	16,20	16,21	16,22	16,20	16,19	16,18	16,20	16,16	16,16	16,22	16,22	16,18	16,15	16,13	15,44	16,15	16,16	16,14
ferric form																		
Si	5,83	5,84	5,83	5,85	5,83	5,86	5,82	5,89	5,84	5,79	5,81	5,79	5,87	5,89	7,27	5,88	5,85	5,88
Al	2,04	2,02	2,02	2,05	2,03	2,03	2,04	2,01	2,01	2,03	2,01	2,12	2,13	2,04	0,77	2,10	2,09	2,10
Ti	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,01	0,03	0,04	0,03
Fe3	2,61	2,56	2,62	2,56	2,64	2,55	2,75	2,46	2,80	2,75	2,76	2,61	2,33	2,51	0,32	2,36	2,48	2,37
Mg	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21	0,21	0,19	0,18	0,18	0,19	0,18	0,18	0,21	0,99	0,20	0,20	0,20
Fe	1,72	1,74	1,69	1,74	1,66	1,75	1,55	1,83	1,50	1,59	1,61	1,64	1,92	1,75	3,73	1,89	1,79	1,88
Mn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01
Ca	1,89	1,94	1,92	1,89	1,92	1,89	1,89	1,94	1,87	1,92	1,89	1,94	1,90	1,89	1,89	1,90	1,89	1,91
Na	0,50	0,51	0,52	0,52	0,50	0,49	0,49	0,46	0,45	0,48	0,48	0,49	0,50	0,48	0,20	0,53	0,53	0,50
K	0,45	0,44	0,43	0,44	0,43	0,44	0,45	0,45	0,47	0,45	0,46	0,43	0,44	0,43	0,13	0,41	0,41	0,43
total	15,29	15,30	15,29	15,29	15,26	15,28	15,24	15,30	15,18	15,25	15,24	15,26	15,33	15,26	15,33	15,32	15,29	15,31
wt% Fe_2O_3	21,83	21,49	22,02	21,54	22,23	21,48	23,10	20,50	23,63	23,16	23,22	22,03	19,49	21,11	2,63	19,74	20,81	19,83
wt% FeO	12,95	13,10	12,77	13,12	12,56	13,25	11,71	13,73	11,35	12,04	12,18	12,46	14,41	13,28	27,49	14,23	13,58	14,18
ferrous total	96,52	96,63	96,85	96,73	96,66	96,87	96,53	96,16	96,54	96,81	96,83	97,08	96,47	96,81	95,10	96,48	96,76	96,63
ferric total	98,71	98,78	99,06	98,88	98,89	99,03	98,84	98,22	98,91	99,13	99,16	99,29	98,42	98,92	95,36	98,46	98,85	98,62
wt% H2O	1,89	1,89	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,88	1,90	1,90	1,90	1,91	1,89	1,90	1,85	1,89	1,90	1,89
Total Fe2+W	98,41	98,52	98,75	98,62	98,56	98,77	98,42	98,04	98,44	98,71	98,73	98,98	98,36	98,71	96,94	98,37	98,66	98,52
Full Total	100,60	100,67	100,96	100,78	100,78	100,92	100,74	100,10	100,81	101,03	101,06	101,19	100,31	100,82	97,21	100,35	100,75	100,51

Table A17: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Sassi Neri deposit (n = 151)

Mineral	Amphibole																	
Sample No	S 249 dark														S 6 dark			
POM*	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	20	21	22	23
SiO_2	37,33	37,21	36,87	36,84	37,07	37,16	37,09	36,96	37,12	37,24	37,04	37,13	37,15	37,05	52,46	51,86	51,88	51,91
TiO_2	0,23	0,20	0,19	0,25	0,20	0,19	0,23	0,22	0,19	0,19	0,19	0,22	0,26	0,23	0,09	0,06	0,04	0,02
Al_2O_3	11,41	11,48	11,37	11,25	11,33	11,31	11,49	11,31	11,25	11,40	11,36	11,26	11,29	11,39	1,01	0,99	1,03	1,00
FeO	32,51	32,40	32,35	32,31	32,37	32,35	32,25	32,54	32,30	32,54	32,03	32,24	32,27	32,42	21,28	21,50	20,97	21,53
MnO	0,14	0,13	0,14	0,13	0,12	0,11	0,12	0,12	0,09	0,16	0,12	0,10	0,13	0,12	0,11	0,08	0,11	0,10
MgO	0,82	0,86	0,87	0,83	0,88	0,83	0,85	0,92	0,85	0,88	0,93	0,86	0,87	0,86	11,07	10,78	10,90	10,88
CaO	11,16	11,21	11,08	11,30	11,40	11,45	11,35	11,37	11,18	11,24	11,22	11,29	11,19	11,14	11,74	11,78	11,77	11,67
Na_2O	1,72	1,83	1,81	1,59	1,77	1,80	1,84	1,66	1,82	1,74	1,76	1,76	1,70	1,77	0,17	0,15	0,16	0,14
K_2O	2,03	1,91	1,95	1,98	1,95	1,94	1,93	1,90	1,92	1,92	1,91	1,93	1,87	1,89	0,09	0,10	0,10	0,10
total	97,35	97,22	96,63	96,48	97,09	97,14	97,15	96,99	96,76	97,32	96,56	96,79	96,73	96,89	98,02	97,29	96,96	97,35
ferrous form																		
Si	6,19	6,18	6,17	6,17	6,17	6,18	6,17	6,16	6,20	6,18	6,19	6,19	6,20	6,18	8,17	8,16	8,17	8,16
Al	2,23	2,25	2,24	2,22	2,22	2,22	2,25	2,22	2,21	2,23	2,24	2,21	2,22	2,24	0,19	0,18	0,19	0,18
Ti	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00
Mg	0,20	0,21	0,22	0,21	0,22	0,21	0,21	0,23	0,21	0,22	0,23	0,21	0,22	0,21	2,57	2,53	2,56	2,55
Fe	4,51	4,50	4,53	4,53	4,51	4,50	4,48	4,54	4,51	4,52	4,48	4,50	4,50	4,52	2,77	2,83	2,76	2,83
Mn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Ca	1,98	1,99	1,99	2,03	2,03	2,04	2,02	2,03	2,00	2,00	2,01	2,02	2,00	1,99	1,96	1,99	1,99	1,97
Na	0,55	0,59	0,59	0,52	0,57	0,58	0,59	0,54	0,59	0,56	0,57	0,57	0,55	0,57	0,05	0,05	0,05	0,04
K	0,43	0,40	0,42	0,42	0,41	0,41	0,41	0,40	0,41	0,41	0,41	0,41	0,40	0,40	0,02	0,02	0,02	0,02
total	16,15	16,17	16,19	16,15	16,18	16,18	16,18	16,17	16,17	16,16	16,16	16,16	16,13	16,16	15,76	15,77	15,76	15,77
ferric form																		
Si	5,88	5,85	5,83	5,85	5,80	5,84	5,83	5,83	5,87	5,86	5,79	5,78	5,90	5,87	8,11	8,10	8,11	8,10
Al	2,12	2,13	2,12	2,10	2,09	2,10	2,13	2,10	2,10	2,11	2,09	2,06	2,11	2,13	0,18	0,18	0,19	0,18
Ti	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00
Fe3	2,36	2,45	2,53	2,44	2,74	2,53	2,54	2,49	2,40	2,42	2,99	3,12	2,17	2,29	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	0,19	0,20	0,21	0,20	0,21	0,19	0,20	0,22	0,20	0,21	0,22	0,20	0,21	0,20	2,55	2,51	2,54	2,53
Fe	1,92	1,81	1,75	1,85	1,50	1,72	1,70	1,80	1,88	1,86	1,20	1,08	2,12	2,01	2,37	2,42	2,36	2,42
Mn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Ca	1,88	1,89	1,88	1,92	1,91	1,93	1,91	1,92	1,90	1,89	1,88	1,88	1,91	1,89	1,94	1,97	1,97	1,95
Na	0,52	0,56	0,55	0,49	0,54	0,55	0,56	0,51	0,56	0,53	0,53	0,53	0,52	0,54	0,05	0,05	0,05	0,04
K	0,41	0,38	0,39	0,40	0,39	0,39	0,39	0,38	0,39	0,39	0,38	0,38	0,38	0,38	0,02	0,02	0,02	0,02
total	15,32	15,31	15,30	15,30	15,22	15,29	15,29	15,29	15,33	15,31	15,11	15,07	15,37	15,36	15,63	15,65	15,64	15,65
wt% Fe_2O_3	19,92	20,68	21,26	20,40	23,25	21,39	21,49	21,01	20,15	20,48	25,40	26,62	18,16	19,19	3,30	3,27	3,27	3,27
wt% FeO	14,59	13,79	13,22	13,96	11,45	13,10	12,91	13,63	14,17	14,11	9,17	8,29	15,93	15,15	18,31	18,56	18,03	18,59
ferrous total	97,35	97,22	96,63	96,48	97,09	97,14	97,15	96,99	96,76	97,32	96,56	96,79	96,73	96,89	98,02	97,29	96,96	97,35
ferric total	99,35	99,29	98,76	98,52	99,42	99,29	99,30	99,10	98,78	99,37	99,11	99,45	98,55	98,81	98,35	97,62	97,29	97,67
wt% H2O	1,90	1,91	1,90	1,89	1,91	1,91	1,91	1,90	1,90	1,91	1,92	1,93	1,89	1,89	1,94	1,92	1,92	1,92
Total Fe2+W	99,25	99,13	98,53	98,37	99,00	99,05	99,06	98,90	98,66	99,22	98,48	98,71	98,62	98,78	99,96	99,21	98,88	99,27
Full Total	101,25	101,20	100,66	100,41	101,33	101,19	101,21	101,00	100,68	101,28	101,02	101,38	100,44	100,71	100,29	99,54	99,20	99,60

Table A17: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Sassi Neri deposit (n = 151)

Mineral	Amphibole																	
Sample No	S 6 dark																	
POM*	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
SiO_2	52,20	52,07	51,99	52,18	52,32	52,00	52,00	49,60	51,46	51,88	51,89	52,17	52,52	51,99	51,50	51,83	51,49	51,66
TiO_2	0,00	0,08	0,02	0,07	0,05	0,05	0,00	0,07	0,06	0,04	0,07	0,02	0,11	0,05	0,02	0,07	0,00	0,03
Al_2O_3	0,96	0,98	0,96	0,94	0,93	1,01	1,09	1,09	1,14	1,22	1,25	1,10	1,06	0,85	1,06	0,99	0,89	1,28
FeO	21,72	21,41	21,40	21,26	21,60	21,18	21,16	21,21	21,00	21,09	20,62	20,10	20,16	22,33	23,77	21,90	22,30	21,14
MnO	0,08	0,10	0,11	0,13	0,13	0,11	0,15	0,11	0,08	0,12	0,12	0,11	0,11	0,13	0,21	0,14	0,13	0,11
MgO	10,87	10,75	10,89	11,01	11,15	10,97	10,93	9,97	10,89	10,97	11,05	11,57	11,87	10,43	9,89	11,01	10,54	11,06
CaO	11,75	11,68	11,68	11,73	11,62	11,75	11,71	11,60	11,75	11,74	11,79	11,74	11,85	11,31	11,07	11,27	11,31	11,61
Na_2O	0,17	0,15	0,14	0,14	0,13	0,19	0,15	0,19	0,21	0,20	0,17	0,14	0,17	0,17	0,19	0,23	0,16	0,27
K_2O	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,07	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,10	0,08	0,09	0,09	0,08	0,07	0,07
total	97,84	97,31	97,27	97,54	98,00	97,33	97,27	93,92	96,68	97,34	97,03	97,04	97,93	97,34	97,78	97,51	96,89	97,23
ferrous form																		
Si	8,17	8,18	8,17	8,18	8,17	8,17	8,17	8,12	8,14	8,14	8,15	8,17	8,15	8,20	8,14	8,15	8,17	8,12
Al	0,18	0,18	0,18	0,17	0,17	0,19	0,20	0,21	0,21	0,22	0,23	0,20	0,19	0,16	0,20	0,18	0,17	0,24
Ti	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
Mg	2,54	2,52	2,55	2,57	2,59	2,57	2,56	2,43	2,57	2,57	2,59	2,70	2,75	2,45	2,33	2,58	2,49	2,59
Fe	2,84	2,81	2,81	2,79	2,82	2,78	2,78	2,90	2,78	2,77	2,71	2,63	2,62	2,94	3,14	2,88	2,96	2,78
Mn	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01
Ca	1,97	1,97	1,97	1,97	1,94	1,98	1,97	2,03	1,99	1,97	1,98	1,97	1,97	1,91	1,88	1,90	1,92	1,96
Na	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	0,04	0,05	0,05	0,06	0,07	0,05	0,08
K	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
total	15,78	15,75	15,76	15,76	15,77	15,77	15,76	15,80	15,79	15,78	15,76	15,76	15,77	15,75	15,79	15,80	15,78	15,80
ferric form																		
Si	8,10	8,12	8,11	8,11	8,10	8,10	8,10	8,06	8,07	8,08	8,09	8,11	8,09	8,13	8,08	8,08	8,10	8,06
Al	0,18	0,18	0,18	0,17	0,17	0,18	0,20	0,21	0,21	0,22	0,23	0,20	0,19	0,16	0,20	0,18	0,16	0,23
Ti	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	2,52	2,50	2,53	2,55	2,57	2,55	2,54	2,41	2,55	2,55	2,57	2,68	2,72	2,43	2,31	2,56	2,47	2,57
Fe	2,44	2,41	2,41	2,38	2,41	2,38	2,37	2,50	2,37	2,36	2,30	2,23	2,21	2,54	2,73	2,47	2,55	2,37
Mn	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01
Ca	1,95	1,95	1,95	1,95	1,93	1,96	1,96	2,02	1,98	1,96	1,97	1,95	1,95	1,90	1,86	1,88	1,91	1,94
Na	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,06	0,04	0,06	0,06	0,06	0,05	0,04	0,05	0,05	0,06	0,07	0,05	0,08
K	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
total	15,65	15,62	15,64	15,63	15,64	15,64	15,63	15,68	15,66	15,65	15,63	15,63	15,65	15,63	15,67	15,67	15,66	15,68
wt% Fe_2O_3	3,29	3,27	3,27	3,28	3,30	3,28	3,27	3,14	3,25	3,28	3,27	3,28	3,31	3,26	3,25	3,27	3,24	3,27
wt% FeO	18,76	18,46	18,46	18,31	18,63	18,23	18,21	18,38	18,07	18,14	17,67	17,14	17,18	19,39	20,84	18,96	19,38	18,20
ferrous total	97,84	97,31	97,27	97,54	98,00	97,33	97,27	93,92	96,68	97,34	97,03	97,04	97,93	97,34	97,78	97,51	96,89	97,23
ferric total	98,17	97,64	97,60	97,87	98,33	97,65	97,60	94,23	97,00	97,67	97,36	97,37	98,26	97,67	98,11	97,83	97,21	97,55
wt% H2O	1,93	1,92	1,92	1,93	1,94	1,92	1,92	1,85	1,91	1,93	1,92	1,93	1,95	1,92	1,91	1,92	1,91	1,92
Total Fe2+W	99,78	99,24	99,19	99,47	99,93	99,25	99,19	95,76	98,59	99,26	98,96	98,97	99,88	99,26	99,69	99,43	98,79	99,15
Full Total	100,10	99,57	99,52	99,80	100,26	99,58	99,52	96,08	98,91	99,59	99,29	99,30	100,21	99,59	100,02	99,76	99,12	99,47

Table A17: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Sassi Neri deposit (n = 151)

Mineral	Amphibole											
Sample No	S 6 dark											
POM*	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53
SiO_2	51,65	51,75	51,90	52,13	51,68	51,89	51,30	52,35	52,13	51,77	51,71	51,31
TiO_2	0,06	0,05	0,08	0,03	0,08	0,07	0,03	0,02	0,04	0,02	0,04	0,02
Al_2O_3	1,43	1,68	1,34	1,25	1,56	1,55	1,15	1,02	1,26	1,06	1,35	1,23
FeO	20,93	20,03	19,42	19,18	20,62	20,01	21,84	18,96	20,54	22,27	19,75	22,41
MnO	0,08	0,09	0,11	0,14	0,11	0,14	0,12	0,08	0,10	0,14	0,11	0,15
MgO	11,51	11,93	12,34	12,49	11,70	11,97	10,83	12,60	11,73	10,46	11,66	10,63
CaO	11,56	11,80	11,71	11,47	11,90	11,48	11,41	11,97	11,54	11,30	11,78	11,02
Na_2O	0,24	0,29	0,22	0,21	0,25	0,26	0,23	0,16	0,24	0,22	0,20	0,25
K_2O	0,07	0,11	0,10	0,10	0,09	0,08	0,11	0,10	0,09	0,10	0,09	0,11
total	97,53	97,73	97,22	96,99	97,99	97,44	97,01	97,25	97,66	97,34	96,68	97,13
ferrous form												
Si	8,09	8,06	8,10	8,13	8,05	8,09	8,12	8,14	8,13	8,17	8,13	8,12
Al	0,26	0,31	0,25	0,23	0,29	0,28	0,21	0,19	0,23	0,20	0,25	0,23
Ti	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Mg	2,69	2,77	2,87	2,90	2,72	2,78	2,55	2,92	2,73	2,46	2,73	2,51
Fe	2,74	2,61	2,53	2,50	2,69	2,61	2,89	2,47	2,68	2,94	2,60	2,97
Mn	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
Ca	1,94	1,97	1,96	1,92	1,99	1,92	1,93	2,00	1,93	1,91	1,98	1,87
Na	0,07	0,09	0,07	0,06	0,08	0,08	0,07	0,05	0,07	0,07	0,06	0,08
K	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
total	15,82	15,84	15,81	15,79	15,84	15,81	15,82	15,79	15,80	15,78	15,78	15,81
ferric form												
Si	8,02	7,99	8,03	8,07	7,99	8,03	8,05	8,08	8,06	8,10	8,06	8,06
Al	0,26	0,31	0,24	0,23	0,28	0,28	0,21	0,19	0,23	0,20	0,25	0,23
Ti	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	2,66	2,75	2,85	2,88	2,70	2,76	2,53	2,90	2,70	2,44	2,71	2,49
Fe	2,33	2,20	2,13	2,10	2,28	2,20	2,48	2,06	2,27	2,53	2,19	2,56
Mn	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
Ca	1,92	1,95	1,94	1,90	1,97	1,90	1,92	1,98	1,91	1,89	1,97	1,85
Na	0,07	0,09	0,06	0,06	0,08	0,08	0,07	0,05	0,07	0,07	0,06	0,08
K	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
total	15,69	15,71	15,69	15,67	15,72	15,68	15,69	15,67	15,67	15,65	15,66	15,69
wt% Fe_2O_3	3,29	3,30	3,30	3,30	3,30	3,30	3,25	3,31	3,30	3,26	3,27	3,25
wt% FeO	17,97	17,06	16,45	16,21	17,65	17,04	18,91	15,98	17,57	19,34	16,80	19,49
ferrous total	97,53	97,73	97,22	96,99	97,99	97,44	97,01	97,25	97,66	97,34	96,68	97,13
ferric total	97,86	98,06	97,55	97,32	98,32	97,77	97,34	97,58	97,99	97,66	97,01	97,45
wt% H2O	1,93	1,94	1,94	1,94	1,94	1,94	1,91	1,94	1,94	1,92	1,92	1,91
Total Fe2+W	99,46	99,67	99,16	98,93	99,93	99,38	98,92	99,20	99,60	99,25	98,61	99,04
Full Total	99,79	100,00	99,49	99,26	100,26	99,71	99,25	99,53	99,93	99,58	98,93	99,36

