

GIUSEPPE TANELLI*

I GIACIMENTI A SKARN DELLA TOSCANA

RIASSUNTO. — I giacimenti a skarn toscani sono rappresentati da alcuni dei depositi ad ossidi di ferro (Capo Calamita, Ginevra), pirite (Ortano, Niccioleta) e solfuri misti (Campiglia Marittima, Massa Marittima) della Toscana Marittima ed Insulare. Nella loro associazione mineralogica compaiono i seguenti minerali principali: hedenbergite, ilvaite, granato, epidoto, anfibolo, quarzo, calcite, anidrite, ematite, magnetite, pirite, pirrotina, calcopirite, blenda e galena. I giacimenti sono associati essenzialmente alle formazioni in Serie Toscana del trias superiore (Verrucano s.l. e Calcare Cavernoso) e del giura inferiore (Calcare Massiccio), e in minore misura ai Terreni flyschoidi delle Liguridi s.l..

Le rocce incassanti presentano un grado di metamorfismo termico che mediamente le conduce alla facies delle cornubianiti ad orneblenda. I giacimenti si ritrovano sempre in zone interessate da fratture ed alcuni sono a diretto contatto con le rocce ignee del magmatismo acido miopliocenico appenninico. La forma dei corpi minerali è principalmente in ammassi, ma non mancano lenti e/o forme stratoidi. I depositi toscani presentano in genere caratteristiche strutturali e tessiturali che li indicano come giacimenti a skarn di sostituzione (blocchi di rocce incassanti inglobati nelle masse mineralizzate; sviluppi centrifughi della cristallizzazione; alto indice di vuoti: porosità, fessure, geodi). Molto spesso sono caratterizzati dalla presenza di corpi quasi monomineralici di silicati e da irregolari tessiture a bande ricorrenti. I minerali si presentano sovente in individui cristallini di rilevanti dimensioni (ordine medio del cm.); in particolare il pirosseno si ritrova in aggregati fibroso raggiati in cui le singole fibre arrivano fino ai 20-30 cm..

Viene proposto un modello genetico in cui:

- a) si indica un ambiente di formazione aperto verso la superficie, caratterizzato da temperature fra i 450° C e i 200° C circa, pressioni dell'ordine di poche centinaia di bar ed un campo predominante di f_{s_2} e f_{o_2} tale da determinare la stabilità della magnetite e della pirite;
- b) la formazione dei giacimenti nelle loro caratteristiche di « giacimenti a skarn di sostituzione » è posta al Pliocene in associazione con il magmatismo acido della Toscana occidentale;
- c) la sorgente degli elementi viene ricercata in depositi sedimentari ad « ossidi » e « solfuri » di Fe ed in minore misura Cu, Pb, Zn..., associati a formazioni quarzoso-micacee (Verrucano s.l.) e carbonatico-solfatiche (Calcare Cavernoso) del Trias superiore toscano;
- d) Capo Calamita, Ortano e Niccioleta rappresentano dei depositi sedimentari del Trias superiore localmente mobilizzati e skarnizzati, idealmente riconducibili a giacimenti termometamorfici. Campiglia Marittima, Massa Marittima e Ginevra rappresentano dei giacimenti metasomatici, formati per sostituzione di rocce carbonatiche da parte di soluzioni, acquose calde, sottosature in CO₂, il cui contenuto in Fe, Zn, Cu, Pb, derivava dalla loro interazione diretta, o attraverso un processo di assimilazione magmatica (Campiglia Marittima), con depositi sinsedimentari.

ABSTRACT. — The skarn deposits of Tuscany are located in the south-west part of the metallogenic province and are or have been exploited for iron oxide (Capo Calamita and Ginevra), pyrite (Ortano and Niccioleta) and Cu-Pb-Zn minerals (Campiglia Marittima and Massa Marittima). They are associated with the upper Triassic formations of « Verrucano s.l. » and « Calcare Cavernoso » at Capo Calamita, Ortano, Ginevra and Niccioleta, with the Early Jurassic formation

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze. CNR, Centro per la Mineralogia e Geochimica dei Sedimenti - Via La Marmora, 4 - 50121 Firenze.