Table A17: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Sassi Neri deposit (n = 151)

Mineral	Amphibole																	
Sample No	C 303, light																	
POM*	li 3 1	li 4 1	li 6 1	li 7 1	li 8 1	li 9 1	li 10 1	li 11 1	li 12 1	li 13 1	li 1 2	li 3 2	li 4 2	li 5 2	li 6 2	li 7 2	li 8 2	li 9 2
SiO_2	53,41	53,44	52,35	52,14	53,65	51,75	52,97	52,93	54,27	50,69	51,18	52,55	52,89	52,79	53,77	52,51	53,32	53,14
TiO_2	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00
Al_2O_3	0,24	0,27	0,22	0,29	0,26	0,21	0,22	0,25	0,19	0,31	0,20	0,29	0,28	0,40	0,22	0,26	0,21	0,21
FeO	21,33	20,70	21,52	20,36	20,42	22,19	20,86	20,99	21,70	22,97	23,12	24,89	21,60	21,31	21,13	20,77	20,55	20,72
MnO	0,19	0,22	0,23	0,20	0,24	0,21	0,29	0,26	0,23	0,29	0,26	0,35	0,29	0,24	0,20	0,26	0,27	0,23
MgO	10,98	11,45	10,09	11,41	11,24	10,21	10,44	10,61	9,03	9,21	9,51	8,01	10,28	9,87	9,63	10,39	9,90	10,31
CaO	11,49	11,58	10,76	11,47	11,23	10,32	11,03	11,95	10,81	11,80	11,01	11,88	11,69	10,52	10,86	11,31	11,21	10,93
Na_2O	0,16	0,16	0,18	0,17	0,12	0,11	0,16	0,16	0,20	0,12	0,17	0,15	0,11	0,32	0,16	0,17	0,13	0,18
K_2O	0,11	0,07	0,14	0,12	0,10	0,17	0,10	0,07	0,13	0,17	0,11	0,07	0,08	0,15	0,11	0,07	0,09	0,09
total	97,90	97,92	95,53	96,16	97,27	95,16	96,12	97,22	96,56	95,57	95,56	98,21	97,24	95,63	96,08	95,76	95,67	95,82
ferrous form																		
Si	7,97	7,95	8,02	7,91	8,01	7,98	8,03	7,96	8,18	7,88	7,93	7,97	7,97	8,05	8,14	8,00	8,10	8,07
Al	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,06	0,04	0,05	0,05	0,07	0,04	0,05	0,04	0,04
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	2,44	2,54	2,30	2,58	2,50	2,35	2,36	2,38	2,03	2,13	2,20	1,81	2,31	2,24	2,17	2,36	2,24	2,33
Fe	2,66	2,58	2,76	2,58	2,55	2,86	2,65	2,64	2,74	2,99	3,00	3,16	2,72	2,72	2,67	2,65	2,61	2,63
Mn	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Ca	1,84	1,85	1,77	1,87	1,80	1,71	1,79	1,93	1,75	1,96	1,83	1,93	1,89	1,72	1,76	1,85	1,82	1,78
Na	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,03	0,05	0,05	0,06	0,04	0,05	0,04	0,03	0,09	0,05	0,05	0,04	0,05
K	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02
total	15,04	15,05	15,00	15,10	14,99	15,03	14,98	15,05	14,84	15,13	15,09	15,03	15,03	14,97	14,88	15,00	14,91	14,95
ferric form																		
Si	8,12	8,12	8,22	8,06	8,13	8,01	8,18	7,98	8,29	7,85	8,03	7,97	7,99	8,09	8,22	8,03	8,17	8,24
Al	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,06	0,04	0,05	0,05	0,07	0,04	0,05	0,04	0,04
Ti	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	-0,88	-0,96	-1,17	-0,83	-0,71	-0,17	-0,85	-0,08	-0,62	0,17	-0,61	0,00	-0,11	-0,19	-0,46	-0,16	-0,36	-0,98
Mg	2,49	2,59	2,36	2,63	2,54	2,36	2,40	2,38	2,06	2,13	2,23	1,81	2,31	2,25	2,19	2,37	2,26	2,38
Fe	3,59	3,59	3,99	3,46	3,30	3,04	3,55	2,73	3,39	2,81	3,64	3,16	2,84	2,91	3,16	2,82	2,99	3,67
Mn	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Ca	1,87	1,88	1,81	1,90	1,82	1,71	1,83	1,93	1,77	1,96	1,85	1,93	1,89	1,73	1,78	1,85	1,84	1,82
Na	0,05	0,05	0,06	0,05	0,03	0,03	0,05	0,05	0,06	0,04	0,05	0,04	0,03	0,09	0,05	0,05	0,04	0,06
K	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02
total	15,33	15,37	15,38	15,37	15,22	15,09	15,25	15,07	15,04	15,07	15,29	15,03	15,06	15,03	15,03	15,06	15,02	15,27
wt% Fe_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
wt% FeO	21,33	20,70	21,52	20,36	20,42	22,19	20,86	20,99	21,70	21,67	23,12	24,89	21,60	21,31	21,13	20,77	20,55	20,72
ferrous total	97,90	97,92	95,53	96,16	97,27	95,16	96,12	97,22	96,56	95,57	95,56	98,21	97,24	95,63	96,08	95,76	95,67	95,82
ferric total	97,90	97,92	95,53	96,16	97,27	95,16	96,12	97,22	96,56	95,71	95,56	98,21	97,24	95,63	96,08	95,76	95,67	95,82
wt% H2O	1,97	1,97	1,91	1,94	1,98	1,94	1,94	1,99	1,96	1,94	1,91	1,98	1,98	1,96	1,96	1,96	1,96	1,93
Total Fe2+W	99,87	99,89	97,44	98,10	99,25	97,10	98,06	99,21	98,52	97,50	97,47	100,18	99,23	97,59	98,04	97,72	97,63	97,75
Full Total	99,87	99,89	97,44	98,10	99,25	97,10	98,06	99,21	98,52	97,65	97,47	100,18	99,23	97,59	98,04	97,72	97,63	97,75

Table A18: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Capo Calamita deposit (n = 58)

Mineral	Amphibole																	
Sample No	C 303, light								C 303 li3, dark									
POM*	li 11 2	core	core	core	core	core	core	core	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	52,09	51,48	50,53	52,50	51,79	52,93	49,24	49,50	52,09	53,38	52,90	51,21	51,52	51,73	51,44	50,81	49,18	51,17
TiO_2	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,02	0,04	0,02	0,00	0,01
Al_2O_3	0,21	0,22	0,14	0,09	0,16	0,22	0,15	0,09	0,26	0,16	0,16	0,18	0,28	0,22	0,24	0,25	0,24	0,26
FeO	21,05	22,19	22,31	20,91	21,73	20,46	22,67	20,71	22,30	22,04	22,17	25,19	23,27	23,92	23,53	23,40	23,52	23,07
MnO	0,23	0,20	0,24	0,26	0,26	0,23	0,24	0,58	0,28	0,23	0,25	0,25	0,22	0,22	0,25	0,28	0,18	0,20
MgO	10,47	9,43	9,35	10,12	10,47	10,71	9,62	9,12	8,50	9,47	9,54	7,44	8,63	8,19	8,50	8,04	8,23	9,23
CaO	11,18	10,73	10,80	11,82	10,98	11,36	9,85	15,27	12,67	11,99	11,58	10,87	11,09	11,41	11,17	12,26	10,81	10,64
Na_2O	0,17	0,18	0,17	0,19	0,13	0,17	0,20	0,09	0,16	0,10	0,14	0,13	0,15	0,09	0,19	0,14	0,16	0,17
K_2O	0,08	0,13	0,17	0,11	0,07	0,08	0,11	0,07	0,05	0,08	0,09	0,16	0,13	0,12	0,10	0,04	0,11	0,12
total	95,48	94,56	93,71	95,99	95,58	96,16	92,08	95,43	96,33	97,45	96,87	95,42	95,29	95,93	95,46	95,25	92,42	94,87
ferrous form																		
Si	7,95	8,01	7,96	8,00	7,95	8,01	7,92	7,74	7,99	8,04	8,02	8,01	8,00	8,00	7,99	7,94	7,93	7,97
Al	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,02	0,05	0,03	0,03	0,03	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	2,40	2,19	2,20	2,30	2,40	2,42	2,31	2,13	1,94	2,13	2,16	1,74	2,00	1,89	1,97	1,87	1,98	2,14
Fe	2,79	2,89	2,94	2,67	2,79	2,59	3,05	2,71	2,86	2,77	2,81	3,30	3,02	3,09	3,06	3,06	3,17	3,00
Mn	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,08	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,02	0,03
Ca	1,81	1,79	1,82	1,93	1,81	1,84	1,70	2,56	2,08	1,93	1,88	1,82	1,84	1,89	1,86	2,05	1,87	1,78
Na	0,04	0,06	0,05	0,05	0,04	0,05	0,06	0,03	0,05	0,03	0,04	0,04	0,05	0,03	0,06	0,04	0,05	0,05
K	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
total	15,06	15,01	15,07	15,03	15,06	15,00	15,11	15,27	15,02	14,97	14,99	15,00	15,01	15,00	15,03	15,06	15,08	15,04
ferric form																		
Si	7,94	8,02	8,13	8,08	7,94	8,03	7,87	7,63	8,15	8,25	8,23	8,21	8,11	8,05	8,11	7,95	7,91	7,98
Al	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,02	0,05	0,03	0,03	0,03	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,07	-0,05	-0,98	-0,42	0,07	-0,11	0,25	0,69	-0,96	-1,21	-1,19	-1,12	-0,64	-0,26	-0,70	-0,04	0,13	-0,09
Mg	2,39	2,19	2,24	2,32	2,39	2,42	2,29	2,09	1,98	2,18	2,21	1,78	2,03	1,90	2,00	1,87	1,97	2,15
Fe	2,72	2,94	3,99	3,11	2,72	2,71	2,79	1,98	3,88	4,06	4,08	4,50	3,71	3,37	3,80	3,10	3,03	3,10
Mn	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,08	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,02	0,03
Ca	1,80	1,79	1,86	1,95	1,80	1,85	1,69	2,52	2,13	1,98	1,93	1,87	1,87	1,90	1,89	2,05	1,86	1,78
Na	0,04	0,06	0,05	0,06	0,04	0,05	0,06	0,03	0,05	0,03	0,04	0,04	0,05	0,03	0,06	0,04	0,05	0,05
K	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
total	15,04	15,03	15,39	15,16	15,04	15,04	15,03	15,04	15,33	15,37	15,38	15,37	15,22	15,09	15,25	15,07	15,04	15,07
wt% Fe_2O_3	0,55	0,00	0,00	0,00	0,57	0,00	2,04	5,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,09	0,00
wt% FeO	20,55	22,19	22,31	20,91	21,22	20,46	20,83	15,34	22,30	22,04	22,17	25,19	23,27	23,92	23,53	23,40	22,54	23,07
ferrous total	95,48	94,56	93,71	95,99	95,58	96,16	92,08	95,43	96,33	97,45	96,87	95,42	95,29	95,93	95,46	95,25	92,42	94,87
ferric total	95,53	94,56	93,71	95,99	95,64	96,16	92,28	96,03	96,33	97,45	96,87	95,42	95,29	95,93	95,46	95,25	92,53	94,87
wt% H2O	1,96	1,93	1,86	1,95	1,96	1,98	1,88	1,95	1,92	1,94	1,93	1,87	1,90	1,93	1,90	1,92	1,87	1,92
Total Fe2+W	97,43	96,49	95,58	97,94	97,54	98,13	93,96	97,38	98,24	99,39	98,80	97,29	97,20	97,86	97,36	97,17	94,29	96,79
Full Total	97,49	96,49	95,58	97,94	97,60	98,13	94,16	97,98	98,24	99,39	98,80	97,29	97,20	97,86	97,36	97,17	94,40	96,79

Table A18: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Capo Calamita deposit (n = 58)

Mineral	Amphibole																
Sample No	C 303 li3, dark				C 303 li3, dark										C 170		
POM*	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	11	12	13
SiO_2	52,44	49,96	51,81	52,21	52,14	52,57	52,21	52,61	51,81	53,04	51,44	52,33	52,09	50,31	50,21	49,03	49,64
TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,02	0,05	0,00	0,00	0,02	0,01	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00
Al_2O_3	0,22	0,19	0,29	0,21	0,29	0,19	0,19	0,18	0,20	0,19	0,21	0,16	0,21	0,21	0,84	0,30	0,41
FeO	23,57	22,99	23,91	24,36	23,47	23,27	23,87	24,91	23,57	22,45	23,37	24,09	24,00	24,99	26,54	28,59	27,90
MnO	0,26	0,21	0,25	0,27	0,24	0,19	0,30	0,27	0,23	0,22	0,25	0,25	0,34	0,33	0,72	0,88	0,87
MgO	8,63	8,47	8,43	8,44	8,43	8,86	8,32	8,17	8,59	9,59	8,84	8,32	8,63	8,09	10,27	12,06	11,90
CaO	11,67	11,40	11,74	11,73	11,42	11,72	11,85	11,73	11,51	11,86	10,93	11,23	11,77	10,12	8,01	4,04	4,41
Na_2O	0,16	0,14	0,15	0,14	0,15	0,15	0,11	0,13	0,08	0,11	0,18	0,15	0,14	0,15	0,25	0,27	0,24
K_2O	0,06	0,09	0,05	0,06	0,09	0,07	0,05	0,06	0,08	0,03	0,15	0,11	0,06	0,22	0,33	0,40	0,36
total	97,01	93,46	96,62	97,44	96,22	97,05	96,93	98,10	96,07	97,49	95,39	96,64	97,27	94,41	97,17	95,56	95,73
ferrous form																	
Si	8,00	7,94	7,96	7,97	8,02	8,00	7,99	7,98	7,99	8,00	7,98	8,03	7,96	7,96	8,08	8,06	8,10
Al	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,16	0,06	0,08
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	1,96	2,01	1,93	1,92	1,93	2,01	1,90	1,85	1,97	2,16	2,05	1,90	1,96	1,91	2,47	2,95	2,90
Fe	3,01	3,06	3,07	3,11	3,02	2,96	3,06	3,16	3,04	2,83	3,03	3,09	3,07	3,31	3,57	3,93	3,81
Mn	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,10	0,12	0,12
Ca	1,91	1,94	1,93	1,92	1,88	1,91	1,94	1,91	1,90	1,92	1,82	1,85	1,93	1,72	1,38	0,71	0,77
Na	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,02	0,03	0,06	0,04	0,04	0,04	0,08	0,09	0,08
K	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01	0,04	0,07	0,08	0,08
total	15,01	15,07	15,04	15,04	14,99	15,01	15,01	15,02	15,01	15,00	15,04	14,99	15,05	15,06	15,91	16,00	15,93
ferric form																	
Si	8,15	7,92	7,98	7,96	8,04	8,03	8,00	8,11	8,00	8,01	8,17	8,12	7,95	7,95	8,02	7,99	8,04
Al	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,16	0,06	0,08
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	-0,86	0,13	-0,08	0,04	-0,12	-0,16	-0,05	-0,76	-0,04	-0,09	-1,07	-0,53	0,03	0,09	0,38	0,38	0,38
Mg	2,00	2,00	1,93	1,92	1,94	2,02	1,90	1,88	1,98	2,16	2,09	1,92	1,96	1,90	2,45	2,93	2,87
Fe	3,92	2,92	3,16	3,07	3,14	3,13	3,10	3,97	3,09	2,93	4,18	3,65	3,03	3,22	3,16	3,51	3,39
Mn	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,10	0,12	0,12
Ca	1,94	1,94	1,94	1,92	1,89	1,92	1,95	1,94	1,90	1,92	1,86	1,87	1,92	1,71	1,37	0,71	0,77
Na	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,04	0,02	0,03	0,06	0,05	0,04	0,04	0,08	0,08	0,08
K	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01	0,04	0,07	0,08	0,08
total	15,29	15,03	15,06	15,03	15,03	15,06	15,02	15,27	15,03	15,03	15,39	15,16	15,04	15,04	15,78	15,87	15,80
wt% Fe_2O_3	0,00	1,10	0,00	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,72	3,19	3,13	3,15
wt% FeO	23,57	22,00	23,91	24,04	23,47	23,27	23,87	24,91	23,57	22,45	23,37	24,09	23,74	24,34	23,67	25,77	25,06
ferrous total	97,01	93,46	96,62	97,44	96,22	97,05	96,93	98,10	96,07	97,49	95,39	96,64	97,27	94,41	97,17	95,56	95,73
ferric total	97,01	93,57	96,62	97,48	96,22	97,05	96,93	98,10	96,07	97,49	95,39	96,64	97,30	94,48	97,49	95,88	96,05
wt% H2O	1,93	1,89	1,95	1,97	1,95	1,96	1,96	1,94	1,94	1,98	1,89	1,93	1,96	1,90	1,88	1,84	1,85
Total Fe2+W	98,94	95,35	98,57	99,41	98,16	99,01	98,89	100,05	98,01	99,47	97,27	98,58	99,23	96,31	99,04	97,40	97,58
Full Total	98,94	95,46	98,57	99,45	98,16	99,01	98,89	100,05	98,01	99,47	97,27	98,58	99,26	96,38	99,36	97,72	97,90

Table A18: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Capo Calamita deposit (n = 58)

Mineral	Amphibole				
Sample No	C 373				
POM*	51	1	13	15	20
SiO_2	46,68	53,61	53,99	55,45	53,28
TiO_2	0,00	0,02	0,08	0,00	0,00
Al_2O_3	0,67	0,13	0,14	0,19	0,19
FeO	34,53	19,44	18,75	21,53	22,09
MnO	0,22	0,67	0,94	0,58	0,75
MgO	9,26	12,95	12,21	13,40	11,85
CaO	1,43	6,88	8,77	4,15	4,37
Na_2O	0,09	0,06	0,05	0,06	0,05
K_2O	0,10	0,03	0,03	0,03	0,04
total	92,99	93,80	95,01	95,39	92,62
ferrous form					
Si	8,05	8,52	8,49	8,63	8,62
Al	0,14	0,02	0,03	0,03	0,04
Ti	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Mg	2,38	3,07	2,86	3,11	2,86
Fe	4,98	2,58	2,47	2,80	2,99
Mn	0,03	0,09	0,13	0,08	0,10
Ca	0,26	1,17	1,48	0,69	0,76
Na	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
K	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
total	15,90	15,48	15,49	15,37	15,38
ferric form					
Si	7,99	8,45	8,43	8,56	8,55
Al	0,14	0,02	0,03	0,03	0,04
Ti	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	2,36	3,04	2,84	3,08	2,83
Fe	4,56	2,18	2,06	2,40	2,58
Mn	0,03	0,09	0,12	0,08	0,10
Ca	0,26	1,16	1,47	0,69	0,75
Na	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
K	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
total	15,78	15,36	15,37	15,24	15,25
wt% Fe_2O_3	2,98	3,24	3,27	3,31	3,18
wt% FeO	31,85	16,53	15,81	18,56	19,23
ferrous total	92,99	93,80	95,01	95,39	92,62
ferric total	93,28	94,13	95,33	95,72	92,93
wt% H2O	1,75	1,90	1,92	1,94	1,87
Total Fe2+W	94,74	95,71	96,93	97,33	94,49
Full Total	95,04	96,03	97,25	97,66	94,80

Table A18: Fe3+-correction and water content of microprob

Mineral	Amphibole																			
Sample No	412b																			
POM*	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22
SiO_2	51,48	51,32	51,72	48,94	51,21	51,52	48,96	50,64	50,56	51,10	50,57	51,01	51,03	50,71	51,25	51,52	51,26	50,92	51,14	53,77
TiO_2	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,04	0,06	0,04	0,01	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00
Al_2O_3	1,28	1,23	1,10	2,96	1,68	1,29	0,29	1,81	1,79	1,77	1,72	1,74	1,76	1,75	1,77	1,89	1,79	1,77	1,54	0,71
FeO	24,87	25,33	24,71	25,77	25,56	25,72	23,53	26,94	26,59	26,29	27,03	25,84	25,83	24,88	24,66	24,49	23,49	24,86	24,74	21,14
MnO	0,34	0,32	0,25	0,26	0,31	0,38	0,55	0,21	0,30	0,24	0,26	0,27	0,19	0,26	0,21	0,26	0,27	0,33	0,31	0,27
MgO	7,34	7,30	7,19	6,31	7,04	6,88	5,62	6,09	5,93	6,08	6,33	6,63	6,87	7,21	7,33	7,75	8,01	7,63	7,76	9,97
CaO	0,26	0,23	0,19	0,42	0,28	0,16	0,06	0,32	0,32	0,29	0,32	0,31	0,29	0,32	0,29	0,34	0,32	0,25	0,29	0,10
Na_2O	11,66	11,55	11,55	11,57	11,60	11,69	15,30	11,52	11,56	11,62	11,55	11,53	11,62	11,63	11,68	11,69	11,70	11,73	11,66	12,15
K_2O	0,16	0,15	0,12	0,21	0,11	0,10	0,04	0,17	0,17	0,18	0,16	0,14	0,15	0,13	0,14	0,13	0,14	0,13	0,14	0,05
total	97,38	97,42	96,85	96,47	97,80	97,73	94,35	97,74	97,27	97,62	97,95	97,51	97,75	96,90	97,35	98,10	96,98	97,62	97,60	98,15
ferrous form																				
Si	8,30	8,28	8,36	8,04	8,24	8,30	8,28	8,21	8,24	8,27	8,19	8,25	8,23	8,22	8,25	8,22	8,24	8,19	8,22	8,41
Al	0,24	0,23	0,21	0,57	0,32	0,24	0,06	0,35	0,34	0,34	0,33	0,33	0,33	0,33	0,34	0,36	0,34	0,34	0,29	0,13
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	1,76	1,76	1,73	1,54	1,69	1,65	1,42	1,47	1,44	1,47	1,53	1,60	1,65	1,74	1,76	1,84	1,92	1,83	1,86	2,32
Fe	3,35	3,42	3,34	3,54	3,44	3,47	3,33	3,65	3,62	3,56	3,66	3,49	3,48	3,37	3,32	3,27	3,16	3,35	3,33	2,76
Mn	0,05	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05	0,08	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04
Ca	0,04	0,04	0,03	0,07	0,05	0,03	0,01	0,05	0,06	0,05	0,06	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06	0,05	0,04	0,05	0,02
Na	3,64	3,61	3,62	3,68	3,62	3,65	5,02	3,62	3,65	3,64	3,63	3,61	3,63	3,66	3,65	3,62	3,65	3,66	3,64	3,68
K	0,03	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,01	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01
total	17,42	17,42	17,36	17,54	17,42	17,41	18,20	17,44	17,43	17,40	17,47	17,41	17,43	17,45	17,42	17,42	17,43	17,48	17,46	17,37
ferric form																				
Si	8,23	8,22	8,29	7,97	8,17	8,23	8,22	8,15	8,17	8,20	8,13	8,18	8,16	8,16	8,18	8,15	8,18	8,13	8,16	8,34
Al	0,24	0,23	0,21	0,57	0,32	0,24	0,06	0,34	0,34	0,34	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,35	0,34	0,33	0,29	0,13
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	1,75	1,74	1,72	1,53	1,68	1,64	1,41	1,46	1,43	1,45	1,52	1,58	1,64	1,73	1,74	1,83	1,90	1,82	1,85	2,31
Fe	2,94	3,01	2,93	3,13	3,03	3,05	2,92	3,24	3,21	3,14	3,25	3,08	3,07	2,96	2,91	2,86	2,75	2,94	2,92	2,36
Mn	0,05	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05	0,08	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Ca	0,04	0,04	0,03	0,07	0,05	0,03	0,01	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,04	0,05	0,02
Na	3,61	3,59	3,59	3,65	3,59	3,62	4,98	3,59	3,62	3,62	3,60	3,58	3,60	3,63	3,62	3,59	3,62	3,63	3,61	3,65
K	0,03	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,01	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01
total	17,28	17,28	17,22	17,40	17,28	17,27	18,06	17,30	17,29	17,26	17,33	17,27	17,30	17,31	17,28	17,28	17,29	17,34	17,32	17,23
wt% Fe_2O_3	3,19	3,19	3,18	3,13	3,20	3,19	3,04	3,17	3,16	3,18	3,17	3,18	3,19	3,17	3,20	3,23	3,20	3,20	3,20	3,29
wt% FeO	22,00	22,46	21,85	22,95	22,68	22,85	20,79	24,09	23,75	23,43	24,17	22,98	22,96	22,03	21,78	21,59	20,61	21,98	21,86	18,18
ferrous total	97,38	97,42	96,85	96,47	97,80	97,73	94,35	97,74	97,27	97,62	97,95	97,51	97,75	96,90	97,35	98,10	96,98	97,62	97,60	98,15
ferric total	97,70	97,74	97,17	96,79	98,12	98,05	94,65	98,06	97,58	97,94	98,27	97,83	98,07	97,21	97,67	98,43	97,30	97,94	97,92	98,48
wt% H2O	1,88	1,87	1,87	1,84	1,88	1,88	1,79	1,86	1,86	1,87	1,87	1,87	1,87	1,86	1,88	1,89	1,88	1,88	1,88	1,93
Total Fe2+W	99,26	99,30	98,72	98,31	99,68	99,61	96,13	99,60	99,12	99,49	99,81	99,38	99,62	98,76	99,23	100,00	98,85	99,50	99,48	100,09
Full Total	99,58	99,62	99,04	98,63	100,00	99,93	96,44	99,92	99,44	99,81	100,13	99,70	99,94	99,08	99,55	100,32	99,18	99,82	99,80	100,42

Table A19: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of amphiboles from the Rio Marina deposit (412b)

Mineral	Garnet														Garnet	
Sample No	G 282														G 282	
POM*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	mean	max
SiO_2	38,85	38,68	38,59	38,74	38,66	38,73	38,54	38,63	38,71	38,33	38,30	38,56	38,50	38,19	38,57	38,85
TiO_2	0,44	0,46	0,28	0,29	0,27	0,28	0,22	0,22	0,26	0,23	0,20	0,21	0,36	0,33	0,29	0,46
Al_2O_3	15,24	15,92	15,82	16,27	16,23	15,82	16,09	16,13	15,91	16,18	15,79	15,14	15,73	15,80	15,86	16,27
FeO_{tot}	12,57	12,05	12,20	11,89	11,76	11,96	12,22	11,93	11,86	12,11	12,50	12,88	12,34	12,32	12,19	12,88
MnO	1,71	1,81	1,82	1,81	1,85	1,84	1,96	1,95	1,81	1,89	1,86	1,65	1,74	1,81	1,82	1,96
MgO	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,10	0,09	0,09	0,08	0,09	0,08	0,06	0,08	0,08	0,10
CaO	30,11	29,42	29,62	29,34	29,45	29,32	29,09	29,29	29,54	29,01	29,41	30,12	29,51	29,70	29,50	30,12
Na_2O	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,04
K_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	99,02	98,42	98,43	98,42	98,30	98,02	98,22	98,27	98,18	97,87	98,15	98,64	98,23	98,23	98,31	99,02
almandine	23,69	23,30	23,38	23,10	22,83	23,21	23,65	23,10	22,94	23,55	23,94	24,17	23,73	23,53	23,44	24,17
andradite	1,13	1,21	0,71	0,75	0,70	0,72	0,57	0,58	0,68	0,61	0,52	0,54	0,92	0,84	0,75	1,21
grossular	71,58	71,68	72,02	72,28	72,56	72,18	71,57	72,07	72,52	71,68	71,64	71,89	71,77	71,83	71,95	72,56
pyrope	0,27	0,26	0,28	0,27	0,27	0,27	0,33	0,32	0,31	0,27	0,30	0,26	0,19	0,26	0,28	0,33
spessartine	3,26	3,55	3,53	3,56	3,64	3,62	3,84	3,82	3,55	3,72	3,61	3,14	3,39	3,50	3,55	3,84
XFe	0,24	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,23	0,24
XCa	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,72	0,73	0,73	0,72	0,72	0,72	0,73	0,73	0,73	0,73
XMn	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04

Table A20: Molar proportions and classification of garnet from the Ginevro deposit, on the basis of 24 oxygens (G 282, n = 14)

Mineral	Garnet																	
Sample No	C 158																	
POM*	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
SiO_2	35,86	35,71	35,77	35,80	35,87	35,40	35,59	35,73	35,32	35,53	35,50	35,25	35,12	35,47	35,33	35,49	35,39	35,64
TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,03	0,05	0,08	0,05	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	0,00	0,27	0,00	0,08	0,05	0,13	0,09	0,34	0,19	0,10	0,10	0,10	0,14	0,19	0,24	0,21	0,13	0,07
FeO_{tot}	27,55	26,91	27,55	27,45	27,79	27,14	27,42	26,96	27,09	26,87	27,44	27,46	27,00	27,75	27,21	27,29	27,60	27,77
MnO	0,73	0,65	0,67	0,66	0,76	0,65	0,71	0,69	0,70	0,71	0,75	0,64	0,77	0,76	0,74	0,75	0,74	0,77
MgO	0,06	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,06	0,05	0,06	0,07	0,07	0,05	0,05	0,06	0,05	0,04	0,05
CaO	32,23	32,15	32,21	32,16	32,12	32,13	32,06	32,15	32,15	32,17	32,14	32,05	31,93	32,08	32,28	32,16	31,90	31,99
Na_2O	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
K_2O	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	96,43	95,75	96,25	96,22	96,69	95,51	95,94	95,93	95,51	95,43	96,04	95,62	95,08	96,38	95,91	95,95	95,83	96,29
almandine	1,67	0,44	1,80	1,54	2,10	1,27	1,70	0,43	1,21	0,65	1,74	2,10	1,32	2,28	1,26	1,39	2,29	2,36
andradite	93,92	95,19	93,83	94,23	94,05	93,93	94,09	95,25	93,88	94,30	93,51	93,28	93,75	93,78	93,76	93,93	93,48	93,64
grossular	2,42	2,61	2,56	2,36	1,80	2,97	2,34	2,41	3,06	3,12	2,58	2,74	2,78	1,95	2,99	2,70	2,18	1,97
pyrope	0,27	0,19	0,22	0,18	0,17	0,22	0,18	0,26	0,19	0,24	0,29	0,28	0,23	0,20	0,25	0,20	0,18	0,22
spessartine	1,72	1,57	1,58	1,57	1,80	1,54	1,69	1,65	1,66	1,69	1,77	1,52	1,85	1,79	1,74	1,78	1,76	1,81
XFe	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02
XCa	0,96	0,98	0,96	0,97	0,96	0,97	0,96	0,98	0,97	0,97	0,96	0,96	0,97	0,96	0,97	0,97	0,96	0,96
XMn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

Table A21: Molar proportions and classification of unzoned garnet from the Capo Calamita deposit, on the basis of 24 oxygens (n = 54)

Mineral	Garnet																
Sample No	C 158					C 303											
POM*	23	24	25	26	27	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO_2	35,20	35,15	35,41	35,67	35,51	35,94	35,74	35,90	35,34	35,27	35,32	35,10	35,03	34,94	35,08	34,94	34,42
TiO_2	0,06	0,15	0,02	0,02	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	0,05
Al_2O_3	0,10	0,08	0,07	0,13	0,14	0,19	0,32	0,27	0,24	0,23	0,23	0,26	0,21	0,19	0,13	0,05	0,07
FeO_{tot}	26,99	27,43	27,46	27,48	27,19	27,40	27,53	27,70	27,67	27,68	27,50	27,70	27,77	27,92	27,59	27,87	27,84
MnO	0,75	0,77	0,65	0,74	0,67	0,50	0,52	0,51	0,52	0,51	0,53	0,50	0,53	0,56	0,55	0,58	0,56
MgO	0,06	0,03	0,03	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,08	0,04	0,05	0,02	0,04
CaO	32,21	32,06	32,06	32,27	32,17	32,75	32,57	32,43	32,59	32,58	32,42	32,81	32,46	32,44	32,93	32,77	32,92
Na_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02
K_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00												
total	95,37	95,68	95,70	96,36	95,77	96,88	96,73	96,87	96,41	96,31	96,04	96,40	96,09	96,11	96,38	96,22	95,91
almandine	1,11	2,04	2,01	1,58	1,23	1,42	0,95	1,40	1,67	2,09	2,21	1,88	2,27	2,62	2,98	2,04	2,87
andradite	93,57	93,55	93,65	93,89	94,16	93,83	94,50	94,60	93,16	92,83	92,89	92,34	92,32	92,15	90,76	91,76	90,11
grossular	3,30	2,43	2,66	2,59	2,76	3,31	3,11	2,51	3,71	3,75	3,49	4,50	3,78	3,76	4,72	4,77	5,51
pyrope	0,25	0,14	0,14	0,21	0,22	0,26	0,20	0,22	0,19	0,14	0,17	0,13	0,33	0,16	0,22	0,08	0,14
spessartine	1,77	1,83	1,54	1,74	1,60	1,18	1,24	1,21	1,21	1,19	1,24	1,16	1,24	1,30	1,26	1,35	1,29
XFe	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03
XCa	0,97	0,96	0,96	0,96	0,97	0,97	0,98	0,97	0,97	0,97	0,96	0,97	0,96	0,96	0,96	0,97	0,96
XMn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Table A21: Molar proportions and classification of unzoned garnet from the Capo Calamita deposit, on the basis of 24 oxygens (n = 54)