of « Calcare Massiccio » at Campiglia Marittima and with the allochthonous terrain of the « Liguridi s.l. » at Massa Marittima. The skarn deposits are located in an area where the igneous rocks of the mio-pliocenic acid magmatism of Tuscany cropped up. The wall-rocks have been termometamorphosed, in general up to the hornblende hornfels facies. In the Upper Triassic terrain, this metamorphism is superimposed to a low regional one (green schist facies). Generally the deposit show the structural and textural features of the replacement skarn deposit. Except for the deposit of Ginevra, coarse-grain manganiferous hedenbergite, ilvaite, epidote, andradite and quartz represent the typical skarn silicates. All the deposits are characterized by the presence of lamellar magnetite pseudomorph after hematite, which in general shows to be earlier than the silicates in the paragenetic sequence. The sulphides are represented by the following principal minerals: pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite and galena, which appear to have crystallised later than the silicates. The Ginevra deposit consists in a massive ferropargasite, automorphous magnetite and grossular skarn, with minor quantity of hedenbergite, plagioclase and sulphide minerals. A genetic model is proposed to approximate the evolution of the deposits. The source of the elements is indicated in synsedimentary Upper Triassic deposits, mobilized and partly skarnised in pliocene age during the events which emplaced the granitic stocks of western Tuscany. The environment of formation can be characterised by a decreasing temperature from 450° C to 200° C, a pressure of a few hundred bars and an f_{S_2} - f_{O_2} field where the magnetite and pyrite are the stable phases.

Premessa

Nel preparare questa relazione mi sono riferito sia a lavori pubblicati o ancora inediti eseguiti presso questo Istituto, sia alla vasta letteratura geomineralogica che esiste sulla Toscana Marittima ed Insulare. Cercando di dare un quadro, per quanto possibile, esauriente delle caratteristiche dei giacimenti a skarn della Toscana, ho suddiviso questa relazione nelle seguenti parti: *localizzazione, caratteristiche giacimentali, caratteristiche mineralogiche, condizioni ambientali di formazione, modelli genetici e conclusioni.*

Con la dizione *giacimenti a skarn*, intenderò, seguendo la definizione originaria puramente operativa, e senza implicazioni di carattere genetico, degli accumuli minerali caratterizzati da una ganga a silicati di calcio, e con la dizione *giacimenti a skarn di sostituzione*, quei giacimenti aventi le dimensioni dell'ordine delle decine di metri, caratterizzati dalla presenza di corpi minerali quasi monomineralici, da irregolari tessiture a bande ricorrenti, da sviluppi centrifughi della cristallizzazione e da porzioni di rocce incassanti inclusi nelle masse mineralizzate (PHAN, 1969).

Da un punto di vista genetico, riconducendo la questione ai due aspetti ideali possiamo distinguere: *giacimenti metasomatici*, la cui formazione è riconducibile all'evoluzione di un sistema termodinamico aperto, e *giacimenti termometamorfici*, il cui processo genetico è descrivibile con le trasformazioni (ricristallizzazione, mobilitazione, concentrazione) che si sviluppano in un sistema chiuso, alla scala del giacimento, per tutti i componenti salvo per quelli volatili (H₂O, CO₂, O₂, S₂...) (BARTHOLOMÉ, 1970).