Mineral	Garnet																			
Sample No	C 303																			
POM*	16	17	18	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	mean	max
SiO_2	34,64	34,27	35,13	35,49	35,11	35,54	35,41	35,03	35,36	35,34	35,14	35,21	35,32	35,15	35,24	35,02	35,03	35,03	35,32	35,94
TiO_2	0,00	0,00	0,03	0,01	0,04	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,02	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,15
Al_2O_3	0,10	0,07	0,88	0,66	0,58	0,53	0,78	0,74	0,71	0,65	0,59	0,56	0,53	0,52	0,47	0,43	0,49	0,49	0,28	0,88
FeO_{tot}	28,01	27,69	26,37	26,89	27,14	27,23	27,58	27,23	27,00	27,27	27,12	27,14	27,23	27,35	27,44	27,56	27,29	27,28	27,39	28,01
MnO	0,66	0,59	0,53	0,55	0,55	0,55	0,52	0,54	0,55	0,51	0,55	0,52	0,53	0,56	0,54	0,55	0,57	0,57	0,62	0,77
MgO	0,02	0,06	0,02	0,03	0,01	0,03	0,06	0,03	0,05	0,05	0,04	0,02	0,02	0,05	0,01	0,06	0,02	0,02	0,04	0,08
CaO	33,00	32,59	33,17	32,88	32,42	32,59	32,98	33,10	32,71	32,55	32,79	32,80	32,62	32,89	32,43	32,61	32,31	32,31	32,44	33,17
Na_2O	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03
K_2O																			0,00	0,01
total	96,42	95,27	96,14	96,50	95,85	96,48	97,33	96,67	96,41	96,37	96,22	96,31	96,29	96,57	96,14	96,23	95,72	95,71	96,12	97,33
almandine	3,29	3,21	3,17	0,03	0,44	1,26	1,47	0,52	0,43	0,83	0,72	0,88	0,98	1,22	1,41	1,88	1,50	1,59	1,60	3,29
andradite	89,63	89,87	89,56	94,37	95,71	93,34	92,85	93,68	94,24	94,62	93,68	93,37	93,95	93,06	94,28	92,77	93,73	93,47	93,36	95,71
grossular	5,52	5,31	5,92	4,19	2,49	3,97	4,23	4,38	3,82	3,10	4,17	4,27	3,62	4,22	2,98	3,83	3,32	3,49	3,38	5,92
pyrope	0,07	0,24	0,10	0,11	0,05	0,13	0,24	0,10	0,22	0,20	0,15	0,08	0,08	0,19	0,04	0,23	0,09	0,09	0,18	0,33
spessartine	1,50	1,36	1,21	1,30	1,31	1,29	1,21	1,25	1,29	1,20	1,29	1,23	1,25	1,31	1,29	1,29	1,36	1,36	1,46	1,85
XFe	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
XCa	0,95	0,95	0,96	0,99	0,98	0,97	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,99
XMn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02

Table A21: Molar proportions and classification of unzoned garnet from the Capo Calamita deposit, on the basis of 24 oxygens (n = 54)

Mineral	Garnet																	
Sample No	C 373														inner	core		
POM*	1 li1	3 li1	4 li1	5 li1	6 li1	7 li1	9 li1	10 li1	11 li1	13 li1	15 li1	18 li1	19 li1	20 li1	21 li1	1 li2	3 li2	4 li2
SiO_2	35,81	35,51	35,87	35,62	35,57	35,55	35,73	35,76	35,77	36,08	35,79	35,96	35,98	35,84	35,80	35,84	35,89	35,40
TiO_2	0,04	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,04	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00	0,06	0,00
Al_2O_3	0,25	0,17	0,15	0,16	0,09	0,04	0,03	0,04	1,49	1,63	0,12	0,15	0,62	0,11	0,11	0,66	1,27	0,16
FeO_{tot}	27,41	27,68	27,83	27,41	27,26	27,73	27,90	28,16	25,76	25,50	27,60	27,75	26,98	26,83	27,37	26,95	25,98	27,35
MnO	0,37	0,33	0,35	0,29	0,35	0,31	0,33	0,28	0,31	0,63	0,54	0,42	0,61	0,56	0,50	0,53	0,65	0,83
MgO	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,06	0,06	0,05	0,04	0,06	0,04	0,05
CaO	32,68	32,77	32,93	32,62	32,43	32,69	32,55	32,65	32,84	32,54	32,62	32,51	32,53	32,59	32,62	32,54	32,51	32,32
Na_2O	0,02	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03
K_2O	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
total	96,62	96,54	97,19	96,14	95,80	96,37	96,60	96,93	96,21	96,43	96,74	96,89	96,81	96,00	96,44	96,59	96,40	96,14
almandine	1,12	1,98	1,84	1,49	1,36	2,21	2,43	2,86	3,03	3,88	1,59	1,78	0,20	0,09	1,20	0,13	2,58	1,49
andradite	94,47	93,16	93,41	93,85	93,81	92,92	93,50	92,99	88,28	86,74	93,84	94,37	95,38	94,72	93,93	95,36	89,76	93,09
grossular	3,29	3,94	3,74	3,81	3,54	3,97	3,19	3,34	7,84	7,76	3,18	2,61	2,73	3,65	3,51	2,97	5,96	3,11
pyrope	0,14	0,14	0,18	0,15	0,18	0,16	0,12	0,16	0,12	0,17	0,12	0,26	0,23	0,20	0,18	0,27	0,15	0,19
spessartine	0,88	0,78	0,82	0,70	0,83	0,74	0,77	0,66	0,73	1,44	1,26	0,98	1,46	1,34	1,18	1,28	1,51	1,95
XFe	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01
XCa	0,98	0,97	0,97	0,98	0,98	0,97	0,97	0,96	0,96	0,95	0,97	0,97	0,98	0,98	0,97	0,98	0,96	0,96
XMn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02

Table A22: Molar proportions and classification of zoned garnet from the Capo Calamita deposit, on the basis of 24 oxygens (C373)

Mineral	Garnet												
Sample No	outer	core											outer rim
POM*	6 li2	1 li1li3	2 li1li3	3 li1li3	4 li1li3	5 li1li3	6 li1li3	7 li1li3	8 li1li3	25 li1li3	27 li1li3	29 li1li3	31 li1li3
SiO_2	35,82	35,62	35,66	35,87	35,82	35,91	35,78	35,89	35,76	36,02	35,94	35,91	35,37
TiO_2	0,04	0,01	0,05	0,00	0,01	0,03	0,03	0,00	0,01	0,07	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	0,16	0,91	0,04	0,02	0,03	0,04	0,08	0,18	0,10	0,06	0,03	0,03	0,02
FeO_{tot}	27,24	26,69	27,63	27,85	27,67	27,71	27,63	27,34	27,38	27,15	27,69	27,91	27,52
MnO	0,62	0,35	0,36	0,36	0,33	0,33	0,37	0,31	0,35	0,35	0,39	0,40	0,30
MgO	0,01	0,05	0,05	0,04	0,05	0,03	0,03	0,04	0,04	0,06	0,04	0,04	0,04
CaO	32,30	32,74	32,65	32,56	32,57	32,60	32,55	32,76	32,73	32,61	32,62	32,69	32,74
Na_2O	0,02	0,00	0,00	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01
K_2O	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
total	96,22	96,37	96,43	96,73	96,48	96,68	96,48	96,53	96,38	96,36	96,70	96,98	96,01
almandine	0,97	0,65	1,89	2,18	1,90	1,85	1,81	1,00	1,25	0,59	1,79	2,19	1,97
andradite	94,86	93,86	93,48	93,51	93,78	93,87	93,96	94,38	93,87	95,09	93,86	93,40	92,60
grossular	2,54	4,44	3,57	3,13	3,33	3,16	3,21	3,73	3,84	3,13	3,28	3,31	4,49
pyrope	0,04	0,22	0,22	0,14	0,20	0,12	0,14	0,15	0,17	0,24	0,15	0,17	0,18
spessartine	1,47	0,83	0,84	0,85	0,78	0,78	0,88	0,74	0,82	0,83	0,92	0,93	0,71
XFe	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
XCa	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,98	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97
XMn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Table A22: Molar proportions and classification of zoned garnet from the Capo Calamita deposit, on the basis of 24 oxygens (C373)

Mineral	Garnet																	
Sample No	C 303	rim				core												
POM*	1 li1	2 li1	3 li1	4 li1	anisotr	42 li3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO_2	35,31	35,53	35,40	35,47	35,81	35,81	35,76	35,76	35,86	35,58	35,40	35,36	35,42	35,29	35,77	35,45	35,44	35,64
TiO_2	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,03	0,00	0,04
Al_2O_3	0,65	0,61	0,70	0,61	0,44	1,38	0,17	0,06	0,08	0,23	0,81	0,36	0,66	0,26	0,50	0,59	0,47	0,45
FeO_{tot}	27,48	27,00	27,17	27,39	27,44	27,46	27,66	27,81	27,90	27,64	26,64	27,36	27,01	27,44	27,08	27,00	27,17	27,39
MnO	0,24	0,52	0,54	0,54	0,17	0,48	0,36	0,38	0,42	0,44	0,64	0,62	0,58	0,56	0,56	0,57	0,58	0,53
MgO	0,05	0,03	0,03	0,05	0,03	0,04	0,01	0,02	0,03	0,05	0,06	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02
CaO	32,30	32,44	32,27	32,34	32,30	32,67	32,80	32,81	32,96	32,81	33,46	32,66	32,90	32,56	32,67	32,90	32,69	32,87
Na_2O	0,04	0,04	0,05	0,04	0,09	0,05	0,04	0,05	0,05	0,00	0,05	0,00	0,05	0,06	0,04	0,07	0,08	0,01
K_2O	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
total	96,09	96,17	96,16	96,45	96,32	97,91	96,82	96,90	97,32	96,78	97,06	96,39	96,66	96,22	96,67	96,63	96,47	96,94
almandine	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,44	2,04	1,98	1,71	0,93	1,33	0,20	1,66	0,26	0,20	0,75	0,95
andradite	98,16	96,38	98,30	98,29	96,22	92,93	93,69	92,92	92,94	93,27	90,54	93,28	93,97	92,78	94,81	93,97	93,61	94,01
grossular	0,82	2,01	0,00	0,00	2,72	5,48	3,78	3,79	3,75	3,78	6,58	3,85	4,06	3,77	3,25	4,04	3,74	3,68
pyrope	0,22	0,13	0,13	0,21	0,14	0,16	0,05	0,07	0,11	0,21	0,24	0,08	0,11	0,14	0,13	0,07	0,10	0,07
spessartine	0,59	1,24	1,31	1,30	0,42	1,15	0,84	0,89	0,97	1,03	1,48	1,46	1,37	1,31	1,33	1,35	1,36	1,24
XFe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01
XCa	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99	0,98	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,98	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98
XMn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Table A23: Molar proportions and classification of zoned garnet from the Capo Calamita deposit, on the basis of 24 oxygens (C 303)

Mineral	Garnet																	
Sample No	C 303																	
POM*	13	14	15	16	17	18	19	20	21	23	24	25	26	27	28	29	30	31
SiO_2	35,46	35,56	35,48	35,40	35,72	35,56	35,37	35,77	35,64	35,64	35,90	35,75	35,58	35,37	35,56	35,60	35,23	35,75
TiO_2	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,06	0,04
Al_2O_3	0,40	0,34	0,27	0,57	0,51	0,41	0,56	1,24	0,46	1,35	2,10	1,01	0,93	0,58	0,55	1,10	0,46	0,38
FeO_{tot}	27,44	27,46	27,66	27,28	27,00	27,57	27,36	26,31	27,41	25,97	25,03	26,75	26,46	27,08	27,33	26,66	27,27	27,67
MnO	0,56	0,54	0,62	0,59	0,59	0,58	0,62	0,54	0,50	0,54	0,49	0,49	0,49	0,51	0,54	0,52	0,56	0,57
MgO	0,01	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03	0,02	0,05	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04	0,03
CaO	33,06	33,11	32,75	32,92	33,07	32,41	32,56	33,29	32,63	33,17	33,32	33,13	33,02	33,10	32,75	33,19	32,74	32,81
Na_2O	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	0,06	0,05	0,01	0,07	0,01	0,01	0,04	0,06	0,00	0,03	0,06	0,08	0,01
K_2O	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
total	96,95	97,06	96,84	96,82	96,96	96,63	96,54	97,23	96,75	96,73	96,92	97,20	96,62	96,68	96,80	97,19	96,45	97,26
almandine	1,16	1,12	1,78	0,81	-0,07	1,61	1,18	2,11	1,09	2,63	5,15	0,98	1,29	0,40	0,88	1,14	1,08	1,43
andradite	92,91	92,91	92,87	93,43	94,39	93,79	93,68	89,29	93,96	88,02	82,33	92,19	91,22	93,50	94,01	91,44	93,18	93,80
grossular	4,48	4,49	3,71	4,11	4,07	2,80	3,33	7,12	3,23	7,92	11,24	5,32	5,88	4,73	3,55	5,74	3,81	3,25
pyrope	0,04	0,08	0,07	0,15	0,18	0,12	0,07	0,21	0,15	0,12	0,12	0,14	0,16	0,19	0,12	0,14	0,17	0,13
spessartine	1,29	1,26	1,43	1,38	1,38	1,37	1,46	1,22	1,17	1,24	1,09	1,14	1,15	1,18	1,28	1,21	1,31	1,33
XFe	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,05	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
XCa	0,98	0,98	0,97	0,98	0,99	0,97	0,97	0,96	0,98	0,96	0,94	0,98	0,97	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97
XMn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Table A23: Molar proportions and classification of zoned garnet from the Capo Calamita deposit, on the basis of 24 oxygens (C 303)

Mineral	Garnet																	
Sample No	C 303																	
POM*	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	53	54	55	56	57	58
SiO_2	35,45	35,50	35,43	35,49	35,41	35,43	35,15	35,68	35,52	35,67	35,52	35,61	35,60	35,78	35,30	35,72	35,51	35,55
TiO_2	0,01	0,02	0,00	0,01	0,04	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	0,40	0,45	0,44	0,55	0,33	0,35	0,28	0,29	0,31	0,28	0,28	0,21	0,61	0,25	0,43	0,53	0,43	0,38
FeO_{tot}	27,37	27,30	27,31	27,13	27,40	27,64	27,58	27,66	27,72	27,76	27,65	27,63	26,79	27,28	27,08	26,96	27,47	27,01
MnO	0,56	0,55	0,60	0,57	0,57	0,53	0,56	0,51	0,56	0,52	0,52	0,52	0,57	0,54	0,50	0,60	0,54	0,53
MgO	0,02	0,01	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,05	0,02	0,05	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03
CaO	32,60	32,36	32,98	32,53	32,94	32,84	32,59	32,61	32,62	32,91	32,41	32,67	32,96	33,03	33,06	33,14	32,67	32,99
Na_2O	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,06	0,05	0,07	0,01	0,03	0,10	0,08	0,05	0,02	0,01
K_2O	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
total	96,44	96,22	96,82	96,35	96,78	96,85	96,27	96,82	96,86	97,21	96,51	96,71	96,60	97,03	96,51	97,03	96,66	96,51
almandine	1,26	1,18	0,91	0,66	1,19	1,71	2,02	1,70	1,88	1,73	1,91	1,73	0,38	0,64	0,56	0,20	1,36	0,31
andradite	93,69	94,44	93,06	94,49	92,96	92,80	92,62	93,58	93,06	92,91	93,32	93,53	93,26	93,27	93,00	93,38	93,66	93,72
grossular	3,51	2,91	4,33	3,25	4,19	3,97	3,79	3,21	3,23	3,79	2,96	3,39	4,73	4,17	4,73	4,65	3,54	4,52
pyrope	0,07	0,06	0,13	0,15	0,14	0,17	0,13	0,14	0,21	0,10	0,21	0,07	0,13	0,13	0,15	0,10	0,07	0,14
spessartine	1,32	1,31	1,40	1,34	1,34	1,22	1,31	1,19	1,31	1,20	1,21	1,23	1,33	1,27	1,16	1,40	1,28	1,25
XFe	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
XCa	0,97	0,97	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,97	0,98
XMn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Table A23: Molar proportions and classification of zoned garnet from the Capo Calamita deposit, on the basis of 24 oxygens (C 303)

Mineral	Garnet																	
Sample No	C303																	
POM*	59	60	61	62	63	64	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79
SiO_2	35,66	35,30	35,21	35,86	35,83	35,52	37,27	35,66	35,68	35,55	35,76	35,76	36,00	35,93	35,90	35,69	35,65	35,48
TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,10	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05	0,02	0,00	0,02	0,05	0,00	0,00	0,03	0,00
Al_2O_3	0,39	0,30	0,33	1,92	1,39	0,14	0,29	0,16	0,08	0,17	1,08	2,06	1,91	1,90	1,36	1,22	1,19	1,28
FeO_{tot}	27,41	27,75	27,32	25,37	25,86	27,10	26,55	27,66	27,51	27,68	26,63	25,20	25,23	25,65	25,96	26,31	26,51	26,29
MnO	0,60	0,54	0,62	0,81	0,92	0,38	0,38	0,36	0,37	0,40	0,75	0,61	0,58	0,49	0,46	0,49	0,53	0,53
MgO	0,04	0,03	0,03	0,01	0,02	0,03	0,17	0,04	0,05	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,05
CaO	33,06	33,07	32,71	33,06	32,81	33,06	32,85	33,58	33,24	32,96	32,82	33,15	33,24	33,29	33,23	33,25	33,30	33,29
Na_2O	0,07	0,04	0,08	0,10	0,04	0,04	0,06	0,03	0,04	0,07	0,04	0,03	0,05	0,02	0,03	0,04	0,05	0,04
K_2O	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
total	97,23	97,04	96,29	97,23	96,88	96,28	97,61	97,50	96,98	96,91	97,10	96,85	97,05	97,34	96,98	97,05	97,31	96,95
almandine	0,86	1,94	1,35	4,45	3,01	0,72	2,12	1,36	1,29	1,76	1,22	4,68	4,75	3,95	2,89	1,98	1,61	1,90
andradite	93,08	91,86	92,51	84,05	87,34	93,03	90,92	92,00	92,50	92,73	92,03	83,37	83,31	85,64	87,61	89,44	90,25	89,21
grossular	4,12	4,60	4,15	9,15	7,25	5,03	5,08	5,50	4,95	4,12	4,77	10,29	10,35	9,13	8,17	7,09	6,46	7,27
pyrope	0,18	0,13	0,12	0,05	0,10	0,12	0,70	0,16	0,20	0,10	0,05	0,13	0,05	0,08	0,13	0,17	0,20	0,19
spessartine	1,40	1,24	1,44	1,81	2,09	0,90	0,87	0,83	0,85	0,92	1,75	1,36	1,28	1,09	1,05	1,13	1,21	1,21
XFe	0,01	0,02	0,01	0,04	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,05	0,05	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02
XCa	0,98	0,97	0,97	0,94	0,95	0,98	0,96	0,98	0,98	0,97	0,97	0,94	0,94	0,95	0,96	0,97	0,97	0,97
XMn	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Table A23: Molar proportions and classification of zoned garnet from the Capo Calamita deposit, on the basis of 24 oxygens (C 303)

Mineral	Garnet																	
Sample No	C 303																	
POM*	80	81	82	83	84	85	86	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
SiO_2	35,74	35,65	35,72	35,87	35,65	35,63	35,37	35,69	35,86	35,58	35,50	35,66	35,79	35,96	35,97	35,69	35,64	35,80
TiO_2	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02	0,05	0,03	0,03	0,05	0,01	0,00	0,00	0,07	0,00	0,02	0,02
Al_2O_3	1,00	0,86	0,86	0,85	0,94	0,92	0,70	1,13	1,07	0,91	0,91	0,80	1,05	0,92	0,91	0,88	0,84	1,03
FeO_{tot}	26,46	27,01	26,82	26,87	26,61	26,92	26,75	26,11	26,64	26,95	26,76	26,85	26,78	26,90	26,94	26,87	26,61	26,82
MnO	0,54	0,49	0,54	0,53	0,57	0,52	0,52	0,50	0,55	0,52	0,49	0,51	0,51	0,52	0,52	0,57	0,55	0,50
MgO	0,03	0,07	0,05	0,04	0,06	0,04	0,07	0,04	0,05	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,06	0,03	0,03
CaO	33,05	33,07	33,55	32,74	33,00	33,34	32,82	33,43	33,23	32,97	33,12	33,00	33,16	33,34	33,27	32,94	33,10	33,15
Na_2O	0,05	0,06	0,02	0,00	0,04	0,05	0,02	0,05	0,03	0,04	0,06	0,08	0,06	0,05	0,03	0,00	0,05	0,03
K_2O	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
total	96,88	97,21	97,57	96,90	96,89	97,44	96,28	97,01	97,46	97,06	96,92	96,97	97,40	97,72	97,75	97,03	96,85	97,38
almandine	1,50	0,27	0,92	0,55	1,09	0,60	0,25	2,39	1,43	0,33	0,68	0,51	1,03	0,94	0,88	0,54	1,03	0,94
andradite	90,86	93,68	91,31	94,21	91,80	92,45	93,71	87,98	91,11	93,94	92,59	93,11	92,01	92,08	92,74	93,48	91,65	92,51
grossular	6,02	4,28	6,24	3,83	5,34	5,30	4,42	8,06	5,86	4,11	5,13	4,59	5,29	5,39	4,85	4,39	5,63	5,09
pyrope	0,11	0,28	0,21	0,16	0,23	0,18	0,28	0,17	0,19	0,18	0,11	0,18	0,17	0,13	0,17	0,25	0,12	0,14
spessartine	1,24	1,15	1,24	1,26	1,33	1,20	1,22	1,14	1,27	1,22	1,15	1,19	1,19	1,19	1,21	1,34	1,28	1,16
XFe	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
XCa	0,97	0,98	0,98	0,98	0,97	0,98	0,98	0,96	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
XMn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Table A23: Molar proportions and classification of zoned garnet from the Capo Calamita deposit, on the basis of 24 oxygens (C 303)

Mineral	Garnet																				
Sample No	C 303																				
POM*	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	115	116	118	119	120	121	122	123
SiO_2	35,66	35,72	36,05	35,65	36,20	35,57	35,65	36,00	35,69	35,54	35,92	35,71	35,71	35,46	35,75	35,51	35,49	35,53	35,65	35,14	35,11
TiO_2	0,03	0,06	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00	0,03	0,02	0,03	0,00	0,00
Al_2O_3	0,99	0,96	0,92	0,79	0,88	0,71	1,04	1,13	1,00	1,45	1,83	0,70	1,15	0,58	0,77	0,52	0,42	0,68	0,65	0,35	0,39
FeO_{tot}	26,68	26,74	26,99	27,14	27,15	27,13	26,57	26,48	26,80	26,15	25,85	26,98	26,30	27,29	26,74	24,41	27,26	27,69	27,14	27,14	27,66
MnO	0,57	0,45	0,48	0,54	0,49	0,57	0,47	0,51	0,46	0,51	0,54	0,52	0,54	0,52	0,53	0,65	0,60	0,66	0,64	0,65	0,59
MgO	0,03	0,06	0,02	0,04	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,05	0,03	0,03	0,06	0,05	0,07	0,03	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03
CaO	33,17	33,09	33,35	33,26	33,54	32,93	33,08	32,90	33,14	33,25	33,10	32,78	33,24	32,80	32,94	32,69	32,74	32,62	32,83	32,70	33,19
Na_2O	0,00	0,09	0,04	0,06	0,00	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05	0,06	0,01	0,02	0,04	0,04	0,06	0,01	0,00	0,07	0,00
K_2O	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
total	97,15	97,17	97,85	97,48	98,28	96,97	96,89	97,12	97,18	96,98	97,32	96,83	97,03	96,75	96,87	93,86	96,63	97,24	96,96	96,08	96,97
almandine	1,07	0,97	0,83	0,06	0,72	0,25	1,23	1,74	0,83	2,33	3,46	0,12	1,98	0,83	2,36	0,80	1,69	0,45	0,27	2,02	1,48
andradite	91,89	92,23	92,67	93,86	93,01	94,38	91,80	91,37	92,58	88,56	86,81	94,73	89,38	93,89	91,22	93,83	93,12	94,61	94,70	92,02	91,85
grossular	5,57	5,05	5,12	4,38	5,09	3,81	5,70	5,47	5,19	7,61	8,12	3,49	7,07	3,70	4,70	3,50	3,38	3,15	3,44	3,95	5,18
pyrope	0,14	0,23	0,07	0,16	0,05	0,10	0,12	0,18	0,23	0,20	0,12	0,13	0,25	0,22	0,28	0,13	0,09	0,15	0,09	0,11	0,13
spessartine	1,33	1,03	1,12	1,26	1,13	1,35	1,10	1,18	1,08	1,17	1,22	1,23	1,25	1,23	1,22	1,52	1,40	1,56	1,51	1,52	1,36
XFe	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01
XCa	0,97	0,98	0,98	0,99	0,98	0,98	0,98	0,97	0,98	0,96	0,95	0,99	0,97	0,98	0,96	0,98	0,97	0,98	0,98	0,96	0,97
XMn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01

Table A23: Molar proportions and classification of zoned garnet from the Capo Calamita deposit, on the basis of 24 oxygens (C 303)

Mineral	Ilvaite																	
Sample No	C 152								C 170									
POM*	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	14
SiO_2	29,64	31,36	29,60	29,82	29,72	29,68	30,23	29,84	30,01	29,94	30,30	30,00	30,08	30,14	30,46	30,09	30,02	30,67
TiO_2	0,03	0,01	0,06	0,04	0,05	0,09	0,10	0,08	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00
Al_2O_3	0,05	0,05	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,07	0,08	0,23	0,12	0,10	0,18	0,18	0,17	0,18	0,46
FeO	50,14	47,15	49,30	49,73	49,47	49,22	49,07	48,86	50,07	50,10	49,63	49,86	49,71	49,81	49,59	50,00	50,15	49,38
MnO	2,19	2,29	2,32	2,30	2,45	2,29	2,79	3,24	1,51	1,61	1,41	1,37	1,25	1,36	1,35	1,33	1,30	1,80
MgO	0,19	0,76	0,16	0,22	0,19	0,16	0,48	0,15	0,31	0,34	0,43	0,43	0,50	0,49	0,52	0,48	0,45	0,44
CaO	13,21	13,37	13,14	13,08	12,97	13,21	12,80	12,60	13,60	13,67	13,77	13,74	13,73	13,74	13,63	13,70	13,66	13,75
Na_2O	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
K_2O	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
total	95,45	95,00	94,60	95,20	94,85	94,70	95,50	94,79	95,57	95,73	95,81	95,53	95,39	95,72	95,74	95,80	95,78	96,50
ferrous form																		
Si	2,27	2,36	2,28	2,28	2,28	2,28	2,30	2,29	2,28	2,28	2,29	2,28	2,29	2,28	2,30	2,28	2,28	2,29
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,02	0,09	0,02	0,03	0,02	0,02	0,05	0,02	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05
Fe	3,21	2,97	3,18	3,18	3,18	3,16	3,12	3,14	3,18	3,18	3,13	3,17	3,16	3,15	3,13	3,17	3,18	3,09
Mn	0,14	0,15	0,15	0,15	0,16	0,15	0,18	0,21	0,10	0,10	0,09	0,09	0,08	0,09	0,09	0,09	0,08	0,11
Ca	1,08	1,08	1,08	1,07	1,07	1,09	1,04	1,04	1,11	1,11	1,11	1,12	1,12	1,11	1,10	1,11	1,11	1,10
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	6,73	6,64	6,72	6,72	6,71	6,71	6,70	6,70	6,71	6,72	6,70	6,72	6,71	6,71	6,69	6,71	6,72	6,69
Si	2,14	2,23	2,15	2,16	2,16	2,16	2,17	2,16	2,16	2,15	2,16	2,15	2,16	2,16	2,17	2,15	2,15	2,17
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,04
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,96	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mg	0,02	0,08	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,02	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05
Fe	2,03	1,80	2,00	2,01	2,00	1,99	1,94	1,96	2,06	2,01	1,96	1,99	1,98	1,98	1,96	1,99	2,00	1,92
Mn	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,14	0,17	0,20	0,09	0,10	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,11
Ca	1,02	1,02	1,02	1,01	1,01	1,03	0,98	0,98	1,05	1,05	1,05	1,06	1,06	1,05	1,04	1,05	1,05	1,04
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	6,36	6,27	6,34	6,34	6,34	6,34	6,33	6,33	6,36	6,35	6,33	6,34	6,34	6,34	6,32	6,34	6,34	6,32
wt% Fe_2O_3	18,39	18,71	18,27	18,39	18,32	18,30	18,52	18,32	17,63	18,52	18,63	18,52	18,52	18,58	18,64	18,58	18,56	18,82
wt% FeO	33,59	30,32	32,86	33,19	32,99	32,75	32,40	32,38	34,20	33,44	32,87	33,20	33,05	33,09	32,81	33,28	33,45	32,45
ferrous total	95,45	95,00	94,60	95,20	94,85	94,70	95,50	94,79	95,57	95,73	95,81	95,53	95,39	95,72	95,74	95,80	95,78	96,50
ferric total	97,29	96,87	96,43	97,04	96,69	96,53	97,36	96,63	97,34	97,59	97,68	97,38	97,24	97,58	97,60	97,66	97,64	98,38
wt% H_2O	2,07	2,11	2,06	2,07	2,07	2,06	2,09	2,07	2,08	2,09	2,10	2,09	2,09	2,10	2,10	2,10	2,09	2,12
total Fe2+W	97,52	97,11	96,66	97,27	96,92	96,76	97,59	96,86	97,65	97,82	97,92	97,61	97,47	97,82	97,84	97,89	97,88	98,62
full total	99,37	98,98	98,49	99,12	98,75	98,60	99,45	98,69	99,42	99,68	99,78	99,47	99,33	99,68	99,71	99,75	99,74	100,50

Table A24: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of ilvaite from the Capo Calamita deposit (n = 71)

Mineral	Ilvaite																	
Sample No	C 170	Ca 32			C 151													
POM*	10	1 li1	2 li1	3 li1	4 li1	5 li1	6 li1	7 li1	8 li1	9 li1	10 li1	11 li1	12 li1	13 li1	14 li1	15 li1	1 li2	2 li2
SiO_2	30,13	30,03	29,92	29,96	29,89	29,44	29,31	29,22	29,35	29,50	29,55	29,76	29,68	29,96	30,25	29,95	29,69	29,45
TiO_2	0,00	0,03	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03
Al_2O_3	0,12	0,14	0,10	0,15	0,22	0,21	0,20	0,18	0,21	0,21	0,32	0,35	0,33	0,26	0,25	0,28	0,18	0,24
FeO	49,76	50,55	50,27	50,16	51,12	50,80	50,53	51,03	51,12	50,82	51,00	50,37	50,32	50,94	50,74	51,25	50,65	51,17
MnO	1,39	0,87	0,83	0,91	0,70	0,58	0,54	0,56	0,53	0,54	0,47	0,44	0,46	0,57	0,78	0,75	0,75	0,56
MgO	0,48	0,40	0,42	0,41	0,41	0,44	0,43	0,47	0,44	0,46	0,49	0,51	0,50	0,47	0,43	0,48	0,43	0,45
CaO	13,73	13,76	13,71	13,69	13,73	13,64	13,63	13,67	13,66	13,67	13,63	13,54	13,67	13,69	13,44	13,55	13,49	13,71
Na_2O	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K_2O	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
total	95,61	95,81	95,29	95,30	96,11	95,20	94,65	95,16	95,32	95,23	95,47	95,00	94,96	95,89	95,88	96,26	95,19	95,62
ferrous form																		
Si	2,28	2,28	2,28	2,28	2,26	2,25	2,26	2,24	2,25	2,26	2,25	2,27	2,27	2,27	2,29	2,26	2,27	2,25
Al	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Fe	3,16	3,20	3,20	3,19	3,24	3,25	3,25	3,27	3,27	3,25	3,25	3,21	3,21	3,23	3,21	3,24	3,24	3,26
Mn	0,09	0,06	0,05	0,06	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04
Ca	1,12	1,12	1,12	1,12	1,11	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12	1,11	1,11	1,12	1,11	1,09	1,10	1,10	1,12
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	6,71	6,72	6,72	6,71	6,73	6,74	6,73	6,75	6,74	6,74	6,73	6,71	6,72	6,72	6,70	6,72	6,72	6,74
Si	2,16	2,15	2,15	2,15	2,14	2,13	2,13	2,12	2,12	2,13	2,13	2,15	2,14	2,14	2,16	2,14	2,14	2,12
Al	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mg	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Fe	1,98	2,03	2,03	2,02	2,06	2,07	2,07	2,09	2,09	2,07	2,07	2,04	2,04	2,05	2,03	2,06	2,06	2,08
Mn	0,08	0,05	0,05	0,06	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,03
Ca	1,05	1,06	1,06	1,05	1,05	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,05	1,05	1,06	1,05	1,03	1,04	1,04	1,06
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	6,34	6,34	6,34	6,34	6,35	6,37	6,36	6,37	6,37	6,36	6,36	6,34	6,34	6,35	6,33	6,35	6,35	6,37
wt% Fe_2O_3	18,56	18,56	18,47	18,48	18,59	18,39	18,29	18,34	18,38	18,40	18,46	18,44	18,42	18,58	18,62	18,63	18,42	18,45
wt% FeO	33,06	33,85	33,65	33,53	34,40	34,26	34,08	34,53	34,58	34,26	34,39	33,78	33,75	34,22	33,99	34,49	34,08	34,57
ferrous total	95,61	95,81	95,29	95,30	96,11	95,20	94,65	95,16	95,32	95,23	95,47	95,00	94,96	95,89	95,88	96,26	95,19	95,62
ferric total	97,47	97,67	97,14	97,15	97,97	97,04	96,48	96,99	97,16	97,08	97,32	96,84	96,81	97,75	97,75	98,13	97,04	97,46
wt% H_2O	2,09	2,09	2,08	2,09	2,10	2,07	2,06	2,07	2,07	2,08	2,08	2,08	2,08	2,10	2,10	2,10	2,08	2,08
total Fe2+W	97,70	97,91	97,37	97,39	98,21	97,27	96,71	97,22	97,39	97,31	97,55	97,07	97,04	97,99	97,98	98,36	97,27	97,70
full total	99,56	99,77	99,22	99,24	100,07	99,12	98,54	99,06	99,23	99,15	99,40	98,92	98,88	99,85	99,85	100,23	99,12	99,54

Table A24: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of ilvaite from the Capo Calamita deposit (n = 71)