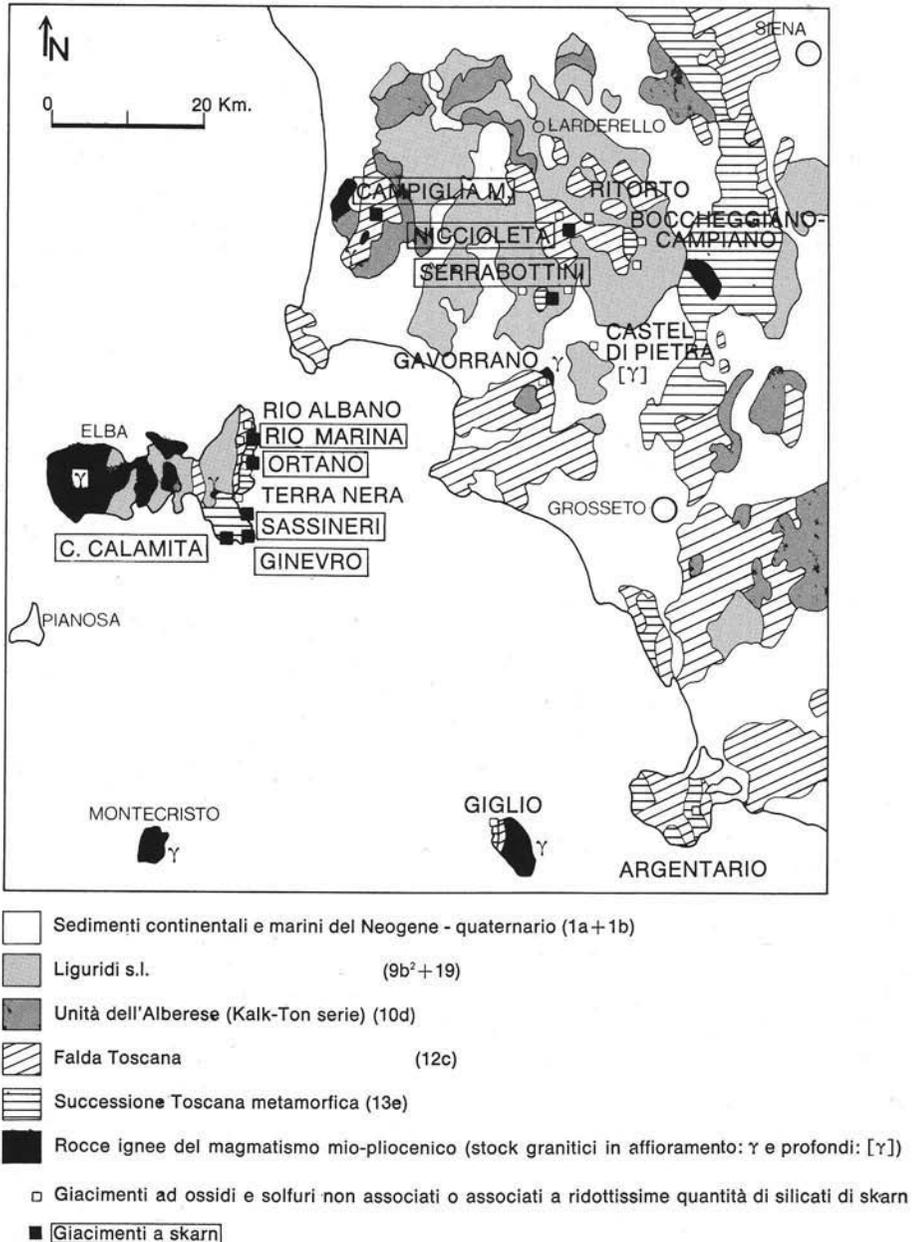


Fig. 1. — Localizzazione nella carta strutturale di DALLAN NARDI e NARDI (1972) dei giacimenti a skarn toscani e dei più importanti giacimenti ad ossidi di ferro, pirite e solfuri misti della Toscana Marittima. Le sigle fra parentesi si riferiscono alle unità, corrispondenti a quelle indicate, come riportato nel Modello Strutturale d'Italia (OGNIBEN, PAROTTO e PRATURLON, 1975).

Localizzazione

I giacimenti della Toscana caratterizzati da una ganga a silicati di calcio sono localizzazioni esclusivamente nella Toscana Marittima ed Insulare, e sono rappresentati da alcuni dei depositi ad ossidi di Fe, pirite e solfuri di Cu, Pb e Zn che si ritrovano in questa parte della provincia metallogenica (Fig. 1).

Tipici giacimenti a skarn sono quelli ad ossidi di Fe di Capo Calamita, Ginevro, Sassi Neri, Rio Marina profondo, quelli a pirite di Ortano e di Niccioleta profondo; i giacimenti a solfuri di Cu, Pb e Zn di Campiglia Marittima e, in una certa misura, una parte delle mineralizzazioni filoniane a solfuri misti di Serrabottini-Poggio al Montone a sud di Massa Marittima. In questi giacimenti, a meno del Ginevro, tipici silicati di skarn sono: hedenbergite, ilvaite, andradite ed epidoto. Al Ginevro i silicati di skarn sono rappresentati quasi esclusivamente da ferropargasite e grossularia.