Mineral	Ilvaite																	
Sample No	C 151																	
POM*	3 li2	4 li2	5 li2	6 li2	7 li2	8 li2	9 li2	10 li2	11 li2	12 li2	1 li3	2 li3	3 li3	4 li3	5 li3	6 li3	7 li3	8 li3
SiO_2	29,22	29,43	29,38	29,35	29,55	29,42	29,75	29,96	29,91	29,99	29,73	29,39	29,40	29,33	29,39	29,67	29,67	29,55
TiO_2	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,03	0,03	0,06	0,04	0,02	0,01	0,05	0,02	0,05	0,00
Al_2O_3	0,22	0,19	0,19	0,18	0,26	0,15	0,25	0,13	0,14	0,16	0,27	0,25	0,23	0,24	0,20	0,23	0,24	0,27
FeO	50,50	50,56	51,38	50,77	50,28	50,92	51,02	49,09	49,86	49,50	50,69	50,84	50,66	51,14	51,24	51,09	50,92	50,33
MnO	0,55	0,56	0,55	0,49	0,55	0,55	0,67	0,87	0,87	0,85	0,52	0,56	0,51	0,46	0,49	0,52	0,49	0,52
MgO	0,48	0,44	0,50	0,45	0,41	0,40	0,44	0,41	0,44	0,45	0,51	0,44	0,46	0,50	0,47	0,48	0,46	0,52
CaO	13,71	13,69	13,65	13,63	13,66	13,70	13,64	14,02	14,11	14,17	13,62	13,65	13,63	13,73	13,66	13,66	13,65	13,73
Na_2O	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,06
K_2O	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
total	94,70	94,89	95,71	94,86	94,70	95,16	95,84	94,50	95,40	95,15	95,42	95,20	94,90	95,49	95,50	95,66	95,48	94,96
ferrous form																		
Si	2,25	2,26	2,24	2,25	2,27	2,25	2,26	2,29	2,27	2,28	2,26	2,25	2,26	2,24	2,25	2,26	2,26	2,26
Al	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06
Fe	3,25	3,24	3,28	3,26	3,23	3,26	3,24	3,14	3,17	3,15	3,23	3,25	3,25	3,27	3,27	3,25	3,24	3,22
Mn	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,06	0,06	0,05	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Ca	1,13	1,13	1,12	1,12	1,12	1,12	1,11	1,15	1,15	1,16	1,11	1,12	1,12	1,12	1,12	1,11	1,11	1,13
Na	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	6,74	6,73	6,75	6,74	6,72	6,74	6,73	6,70	6,72	6,71	6,72	6,74	6,73	6,75	6,74	6,73	6,73	6,73
Si	2,12	2,13	2,12	2,13	2,14	2,13	2,13	2,17	2,15	2,16	2,14	2,12	2,13	2,12	2,12	2,13	2,13	2,14
Al	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mg	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06
Fe	2,07	2,06	2,10	2,08	2,05	2,08	2,06	1,97	1,99	1,98	2,05	2,07	2,07	2,09	2,09	2,07	2,06	2,04
Mn	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Ca	1,07	1,06	1,05	1,06	1,06	1,06	1,05	1,09	1,09	1,09	1,05	1,06	1,06	1,06	1,06	1,05	1,05	1,06
Na	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	6,37	6,36	6,38	6,36	6,35	6,36	6,36	6,33	6,35	6,34	6,35	6,36	6,36	6,38	6,37	6,36	6,35	6,36
wt% Fe_2O_3	18,29	18,34	18,44	18,32	18,34	18,36	18,53	18,39	18,51	18,49	18,48	18,39	18,34	18,42	18,42	18,49	18,47	18,39
wt% FeO	34,05	34,06	34,78	34,29	33,78	34,40	34,34	32,55	33,21	32,86	34,06	34,30	34,16	34,57	34,67	34,45	34,30	33,78
ferrous total	94,70	94,89	95,71	94,86	94,70	95,16	95,84	94,50	95,40	95,15	95,42	95,20	94,90	95,49	95,50	95,66	95,48	94,96
ferric total	96,53	96,73	97,55	96,70	96,54	96,99	97,69	96,35	97,25	97,00	97,27	97,04	96,74	97,34	97,34	97,52	97,33	96,81
wt% H_2O	2,06	2,07	2,08	2,07	2,07	2,07	2,09	2,07	2,09	2,09	2,09	2,07	2,07	2,08	2,08	2,09	2,08	2,07
total Fe2+W	96,76	96,96	97,79	96,93	96,77	97,23	97,93	96,58	97,48	97,23	97,50	97,28	96,97	97,57	97,58	97,75	97,56	97,04
full total	98,59	98,80	99,63	98,76	98,61	99,07	99,78	98,42	99,34	99,08	99,35	99,12	98,81	99,41	99,42	99,60	99,41	98,88

Table A24: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of ilvaite from the Capo Calamita deposit (n = 71)

Mineral	Ilvaite																	Ilvaite	
Sample No	C 151																	Capo Calamita	
POM*	9 li3	10 li3	1 li3	2 li3	3 li3	4 li3	5 li3	6 li3	7 li3	8 li3	9 li3	10 li3	11 li3	12 li3	13 li3	15 li3	16 li3		mean	max.
SiO_2	29,55	29,80	29,79	29,81	29,75	29,68	29,66	29,62	29,78	29,61	29,77	29,54	29,62	29,72	29,68	29,67	29,53	SiO_2	29,76	31,36
TiO_2	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05	0,02	0,01	0,03	0,01	0,06	TiO_2	0,02	0,10
Al_2O_3	0,20	0,24	0,27	0,23	0,25	0,27	0,29	0,24	0,25	0,21	0,23	0,23	0,28	0,28	0,20	0,23	0,22	Al_2O_3	0,19	0,46
FeO	50,59	50,73	51,02	51,19	51,02	50,30	51,56	51,42	51,41	50,85	51,32	50,87	51,15	50,98	51,46	51,05	50,91	FeO	50,46	51,56
MnO	0,52	0,54	0,55	0,54	0,54	0,52	0,49	0,54	0,52	0,52	0,52	0,53	0,53	0,24	0,55	0,58	0,51	MnO	0,92	3,24
MgO	0,44	0,47	0,45	0,49	0,54	0,47	0,48	0,48	0,52	0,55	0,46	0,46	0,47	0,46	0,46	0,45	0,51	MgO	0,44	0,76
CaO	13,67	13,70	13,63	13,58	13,68	13,72	13,61	13,65	13,67	13,67	13,55	13,73	13,74	13,77	13,64	13,64	13,70	CaO	13,61	14,17
Na_2O	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	Na_2O	0,01	0,08
K_2O	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	K_2O	0,00	0,02
total	95,04	95,50	95,72	95,85	95,77	94,98	96,11	95,98	96,17	95,43	95,96	95,42	95,80	95,46	96,03	95,65	95,48	total	95,43	96,50
ferrous form																		ferrous form		
Si	2,26	2,27	2,26	2,26	2,26	2,27	2,25	2,25	2,25	2,26	2,26	2,25	2,25	2,26	2,25	2,26	2,25	Si	2,27	2,36
Al	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	Al	0,02	0,04
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Ti	0,00	0,01
Mg	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	Mg	0,05	0,09
Fe	3,24	3,23	3,24	3,25	3,24	3,21	3,27	3,27	3,25	3,24	3,26	3,25	3,25	3,25	3,27	3,25	3,25	Fe	3,21	3,28
Mn	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,04	0,03	Mn	0,06	0,21
Ca	1,12	1,12	1,11	1,10	1,11	1,12	1,11	1,11	1,11	1,12	1,10	1,12	1,12	1,12	1,11	1,11	1,12	Ca	1,11	1,16
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	Na	0,00	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	K	0,00	0,00
total	6,73	6,72	6,73	6,73	6,73	6,72	6,74	6,74	6,73	6,73	6,74	6,73	6,74	6,72	6,74	6,73	6,74	total	6,72	6,75
Si	2,14	2,14	2,14	2,14	2,13	2,14	2,12	2,12	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,14	2,13	2,13	2,13	Si	2,14	2,23
Al	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	Al	0,02	0,04
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Ti	0,00	0,01
Fe3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	Fe3	1,00	1,00
Mg	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	Mg	0,05	0,08
Fe	2,06	2,05	2,06	2,07	2,06	2,04	2,09	2,08	2,07	2,06	2,08	2,07	2,07	2,07	2,09	2,07	2,07	Fe	2,04	2,10
Mn	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03	0,04	0,03	Mn	0,06	0,20
Ca	1,06	1,05	1,05	1,04	1,05	1,06	1,04	1,05	1,05	1,05	1,04	1,06	1,06	1,06	1,05	1,05	1,06	Ca	1,05	1,09
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	Na	0,00	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	K	0,00	0,00
total	6,36	6,35	6,35	6,35	6,36	6,35	6,36	6,37	6,36	6,36	6,36	6,36	6,36	6,35	6,36	6,36	6,36	total	6,35	6,38
wt% Fe_2O_3	18,39	18,50	18,52	18,54	18,53	18,41	18,56	18,53	18,59	18,46	18,55	18,44	18,51	18,48	18,54	18,49	18,45	wt% Fe_2O_3	18,46	18,82
wt% FeO	34,05	34,08	34,35	34,51	34,35	33,73	34,86	34,75	34,69	34,24	34,63	34,28	34,49	34,35	34,78	34,41	34,31	wt% FeO	33,85	34,86
ferrous total	95,04	95,50	95,72	95,85	95,77	94,98	96,11	95,98	96,17	95,43	95,96	95,42	95,80	95,46	96,03	95,65	95,48	ferrous total	95,43	96,50
ferric total	96,88	97,36	97,58	97,71	97,63	96,83	97,97	97,84	98,03	97,28	97,82	97,26	97,66	97,31	97,88	97,50	97,33	ferric total	97,28	98,38
wt% H_2O	2,07	2,09	2,09	2,09	2,09	2,08	2,09	2,09	2,10	2,08	2,09	2,08	2,09	2,09	2,09	2,09	2,08	wt% H_2O	2,08	2,12
total Fe2+W	97,11	97,59	97,81	97,94	97,86	97,06	98,20	98,07	98,26	97,52	98,05	97,50	97,89	97,54	98,12	97,74	97,56	total Fe2+W	97,51	98,62
full total	98,95	99,44	99,67	99,80	99,72	98,91	100,06	99,93	100,13	99,37	99,91	99,34	99,74	99,39	99,98	99,59	99,41	full total	99,36	100,50

Table A24: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of ilvaite from the Capo Calamita deposit (n = 71)

Mineral	Ilvaite																	
Sample No	3487																	
POM*	1 li1	2 li1	3 li1	4 li1	5 li1	6 li1	7 li1	8 li1	9 li1	10 li1	11 li1	12 li1	13 li1	14 li1	15 li1	17 li1	19 li1	20 li1
SiO_2	30,37	30,39	30,32	30,24	30,38	30,34	30,43	30,44	30,10	30,34	30,36	30,43	30,22	30,41	33,88	30,61	32,77	29,95
TiO_2	0,05	0,05	0,06	0,06	0,10	0,06	0,08	0,04	0,01	0,04	0,04	0,02	0,00	0,03	0,02	0,02	0,05	0,02
Al_2O_3	0,59	1,24	1,32	1,36	1,01	0,80	0,69	0,30	0,13	0,25	0,21	0,16	0,10	0,08	3,22	0,82	1,85	0,32
FeO	49,77	49,43	49,73	49,49	49,55	49,81	49,55	50,15	50,45	50,08	50,05	50,31	50,27	50,60	42,30	48,41	45,13	50,15
MnO	0,82	0,78	0,78	0,78	0,84	0,46	0,82	0,52	0,47	0,39	0,39	0,39	0,39	0,38	0,27	0,32	0,65	0,37
MgO	0,38	0,35	0,39	0,39	0,42	0,44	0,43	0,46	0,41	0,41	0,46	0,42	0,38	0,45	4,24	1,23	2,35	0,50
CaO	13,45	13,67	13,65	13,65	13,39	13,75	13,66	13,80	13,68	13,73	13,69	13,73	13,71	13,77	8,42	12,61	9,72	13,13
Na_2O	0,00	0,01	0,03	0,00	0,07	0,11	0,06	0,03	0,00	0,00	0,01	0,11	0,08	0,03	0,00	0,05	0,03	0,03
K_2O	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	2,45	0,38	1,33	0,09
total	95,45	95,93	96,28	95,97	95,77	95,76	95,72	95,74	95,25	95,25	95,20	95,57	95,16	95,76	94,80	94,45	93,87	94,56
ferrous form	1 li1	2 li1	3 li1	4 li1	5 li1	6 li1	7 li1	8 li1	9 li1	10 li1	11 li1	12 li1	13 li1	14 li1	15 li1	17 li1	19 li1	20 li1
Si	2,29	2,27	2,26	2,26	2,28	2,28	2,29	2,30	2,29	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30	2,42	2,31	2,42	2,29
Al	0,05	0,11	0,12	0,12	0,09	0,07	0,06	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,27	0,07	0,16	0,03
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,45	0,14	0,26	0,06
Fe	3,14	3,09	3,11	3,10	3,11	3,13	3,12	3,16	3,21	3,17	3,17	3,18	3,20	3,20	2,53	3,06	2,79	3,21
Mn	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,05	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02
Ca	1,09	1,10	1,09	1,09	1,08	1,11	1,10	1,11	1,12	1,12	1,11	1,11	1,12	1,11	0,64	1,02	0,77	1,08
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,04	0,13	0,01
total	6,68	6,67	6,68	6,67	6,67	6,69	6,68	6,69	6,70	6,69	6,69	6,70	6,70	6,70	6,55	6,67	6,56	6,70
Si	2,17	2,15	2,14	2,14	2,15	2,15	2,16	2,17	2,16	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17	2,29	2,18	2,28	2,16
Al	0,05	0,10	0,11	0,11	0,08	0,07	0,06	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,26	0,07	0,15	0,03
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mg	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,43	0,13	0,24	0,05
Fe	1,97	1,92	1,93	1,93	1,94	1,96	1,94	1,99	2,03	2,00	2,00	2,00	2,02	2,02	1,39	1,89	1,63	2,03
Mn	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,05	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02
Ca	1,03	1,04	1,03	1,03	1,02	1,05	1,04	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,06	1,05	0,61	0,96	0,73	1,02
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,03	0,12	0,01
total	6,31	6,30	6,31	6,30	6,30	6,32	6,31	6,32	6,33	6,32	6,32	6,33	6,33	6,33	6,19	6,30	6,20	6,33
wt% Fe_2O_3	18,63	18,80	18,85	18,80	18,74	18,72	18,71	18,66	18,50	18,56	18,56	18,61	18,50	18,62	19,70	18,62	19,07	18,39
wt% FeO	33,00	32,51	32,77	32,57	32,68	32,97	32,71	33,36	33,81	33,38	33,35	33,57	33,62	33,84	24,57	31,66	27,97	33,60
ferrous total	95,45	95,93	96,28	95,97	95,77	95,76	95,72	95,74	95,25	95,25	95,20	95,57	95,16	95,76	94,80	94,45	93,87	94,56
ferric total	97,32	97,82	98,17	97,86	97,64	97,64	97,59	97,61	97,10	97,11	97,06	97,43	97,01	97,62	96,77	96,31	95,78	96,40
wt% H_2O	2,10	2,12	2,13	2,12	2,11	2,11	2,11	2,11	2,09	2,09	2,09	2,10	2,09	2,10	2,22	2,10	2,15	2,07
total Fe2+W	97,55	98,05	98,41	98,09	97,88	97,87	97,83	97,85	97,33	97,35	97,30	97,67	97,25	97,86	97,02	96,55	96,02	96,63
full total	99,42	99,94	100,29	99,98	99,76	99,75	99,70	99,72	99,19	99,21	99,16	99,53	99,10	99,73	98,99	98,41	97,93	98,47

Table A25: Fe^{3+}-correction and water content of microprobe analyses of ilvaite from the Rio Marina deposit (n = 35)