Vi sono poi altri due accumuli minerali a skarn, individuati mediante sondaggi e non interessati da lavori minerali, i quali presentano caratteristiche giaciture e mineralogiche tipo Ginevro e tipo Niccioleta: si tratta rispettivamente delle masse dello Stagnone, fra Sassi Neri ed il Ginevro e delle mineralizzazioni lentiformi a pirite di Serrabottini profondo (DE BENEDETTI, 1953; ARISI ROTA e VIGHI, 1971; DIMANCHE, 1971). Ridotte quantità di silicati di skarn, rappresentati in prevalenza da epidoto e piccole quantità di pirosseno e granato, associate o meno a minerali metallici, si ritrovano in altre località della Toscana come: Bocchegiano-Campiano (filone quarzoso-cupriferi), Ritorto, Elba occidentale, Isola di Montecristo e in Val d'Aspra, vicino a Niccioleta, dove sono legate a livelli carbonatici delle Liguridi s.l. (LOTTI, 1886, 1893; PENTA, 1952; MITTEMPERGER, 1954; OLIVIERO, 1963; VIGHI, 1971). Modeste mineralizzazioni a skarn diopsidico-tremolitico, a volte con pirrotina e calcopirite, si ritrovano nel Campigliese, sia incluse nei marmi delle pendici settentrionali del M. Spinosa, sia al contatto « granito »-marmi nelle zone di Monte Rombolo e Monte Valerio (RODOLICO, 1931 b; STELLA, 1938; BERTOLANI, 1958; BARBERI, INNOCENTI e MAZZUOLI, 1967). Infine a Gavorrano al contatto fra il « granito » ed il Calcare Cavernoso metamorfosato si ritrovano modeste quantità di tremolite, andradite, wollastonite, clorite ed anortite (GIANNOTTI, 1924; MARINELLI, 1961 b; ARISI ROTA e VIGHI, 1971).

In quello che segue intendo soffermarmi in particolare su quei giacimenti indicati come tipici, dato che le altre mineralizzazioni pur rientrando nel quadro unitario delle mineralizzazioni ad ossidi e solfuri della Toscana non possono certamente essere considerati come « giacimenti a skarn ».

Caratteristiche giaciture

I giacimenti a skarn toscani possono essere distinti, in base alla loro posizione stratigrafica, in due gruppi i quali riflettono anche un diverso rapporto quantitativo

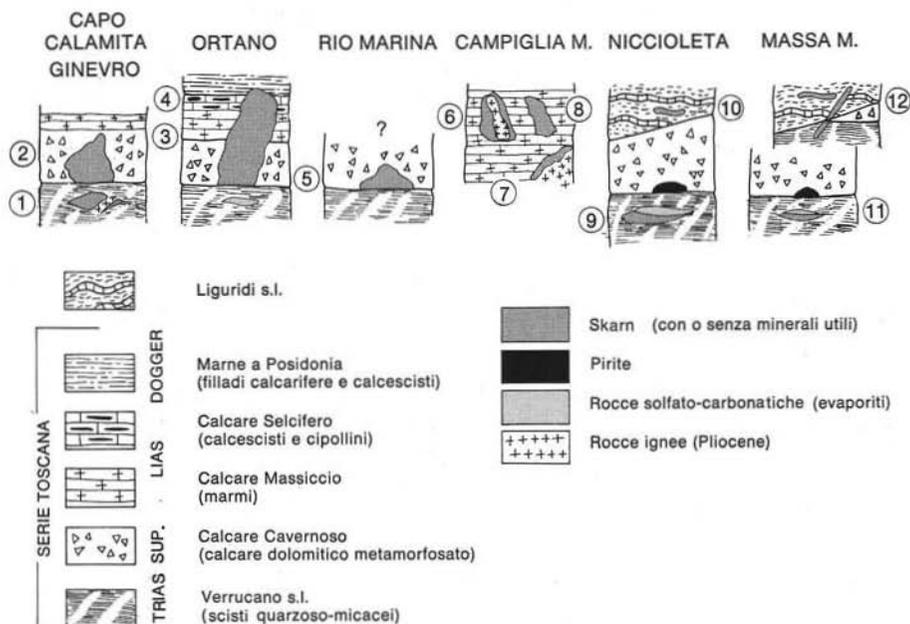


Fig. 2. — Giacitura delle mineralizzazioni a skarn della Toscana. 1 = Ginevro (Sassi Neri, Stagnone); 2 = Capo Calamita; 3 = Ortano; 4 = S. Filomena, P.ta delle Cannelle; 5 = Rio Marina profondo; 6 = Valle del Temperino; 7 = M.te Rombolo, M.te Valerio; 8 = Valle dei Lanzi - Cava del Piombo; 9 = Niccioleta profondo; 10 = Val d'Aspra; 11 = Serrabottini profondo; 12 = Serrabottini - Val Castrucci, P.gio al Montone.

nell'associazione fra ossidi e solfuri di Fe, da una parte e solfuri di Cu, Pb e Zn, dall'altra. I due gruppi sono (Fig. 2):

- a) Giacimenti associati alle formazioni del Trias superiore toscano (Verrucano s.l. e Calcarea Cavernosa), mineralizzati in prevalenza ad ossidi e solfuri di Fe. Di questo tipo sono i depositi di Capo Calamita, Ginevro, Niccioleta (1), Rio Marina (1), Serrabottini (1), nonché le più importanti masse minerarie del giacimento di Ortano (2).
- b) Giacimenti legati a formazioni e/o dislocazioni post-triassiche, mineralizzati in prevalenza a solfuri di Cu, Pb e Zn. Di questo tipo sono i giacimenti di Campiglia Marittima (Valle del Temperino e Valle dei Lanzi), i giacimenti filoniani di Massa Marittima (fascia Serrabottini-Val Castrucci-Poggio al Montone) e, tanto per citare una fra le mineralizzazioni minori, quella di Val d'Aspra.

(1) A meno che non sia diversamente indicato, con questa denominazione, indicheremo i giacimenti profondi a skarn.

(2) Con questa denominazione si intendono tutte le mineralizzazioni che si trovano fra Punta delle Cannelle e S. Filomena, a sud di Rio Marina, anche se, data la maggiore importanza mineraria di Ortano, le notizie si riferiranno essenzialmente a quel giacimento esplorato in sottosuolo dal Tignitoio alla Punta delle Cannelle.

Nel giacimento di **Capo Calamita** (Fig. 3) si coltivano corpi minerali ad ossidi di ferro (in prevalenza magnetite pseudomorfa su ematite) in ammassi o lenti. I silicati di skarn, che formano delle masse distinte ed in molti casi separate da quelle degli ossidi, sono rappresentati quasi esclusivamente da hedenbergite, più o meno trasformata in anfibolo, ilvaite, associata al caratteristico quarzo verdolino, e andradite che nei cantieri più alti forma una vera granatite. L'epidoto compare in modeste quantità prevalentemente come endoskarn associato agli scisti del Verrucano s.l. Caratteristiche sono le tessiture a bande ricorrenti ad andamento sub-

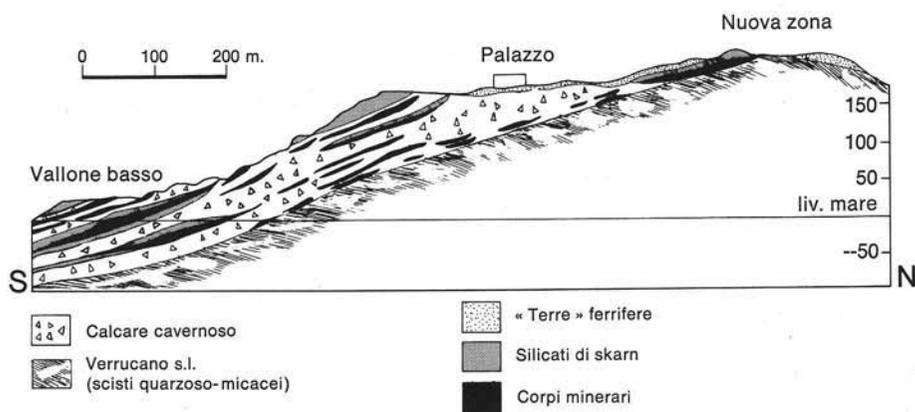


Fig. 3. — Sezione schematica del giacimento di Capo Calamita.