Mineral	Ilvaite																			
Sample No	3487																	Ilvaite		
POM*	1 li2	2 li2	3 li2	4 li2	5 li2	6 li2	7 li2	9 li2	10 li2	11 li2	12 li2	13 li2	14 li2	15 li2	16 li2	18 li2	20 li2	Rio Marina	mean	max
SiO_2	30,23	30,23	32,69	30,31	30,42	30,33	30,24	31,87	30,41	31,23	30,41	30,77	30,61	30,29	30,35	30,34	30,48	SiO_2	30,66	33,88
TiO_2	0,05	0,04	0,02	0,10	0,05	0,12	0,03	0,03	0,04	0,03	0,11	0,02	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	TiO_2	0,04	0,12
Al_2O_3	0,21	0,13	1,59	0,11	0,14	0,07	0,08	0,44	0,34	0,59	0,41	0,54	0,51	0,12	0,10	0,13	0,29	Al_2O_3	0,58	3,22
FeO	50,61	50,04	45,94	50,25	49,89	50,53	50,19	49,07	49,57	48,84	50,04	48,55	49,08	49,89	50,06	50,03	49,79	FeO	49,36	50,61
MnO	0,90	0,85	0,37	0,94	0,50	0,93	0,41	0,41	0,38	0,36	1,00	0,44	0,43	0,43	0,42	0,47	0,41	MnO	0,56	1,00
MgO	0,36	0,31	2,22	0,41	0,43	0,44	0,45	0,80	0,66	0,67	0,51	0,75	0,84	0,38	0,32	0,43	0,63	MgO	0,71	4,24
CaO	13,51	13,62	11,18	13,82	13,80	13,79	13,69	12,41	13,51	12,12	13,59	13,32	13,44	13,71	13,11	13,64	13,57	CaO	13,17	13,82
Na_2O	0,07	0,01	0,04	0,04	0,02	0,00	0,06	0,02	0,05	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,03	Na_2O	0,03	0,11
K_2O	0,05	0,00	0,88	0,01	0,01	0,01	0,01	0,28	0,13	0,19	0,12	0,29	0,29	0,01	0,02	0,03	0,11	K_2O	0,19	2,45
total	95,98	95,24	94,93	96,00	95,27	96,21	95,16	95,33	95,08	94,02	96,21	94,68	95,24	94,88	94,45	95,09	95,32	total	95,30	96,28
ferrous form	1 li2	2 li2	3 li2	4 li2	5 li2	6 li2	7 li2	9 li2	10 li2	11 li2	12 li2	13 li2	14 li2	15 li2	16 li2	18 li2	20 li2	ferrous form		
Si	2,28	2,30	2,40	2,29	2,31	2,29	2,30	2,38	2,30	2,37	2,28	2,33	2,31	2,31	2,32	2,31	2,30	Si	2,31	2,42
Al	0,02	0,01	0,14	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,03	0,05	0,04	0,05	0,05	0,01	0,01	0,01	0,03	Al	0,05	0,27
Ti	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Ti	0,00	0,01
Mg	0,04	0,04	0,24	0,05	0,05	0,05	0,05	0,09	0,07	0,08	0,06	0,08	0,09	0,04	0,04	0,05	0,07	Mg	0,08	0,45
Fe	3,20	3,18	2,81	3,17	3,16	3,18	3,19	3,06	3,14	3,09	3,14	3,07	3,09	3,18	3,20	3,18	3,15	Fe	3,11	3,21
Mn	0,06	0,05	0,02	0,06	0,03	0,06	0,03	0,03	0,02	0,02	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	Mn	0,04	0,06
Ca	1,09	1,11	0,88	1,12	1,12	1,11	1,12	0,99	1,10	0,98	1,09	1,08	1,09	1,12	1,07	1,11	1,10	Ca	1,06	1,12
Na	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Na	0,00	0,02
K	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02	0,01	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	K	0,02	0,22
total	6,71	6,69	6,58	6,71	6,69	6,71	6,70	6,62	6,69	6,62	6,70	6,66	6,68	6,69	6,68	6,69	6,69	total	6,67	6,71
Si	2,16	2,17	2,26	2,16	2,18	2,16	2,17	2,25	2,17	2,23	2,16	2,20	2,18	2,18	2,19	2,18	2,18	Si	2,18	2,29
Al	0,02	0,01	0,13	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,03	0,05	0,03	0,05	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	Al	0,05	0,26
Ti	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Ti	0,00	0,01
Fe3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	Fe3	1,00	1,00
Mg	0,04	0,03	0,23	0,04	0,05	0,05	0,05	0,08	0,07	0,07	0,05	0,08	0,09	0,04	0,03	0,05	0,07	Mg	0,07	0,43
Fe	2,02	2,00	1,66	2,00	1,99	2,01	2,01	1,89	1,96	1,92	1,97	1,90	1,92	2,00	2,02	2,00	1,97	Fe	1,94	2,03
Mn	0,05	0,05	0,02	0,06	0,03	0,06	0,03	0,02	0,02	0,02	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	Mn	0,03	0,06
Ca	1,03	1,05	0,83	1,06	1,06	1,05	1,05	0,94	1,04	0,93	1,03	1,02	1,02	1,06	1,01	1,05	1,04	Ca	1,01	1,06
Na	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Na	0,00	0,01
K	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	K	0,02	0,21
total	6,34	6,32	6,21	6,33	6,32	6,33	6,33	6,25	6,32	6,25	6,33	6,29	6,31	6,32	6,31	6,32	6,32	total	6,30	6,34
wt% Fe_2O_3	18,62	18,51	19,21	18,65	18,57	18,67	18,51	18,86	18,58	18,57	18,73	18,62	18,67	18,48	18,41	18,52	18,61	wt% Fe_2O_3	18,68	19,70
wt% FeO	33,86	33,38	28,66	33,47	33,18	33,73	33,53	32,10	32,85	32,13	33,18	31,80	32,28	33,26	33,50	33,37	33,04	wt% FeO	32,55	33,86
ferrous total	95,98	95,24	94,93	96,00	95,27	96,21	95,16	95,33	95,08	94,02	96,21	94,68	95,24	94,88	94,45	95,09	95,32	ferrous total	95,30	96,28
ferric total	97,84	97,09	96,85	97,86	97,13	98,08	97,01	97,22	96,95	95,88	98,09	96,54	97,11	96,73	96,29	96,94	97,18	ferric total	97,17	98,17
wt% H_2O	2,10	2,09	2,17	2,10	2,09	2,11	2,09	2,13	2,10	2,10	2,11	2,10	2,11	2,08	2,08	2,09	2,10	wt% H_2O	2,11	2,22
total Fe2+W	98,08	97,33	97,10	98,10	97,36	98,32	97,25	97,46	97,18	96,12	98,32	96,78	97,34	96,96	96,53	97,17	97,41	total Fe2+W		
full total	99,94	99,18	99,02	99,97	99,22	100,19	99,10	99,35	99,04	97,98	100,20	98,64	99,22	98,81	98,37	99,03	99,28	full total		

Table A25: Fe^{3+}-correction and water content of microprobe analyses of ilvaite from the Rio Marina deposit (n = 35)

Mineral	Epidote									
Sample No	C 103			core					G 282b	
POM*	1	2	3	4	9	10	12	13	1	2
SiO_2	36,05	36,38	36,21	36,83	36,86	35,92	36,73	36,24	37,79	38,04
TiO_2	0,01	0,00	0,01	0,04	0,09	0,05	0,20	0,02	0,04	0,05
Al_2O_3	22,24	22,14	22,28	25,73	23,26	21,25	21,98	23,19	23,59	22,84
FeO	11,70	12,29	11,38	7,08	10,26	12,83	11,45	10,47	10,20	10,51
MnO	0,00	0,02	0,65	0,07	0,17	0,19	0,00	0,93	0,05	0,08
MgO	0,06	0,03	0,12	0,04	0,00	0,04	0,14	0,09	0,02	0,01
CaO	22,79	22,77	22,61	23,16	23,46	23,00	23,04	22,63	22,83	22,85
Na_2O	0,03	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,03	0,01	0,01	0,23
K_2O	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
total	92,88	93,65	93,28	92,95	94,13	93,27	93,59	93,58	94,594	94,61
ferrous form										
Si	3,09	3,10	3,09	3,07	3,10	3,10	3,12	3,07	3,27	3,29
Al	2,25	2,22	2,24	2,53	2,30	2,16	2,20	2,32	2,40	2,33
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Mg	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00
Fe	0,84	0,88	0,81	0,49	0,72	0,92	0,81	0,74	0,74	0,76
Mn	0,00	0,00	0,05	0,01	0,01	0,01	0,00	0,07	0,00	0,01
Ca	2,09	2,08	2,07	2,07	2,11	2,12	2,10	2,06	2,11	2,12
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	8,29	8,29	8,29	8,17	8,25	8,32	8,27	8,27	8,53	8,56
ferric form										
Si	3,01	3,02	3,01	3,05	3,01	3,01	3,04	2,99	3,09	3,12
Al	2,19	2,17	2,18	2,51	2,24	2,10	2,14	2,26	2,27	2,20
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,66	0,66	0,66	0,16	0,66	0,66	0,66	0,66	0,00	0,00
Mg	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00
Fe	0,16	0,19	0,13	0,33	0,04	0,24	0,13	0,06	0,70	0,72
Mn	0,00	0,00	0,05	0,00	0,01	0,01	0,00	0,07	0,00	0,01
Ca	2,04	2,02	2,02	2,05	2,06	2,07	2,04	2,00	2,00	2,01
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	8,07	8,07	8,07	8,11	8,03	8,10	8,05	8,05	8,07	8,09
wt% Fe_2O_3	10,48	10,55	10,52	2,55	10,71	10,43	10,58	10,61	0,00	0,00
wt% FeO	2,27	2,80	1,91	4,79	0,63	3,44	1,93	0,93	10,20	10,51
ferrous total	92,88	93,65	93,28	92,95	94,13	93,27	93,59	93,58	94,59	94,61
ferric total	93,93	94,71	94,34	93,20	95,20	94,31	94,65	94,64	94,59	94,61
wt% H_2O	1,80	1,81	1,80	1,81	1,83	1,79	1,81	1,82	1,83	1,83
total Fe2+W	94,68	95,46	95,09	94,76	95,96	95,05	95,40	95,40	96,43	96,44
full total	95,73	96,52	96,14	95,01	97,03	96,10	96,46	96,46	96,43	96,44

Mineral	Epidote			
Sample No	C 103		G 282b	
	mean	max	mean	max
SiO_2	36,40	36,86	37,92	38,04
TiO_2	0,05	0,20	0,05	0,05
Al_2O_3	22,76	25,73	23,22	23,59
FeO	10,93	12,83	10,36	10,51
MnO	0,25	0,93	0,06	0,08
MgO	0,07	0,14	0,01	0,02
CaO	22,93	23,46	22,84	22,85
Na_2O	0,01	0,03	0,12	0,23
K_2O	0,00	0,02	0,00	0,00
total	93,42	94,13	94,60	94,61
ferrous form				
Si	3,09	3,12	3,28	3,29
Al	2,28	2,53	2,37	2,40
Ti	0,00	0,01	0,00	0,00
Mg	0,01	0,02	0,00	0,00
Fe	0,78	0,92	0,75	0,76
Mn	0,02	0,07	0,00	0,01
Ca	2,09	2,12	2,12	2,12
Na	0,00	0,00	0,02	0,04
K	0,00	0,00	0,00	0,00
total	8,27	8,32	8,54	8,56
ferric form				
Si	3,02	3,05	3,10	3,12
Al	2,22	2,51	2,24	2,27
Ti	0,00	0,01	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,60	0,66	0,00	0,00
Mg	0,01	0,02	0,00	0,00
Fe	0,16	0,33	0,71	0,72
Mn	0,02	0,07	0,00	0,01
Ca	2,04	2,07	2,00	2,01
Na	0,00	0,00	0,02	0,04
K	0,00	0,00	0,00	0,00
total	8,07	8,11	8,08	8,09
wt% Fe_2O_3	9,55	10,71	0,00	0,00
wt% FeO	2,34	4,79	10,36	10,51
ferrous total	93,42	94,13	94,60	94,61
ferric total	94,37	95,20	94,60	94,61
wt% H_2O	1,81	1,83	1,83	1,83
total Fe2+W	95,22	95,96	96,44	96,44
full total	96,18	97,03	96,44	96,44

Table A26: Fe3+-correction and water content of microprobe analyses of epidote from the Ginevro (G 282b; n = 20) and the Capo Calamita (C 103) deposit

Mineral	Allanite								
Sample No	G282					G282(2)			
POM*	1	2	3	22	23	1	3	22	23
SiO_2	28,18	28,51	29,18	29,18	28,23	31,51	31,18	31,18	31,23
TiO_2	0,71	0,60	0,63	0,64	0,67	0,60	0,63	0,64	0,67
Al_2O_3	16,32	16,92	16,41	16,31	16,20	16,92	16,41	16,31	16,20
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	12,48	10,55	9,79	10,69	10,13	10,55	9,79	9,69	10,13
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,54	0,69	0,64	0,74	0,67	0,69	0,64	0,74	0,67
CaO	12,10	13,06	12,76	12,87	12,66	13,06	12,76	12,87	12,66
Na_2O	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
K_2O	0,42	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Cl	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
La	7,29	7,05	7,20	7,40	7,29	n.c	n.c	n.c	n.c
Ce	12,35	12,54	12,31	12,36	12,16	n.c	n.c	n.c	n.c
Nd	9,32	9,02	9,40	9,03	9,31	n.c	n.c	n.c	n.c
Sm	0,70	0,60	0,76	0,61	0,61	n.c	n.c	n.c	n.c
Eu	0,12	0,10	0,16	0,11	0,13	n.c	n.c	n.c	n.c
Gd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	n.c	n.c	n.c	n.c
total	100,57	99,68	99,25	99,94	98,08	73,36	71,42	71,44	71,59

Table A27: Microprobe analyses of allanite from the Ginevro deposit (n = 9)

Mineral	Muscovite				
Sample No	C385				
POM*	7	8	9	32	33
SiO_2	48,24	47,89	48,44	47,06	48,02
TiO_2	0,29	0,12	0,19	0,07	0,03
Al_2O_3	32,56	34,31	35,98	32,51	32,70
Cr_2O_3	0,05	0,00	0,05	0,05	0,00
FeO	2,31	2,76	0,97	5,59	4,06
MnO	0,02	0,03	0,00	0,03	0,04
MgO	1,20	1,11	0,46	1,73	1,42
CaO	0,06	0,03	0,01	0,16	0,18
Na_2O	0,35	0,40	0,51	0,16	0,18
K_2O	9,78	9,95	9,39	9,81	9,59
total	94,85	96,59	96,00	97,17	96,22
ferrous form					
Si	7,02	6,87	6,89	6,82	6,95
Al	5,58	5,80	6,03	5,55	5,57
Ti	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00
Cr	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Mg	0,26	0,24	0,10	0,37	0,31
Fe	0,28	0,33	0,12	0,68	0,49
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,01	0,00	0,00	0,03	0,03
Na	0,10	0,11	0,14	0,04	0,05
K	1,82	1,82	1,70	1,81	1,77
total	15,11	15,19	15,00	15,32	15,17
ferric form					
Si	6,65	6,50	6,52	6,46	6,58
Al	5,29	5,49	5,71	5,26	5,28
Ti	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00
Cr	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Fe3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,25	0,22	0,09	0,35	0,29
Fe	0,27	0,31	0,11	0,64	0,46
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,01	0,00	0,00	0,02	0,03
Na	0,09	0,10	0,13	0,04	0,05
K	1,72	1,72	1,61	1,72	1,68
total	14,30	14,37	14,20	14,50	14,36
wt% Fe_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
wt% FeO	2,31	2,76	0,97	5,59	4,06
ferrous total	94,85	96,59	96,00	97,17	96,22
ferric total	94,85	96,59	96,00	97,17	96,22
wt% H2O	4,35	4,42	4,46	4,37	4,38
total Fe2+W	99,20	101,01	100,45	101,54	100,60
full total	99,20	101,01	100,45	101,54	100,60

Mineral	Muscovite				
Sample No	C 385				
POM*	7	8	9	32	33
SiO_2	48,24	47,89	48,44	47,06	48,02
TiO_2	0,29	0,12	0,19	0,07	0,03
Al_2O_3	32,56	34,31	35,98	32,51	32,70
Cr_2O_3	0,05	0,00	0,05	0,05	0,00
Fe_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	2,31	2,76	0,97	5,59	4,06
MnO	0,02	0,03	0,00	0,03	0,04
MgO	1,20	1,11	0,46	1,73	1,42
CaO	0,06	0,03	0,01	0,16	0,18
Na_2O	0,35	0,40	0,51	0,16	0,18
K_2O	9,78	9,95	9,39	9,81	9,59
H_2O	4,35	4,42	4,46	4,37	4,38
total	99,20	101,01	100,45	101,54	100,60
	Cations	Cations	Cations	Cations	Cations
Si	6,45	6,31	6,33	6,27	6,38
Ti	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00
Al	5,13	5,33	5,54	5,10	5,12
Cr	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Fe3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe2	0,26	0,30	0,11	0,62	0,45
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,24	0,22	0,09	0,34	0,28
Ca	0,01	0,00	0,00	0,02	0,03
Na	0,09	0,10	0,13	0,04	0,05
K	1,67	1,67	1,57	1,67	1,63
OH	3,88	3,88	3,88	3,88	3,88
total	13,89	13,96	13,78	14,08	13,95

Table A28: Fe3+-correction, water content and molar proportions of microprobe analyses of muscovite from the Capo Calamita deposit on the basis of 24 oxygens (n = 5)

Mineral	Biotite				
Sample No	V 11				
POM*	2	3	4	5	6
SiO_2	39,90	40,12	38,96	39,99	40,52
TiO_2	0,20	0,21	0,18	0,17	0,20
Al_2O_3	12,82	13,41	12,96	11,85	12,76
FeO	16,73	16,98	16,58	16,24	16,05
MnO	0,19	0,20	0,12	0,15	0,20
MgO	15,26	16,78	15,63	15,21	15,06
CaO	0,02	0,00	0,15	0,09	0,14
Na_2O	0,09	0,12	0,06	0,08	0,10
K_2O	9,49	9,05	10,11	9,04	9,58
total	94,70	96,88	94,76	92,81	94,61
ferrous form					
Si	6,57	6,44	6,45	6,69	6,65
Al	2,49	2,54	2,53	2,34	2,47
Ti	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	3,74	4,01	3,86	3,79	3,68
Fe	2,30	2,28	2,29	2,27	2,20
Mn	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
Ca	0,00	0,00	0,03	0,02	0,02
Na	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03
K	1,99	1,85	2,13	1,93	2,00
total	17,18	17,21	17,34	17,10	17,11
ferric form					
Si	6,51	6,39	6,39	6,63	6,59
Al	2,47	2,52	2,51	2,32	2,45
Ti	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Mg	3,71	3,98	3,82	3,76	3,65
Fe	1,90	1,88	1,89	1,87	1,80
Mn	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
Ca	0,00	0,00	0,03	0,02	0,02
Na	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03
K	1,98	1,84	2,12	1,91	1,99
total	17,04	17,07	17,20	16,96	16,98
wt% Fe_2O_3	3,13	3,21	3,11	3,08	3,14
wt% FeO	13,92	14,10	13,78	13,47	13,23
ferrous total	94,70	96,88	94,76	92,81	94,61
ferric total	95,01	97,20	95,07	93,12	94,92
wt% H_2O	2,75	2,82	2,74	2,71	2,76
total Fe2+W	97,45	99,70	97,50	95,52	97,37
full total	97,76	100,02	97,81	95,83	97,69

Mineral	Biotite				
Sample No	V 11				
POM*	2	3	4	5	6
SiO2	39,90	40,12	38,96	39,99	40,52
TiO2	0,20	0,21	0,18	0,17	0,20
Al2O3	12,82	13,41	12,96	11,85	12,76
Fe2O3	3,13	3,22	3,11	3,08	3,14
FeO	13,92	14,08	13,78	13,47	13,23
MnO	0,19	0,20	0,12	0,15	0,20
CaO	0,02	0,00	0,15	0,09	0,14
Na2O	0,09	0,12	0,06	0,08	0,10
K2O	9,49	9,05	10,11	9,04	9,58
H2O	2,75	2,82	2,74	2,71	2,76
total	99,33	101,49	99,47	97,38	99,21
	Cations	Cations	Cations	Cations	Cations
Si	6,13	6,01	6,02	6,24	6,21
Al	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ti	2,32	2,37	2,36	2,18	2,30
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
Fe2	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03
Mn	3,49	3,75	3,60	3,54	3,44
Mg	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02
Ca	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
Na	1,86	1,73	1,99	1,80	1,87
K	2,82	2,82	2,82	2,82	2,82
OH	0,62	1,50	1,41	1,63	1,50
Cl	0,00	0,07	0,05	0,03	0,05
total	19,48	20,46	20,48	20,45	20,35

Table A29: Fe3+-correction, water content and molar proportions of microprobe analyses of biotite from Rio Marina deposit on the basis of 24 oxygens (n = 5)

Mineral	Andalusite			
Sample No	C385			
POM*	2	3	6	31
SiO_2	36,67	35,61	36,88	37,31
TiO_2	0,04	0,04	0,00	0,03
Al_2O_3	61,52	60,23	61,21	60,80
Cr_2O_3	0,01	0,01	0,06	0,06
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,22	0,25	0,22	0,29
MgO	0,01	0,00	0,00	0,03
ZnO	0,02	0,01	0,01	0,02
CaO	0,00	0,01	0,00	0,01
Na_2O	0,00	0,00	0,01	0,00
K_2O	0,00	0,01	0,00	0,01
total	98,50	96,17	98,40	98,56

	Cations p.f.u.	Cations p.f.u.	Cations p.f.u.	Cations p.f.u.
Si	4,02	4,00	4,05	4,09
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	7,95	7,98	7,92	7,85
Cr	0,00	0,00	0,00	0,01
Fe3	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe2	0,02	0,02	0,02	0,03
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00
total	12,00	12,01	11,99	11,98

Table A30: Molar proportions of microprobe analyses of andalusite from Capo Calamita deposit on the basis of 20 oxygens (n = 4)

Mineral	Chlorite			
Sample No	G 298			
POM*	7	8	9	10
SiO_2	33,23	32,40	33,11	32,78
TiO_2	0,02	0,02	0,01	0,02
Al_2O_3	13,73	16,09	14,83	15,74
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	3,32	3,59	4,09	3,58
MnO	0,02	0,00	0,03	0,00
MgO	34,52	33,73	34,49	34,15
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,00	0,02	0,02	0,00
Na_2O	0,03	0,01	0,01	0,01
K_2O	0,01	0,00	0,00	0,00
total	84,88	85,86	86,58	86,28
ferrous form				
Si	6,41	6,19	6,29	6,23
Al	3,12	3,62	3,32	3,53
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	9,93	9,60	9,77	9,68
Fe	0,54	0,57	0,65	0,57
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,01	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00
total	20,03	20,00	20,05	20,01
ferric form				
Si	6,40	6,17	6,27	6,21
Al	3,12	3,61	3,31	3,52
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,15	0,15	0,15	0,15
Mg	9,91	9,58	9,74	9,65
Fe	0,38	0,42	0,49	0,41
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,01	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00
total	19,97	19,94	19,99	19,95
wt% Fe_2O_3	1,07	1,08	1,08	1,08
wt% FeO	2,36	2,62	3,11	2,60
ferrous total	84,88	85,86	86,58	86,28
ferric total	84,98	85,97	86,69	86,39
wt% H_2O	12,46	12,59	12,66	12,66
total Fe2+W	97,34	98,45	99,24	98,94
full total	97,44	98,56	99,34	99,05

Mineral	Chlorite			
Sample No	G 289			
POM*	7	8	9	10
SiO_2	33,23	32,40	33,11	32,78
TiO_2	0,02	0,02	0,01	0,02
Al_2O_3	13,73	16,09	14,83	15,74
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe_2O_3	1,07	1,08	1,08	1,08
FeO	2,36	2,62	3,11	2,60
MnO	0,02	0,00	0,03	0,00
MgO	34,52	33,73	34,49	34,15
CaO	0,00	0,02	0,02	0,00
Na_2O	0,03	0,01	0,01	0,01
K_2O	0,01	0,00	0,00	0,00
H2O	12,46	12,59	12,66	12,66
total	97,44	98,56	99,34	99,05

	Cations	Cations	Cations	Cations
Si	6,40	6,17	6,28	6,21
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	3,12	3,61	3,31	3,52
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,15	0,15	0,15	0,15
Fe2	0,38	0,42	0,49	0,41
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	9,90	9,58	9,74	9,65
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,01	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00
OH	16,00	16,00	16,00	16,00
total	35,97	35,94	35,99	35,95

Table A31: Fe3+-correction, water content and molar proportions of microprobe analyses of chlorite from the Ginevro deposit on the basis of 36 oxygens (n = 4)

Mineral	Chlorite		
Sample No	V 11		
POM*	3	4	5
SiO_2	28,32	28,30	28,65
TiO_2	0,00	0,01	0,03
Al_2O_3	17,01	16,91	17,01
FeO	25,78	25,98	25,52
MnO	0,43	0,45	0,38
MgO	16,55	17,01	16,78
ZnO	0,00	0,00	0,00
CaO	0,00	0,00	0,00
Na_2O	0,00	0,01	0,01
K_2O	0,02	0,05	0,02
total	88,11	88,72	88,41
ferrous form			
Si	5,95	5,91	5,98
Al	4,21	4,16	4,19
Ti	0,00	0,00	0,01
Cr	0,00	0,00	0,00
Mg	5,18	5,30	5,22
Fe	4,53	4,54	4,46
Mn	0,08	0,08	0,07
Zn	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00
K	0,01	0,01	0,01
total	19,95	20,01	19,93
ferric form			
Si	5,93	5,90	5,96
Al	4,20	4,15	4,17
Ti	0,00	0,00	0,01
Cr	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,15	0,15	0,15
Mg	5,17	5,28	5,21
Fe	4,36	4,37	4,29
Mn	0,08	0,08	0,07
Zn	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00
K	0,01	0,01	0,01
total	19,90	19,96	19,87
wt% Fe_2O_3	0,98	0,99	0,99
wt% FeO	24,90	25,09	24,63
ferrous total	88,11	88,72	88,41
ferric total	88,21	88,81	88,51
wt% H_2O	11,45	11,51	11,52
total Fe2+W	99,56	100,23	99,93
full total	99,66	100,33	100,03

Mineral	Chlorite		
Sample No	V 11		
POM*	3	4	5
SiO_2	28,32	28,30	28,65
TiO_2	0,00	0,01	0,03
Al_2O_3	17,01	16,91	17,01
FeO	0,98	0,99	0,99
MnO	24,90	25,09	24,63
MgO	0,43	0,45	0,38
ZnO	16,55	17,01	16,78
CaO	0,00	0,00	0,00
Na_2O	0,00	0,01	0,01
K_2O	0,02	0,05	0,02
H_2O	11,45	11,51	11,52
total	99,66	100,33	100,03

	Cations	Cations	Cations
Si	5,93	5,90	5,96
Ti	0,00	0,00	0,01
Al	4,20	4,15	4,17
Cr	0,00	0,00	0,00
Fe3	0,15	0,15	0,15
Fe2	4,36	4,37	4,29
Mn	0,08	0,08	0,07
Mg	5,17	5,28	5,21
Ca	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00
K	0,01	0,01	0,01
OH	16,00	16,00	16,00
total	35,89	35,96	35,87

Table A32: Fe3+-correction, water content and molar proportions of microprobe analyses of chlorite from the Rio Marina deposit on the basis of 36 oxygens (n = 4)

Mineral	Adularia																	
Sample No	LP 1	vein																
POM*	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22
SiO_2	64,45	63,44	64,04	63,14	63,49	63,45	63,92	64,14	63,39	63,99	63,36	63,23	63,59	63,25	62,65	63,72	63,32	63,96
TiO_2	0,00	0,04	0,07	0,02	0,04	0,00	0,01	0,03	0,05	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,02
Al_2O_3	18,97	18,46	18,06	18,12	18,25	17,88	18,28	18,07	18,35	18,23	18,17	18,17	18,32	18,08	17,91	18,03	18,16	18,16
FeO	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,25	0,04	0,07	0,00	0,06	0,09	0,02	0,00	0,02	0,05	0,12	0,49	0,05	0,09	0,07	0,04	0,00	0,06
MgO	0,00	0,00	0,08	0,09	0,11	0,00	0,27	0,05	0,00	0,00	0,08	0,00	0,19	0,00	0,16	0,00	0,03	0,00
ZnO	0,03	0,00	0,00	0,01	0,04	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
CaO	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Na_2O	0,95	0,60	0,48	0,45	0,39	0,25	0,31	0,26	0,19	0,31	0,23	0,26	0,25	0,20	0,22	0,25	0,24	0,25
K_2O	14,98	16,09	16,43	16,27	16,44	16,42	16,41	16,36	16,38	16,39	16,46	16,12	16,43	16,42	16,36	16,37	16,47	16,42
total	100,23	98,67	99,22	98,09	98,83	98,13	99,25	98,89	98,37	99,01	98,44	98,51	98,84	98,04	97,36	98,46	98,24	98,90
Si	11,86	11,91	11,97	11,94	11,92	11,99	11,95	12,00	11,94	11,97	11,94	11,91	11,93	11,96	11,95	11,99	11,95	11,98
Ti	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Al	4,12	4,08	3,98	4,04	4,04	3,98	4,03	3,99	4,07	4,02	4,04	4,03	4,05	4,03	4,03	4,00	4,04	4,01
Fe3	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe2	0,04	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,08	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
Mn	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,04	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00
Mg	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Ca	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,34	0,22	0,17	0,16	0,14	0,09	0,11	0,09	0,07	0,11	0,09	0,09	0,09	0,07	0,08	0,09	0,09	0,09
K	3,52	3,85	3,92	3,93	3,94	3,96	3,91	3,91	3,93	3,91	3,96	3,87	3,93	3,96	3,98	3,93	3,97	3,92
total	20,00	20,08	20,08	20,09	20,09	20,04	20,05	20,00	20,02	20,03	20,06	20,05	20,05	20,04	20,07	20,02	20,05	20,02

Table A31: Molar proportions of microprobe analyses of adularia from the Calamita schists on the basis of 32 oxygens (n = 30)

Mineral	Adularia											
Sample No	LP 1						C 385					
POM*	23	24	25	26	27	28	10	11	12	15	27	28
SiO_2	64,21	63,37	63,11	63,23	62,72	63,18	54,56	62,94	61,80	66,14	66,80	58,99
TiO_2	0,06	0,05	0,07	0,07	0,00	0,04	0,12	0,09	0,00	0,01	0,01	0,17
Al_2O_3	18,28	18,05	18,20	18,39	17,83	18,14	28,09	19,43	18,51	17,91	20,33	25,92
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,20	0,00	1,19	0,00	0,00	0,00
MnO	0,04	0,10	0,02	0,00	0,00	0,03	1,86	0,90	1,06	0,42	0,13	0,74
MgO	0,00	0,08	0,17	0,08	0,07	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	1,29	0,41	0,24	0,01	0,05	0,32
CaO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,11	0,01	0,06	0,00	0,04	0,07
Na_2O	0,28	0,31	0,39	0,41	0,26	0,28	0,22	0,35	0,48	0,33	0,42	0,28
K_2O	16,45	16,22	16,04	16,35	16,46	16,42	10,75	15,29	15,17	15,68	15,79	13,32
total	99,31	98,17	98,00	98,53	97,35	98,08	98,24	99,41	98,55	100,50	103,57	99,79
Si	11,97	11,96	11,93	11,90	11,96	11,94	10,21	11,72	11,69	12,12	11,86	10,85
Ti	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02
Al	4,02	4,02	4,06	4,08	4,01	4,04	6,20	4,27	4,13	3,87	4,25	5,62
Fe3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00
Fe2	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,14	0,17	0,06	0,02	0,11
Mn	0,00	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,11	0,07	0,00	0,01	0,09
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
Na	0,10	0,11	0,14	0,15	0,10	0,10	0,08	0,13	0,18	0,12	0,14	0,10
K	3,91	3,91	3,87	3,93	4,00	3,96	2,57	3,63	3,66	3,67	3,58	3,13
total	20,02	20,03	20,04	20,08	20,09	20,06	19,91	20,01	20,08	19,84	19,87	19,93

Table A31: Molar proportions of microprobe analyses of adularia from the Calamita schists on the basis of 32 oxygens (n = 30)

Mineral	Adularia														
Sample No	V 2									V 11					
POM*	1	2	53	54	55	56	57	58	59	1	2	3	4	5	6
SiO_2	66,00	65,33	65,53	67,93	66,46	66,47	66,29	66,49	65,68	66,13	66,52	65,94	66,23	65,97	66,58
TiO_2	0,00	0,04	0,01	0,06	0,00	0,00	0,01	0,05	0,00	0,04	0,02	0,04	0,05	0,03	0,06
Al_2O_3	18,85	18,76	18,93	18,19	19,31	18,84	18,83	17,28	18,91	20,75	20,58	20,47	21,03	19,69	20,31
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,04	0,06	0,06	0,07	0,06	0,07	0,07	0,01	0,07	0,92	0,98	0,90	0,96	0,94	0,97
MgO	0,03	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,06	0,02
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,87	0,89	0,97	0,82	0,86	0,83
CaO	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,44	0,50	0,49	0,43	0,48	0,57
Na_2O	0,65	0,69	0,61	0,64	0,66	0,77	0,63	0,61	0,63	0,01	0,00	0,05	0,04	0,01	0,00
K_2O	14,44	15,06	14,34	12,29	13,74	14,65	14,32	12,43	14,24	12,53	11,63	12,58	11,47	11,99	11,78
total	100,00	99,99	99,49	99,31	100,23	100,82	100,18	96,96	99,56	101,70	101,13	101,45	101,05	100,02	101,11
Si	12,05	12,00	12,03	12,30	12,05	12,06	12,07	12,35	12,04	11,79	11,85	11,79	11,80	11,92	11,88
Ti	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Al	4,06	4,06	4,10	3,88	4,13	4,03	4,04	3,78	4,09	4,36	4,32	4,32	4,42	4,19	4,27
Fe3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe2	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,14	0,15	0,13	0,14	0,14	0,14
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,24	0,26	0,22	0,23	0,22
Ca	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,08	0,10	0,09	0,08	0,09	0,11
Na	0,23	0,25	0,22	0,22	0,23	0,27	0,22	0,22	0,22	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00
K	3,36	3,53	3,36	2,84	3,18	3,39	3,33	2,95	3,33	2,85	2,64	2,87	2,61	2,76	2,68
total	19,71	19,85	19,71	19,28	19,59	19,76	19,68	19,33	19,69	19,46	19,30	19,49	19,29	19,36	19,32

Table A32: Molar proportions of microprobe analyses of adularia from the Rio Marina deposit on the basis of 32 oxygens (n = 15)

Sample	Te	Tmice1	Tmice2	Th	
1 ES 37/1	-50	-27,9	-9,9	337,6	prim. FI
2	n.b.	-27,2	n.b.	323,6	prim. FI
3	n.b.	n.b.	n.b.	326,4	prim. FI
4	n.b.	n.b.	n.b.	325,8	prim. FI
5	n.b.	-27,5	-10,4	320,2	prim. FI
			mean ES 37/1	326,7	
6 ES 37/2	n.b.	-30,1	-11,4	300,6	prim. FI
7	n.b.	-31	n.b.	298,5	prim. FI
8	n.b.	-31,4	n.b.	295,4	prim. FI
9	n.b.	-30,5	n.b.	301,2	prim. FI
			mean ES 37/2	298,9	
11 ES 37/3	n.b.	-26,9	n.b.	320,3	prim. FI
12	n.b.	-27,3	n.b.	324,5	prim. FI
13	n.b.	-27,1	n.b.	328,9	prim. FI
14	n.b.	-27	n.b.	331,5	prim. FI
			mean ES 37/3	326,3	
15 ES 38	n.b.	-26,8	n.b.	327,8	prim. FI
16	n.b.	n.b.	n.b.	332,1	prim. FI
17	n.b.	-26,6	n.b.	330,6	prim. FI
18	n.b.	n.b.	n.b.	319,7	prim. FI
			mean ES 38	327,55	
19 ES 44	n.b.	-28,7	-12	332,6	prim. FI
20	n.b.	-29	-11,5	330,4	prim. FI
21	n.b.	-28,5	n.b.	328	prim. FI
22	n.b.	n.b.	n.b.	333,4	prim. FI
23	n.b.	-29,2	-11,8	328,9	prim. FI
				330,7	
		mean Terra Nera primary FI		322,5	

Sample	Te	Tmice1	Tmice2	Th	
1 Hub 1	n.b.	-28	n.b.	325,4	prim. FI
2	n.b.	n.b.	n.b.	328,7	prim. FI
3	n.b.	-28,8	n.b.	326,6	prim. FI
4	n.b.	-29	n.b.	321,5	prim. FI
5	n.b.	-28,7	-11	319,8	prim. FI
			mean Hub 1	324,4	
6 Hub 2	n.b.	-28,7	-10,3	315,7	prim. FI
7	-62	n.b.	n.b.	318,9	prim. FI
8	n.b.	-29	n.b.	320,4	prim. FI
9	n.b.	-28,6	n.b.	323,4	prim. FI
			mean Hub 2	319,6	
10 Hub 3	-49	-25,6	n.b.	298,7	prim. FI
11	n.b.	-25,8	n.b.	300,4	prim. FI
12	n.b.	-25,6	n.b.	302	prim. FI
13	-53	-25,9	n.b.	297,6	prim. FI
14	n.b.	-25,7	n.b.	301,3	prim. FI
				300,0	
		mean Rio Marina primary FI		315,3	
15 M 233	n.b.	n.b.	n.b.	290 -300	prim. FI
16	n.b.	n.b.	n.b.	300 - 305	prim. FI
		mean Rio Marina primary FI		298,8	
17 M 233	n.b.	-17,6	n.b.	110,8	sec. FI
18	n.b.	-18	n.b.	115,4	sec. FI
19		-17,8	n.b.	109	sec. FI
		mean Rio Marina, secondary FI		111,7	

Table A33: Microthermometric data in flC FI-studies of hematite (hem II) from the Terra Nera and the Rio Marina deposit (n = 42)