sferoidale fra ilvaite ed hedenbergite, bellissimi esempi delle quali si possono osservare a Punta Nera. Le mineralizzazioni sono associate prevalentemente al Calcare Cavernoso metamorfosato e si estendono per tutta la formazione dal suo contatto inferiore con il Verrucano s.l. fino al superiore con il Calcare Massiccio metamorfosato (LOTTI, 1886; PULLÉ, 1921; BENE, 1952; COCCO e GARAVELLI, 1954; GILLIERON, 1959).

Al **Ginevra** si coltivano due lenti subparallele a skarn anfibolico-magnetitico, aventi una direzione prevalentemente N-S ed una immersione verso W. Le due lenti, in assenza di rocce carbonatiche, sono completamente incluse nel Verrucano s.l. e presentano la caratteristica di essere avvolte in un guscio di cornubianiti a bande alterne costituite da cornubianiti calciche e cornubianiti silico-alluminifere. Lo skarn è massivo e con frequenti fessure e geodi (STELLA, 1934; BONATTI e MARINELLI, 1951; GILLIERON, 1959; DIMANCHE e BARTOLOMÉ, 1969; DIMANCHE, 1971).

A **Ortano** le mineralizzazioni a solfuri di ferro, coltivate negli anni cinquanta e sessanta, si presentavano in forma di ammassi, essenzialmente associati al Calcare Cavernoso metamorfosato. Le mineralizzazioni interessavano in minore misura il

Calcare Massiccio e Selcifero sovrastanti, entrambi metamorfosati (GOTTARDI, 1962). In superficie, le masse di skarn debolmente mineralizzate, di Torre di Rio (S. Filomena), Porticciolo e Punta delle Cannelle, sono associate al Calcare Selcifero ed alle Marne a Posidonia metamorfosate (LOTTI, 1886; COCCO e GARAVELLI, 1954). A Torre di Rio si può osservare, percorrendo la strada costiera, come dalle filladi calcarifere (Marne a Posidonia metamorfosate) si passi ad una epidosite della potenza di diversi metri, che sostituisce in modo manifesto le filladi calcarifere, quindi ad una zona ad hedenbergite e successivamente ad una zona ad ilvaite (e quarzo). È caratteristica nella zona di transizione hedenbergite-ilvaite, una sottile tessitura a bande ricorrenti in cui si nota la sostituzione di ilvaite su hedenbergite.

Un discorso un po' particolare deve essere fatto per il giacimento profondo di **Rio Marina**. Negli anni sessanta vennero coltivati in questo giacimento dei corpi minerari a ematite e subordinatamente pirite associati ad hedenbergite-ilvaite-epidoto. Questi si trovavano associati ad una formazione carbonatica nota nella letteratura geologica come « Calcarei di Vigneria » (GILLIERON, 1959), compresa tra gli scisti grafitosi del Carbonifero posti alla base del Complesso III e le serpentine che rappresentano il tetto del Complesso II (TREVISAN, 1950, 1951; DALLAN NARDI e NARDI, 1972). Le mineralizzazioni, in ammassi, si sviluppano essenzialmente al contatto scisti-calcare. Secondo BODECHTEL (1965) i Calcarei di Vigneria rappresentano i livelli carbonatici del Calcare Cavernoso del Complesso III, in posizione rovesciata rispetto all'imbasamento scistoso; secondo BARBERI et al. (1969) gli stessi calcari rappresentano livelli metamorfici del Complesso II. Purtroppo i lavori minerari non sono oggi più accessibili e mancano informazioni di dettaglio sul giacimento. Per inciso possiamo rilevare come il giacimento di Rio Marina profondo sia l'unico a skarn che si ritrova a nord di Rio Marina, nell'area elbana in cui affiorano i terreni del Complesso III non metamorfico, ed in cui si ritrovano le famose mineralizzazioni ad ematite di Rio Marina e Rio Albano. Tutte queste mineralizzazioni, a meno di quelle di Cala Seregola, a nord di Rio Albano, sono legate ai terreni triassici del Verrucano s.l. e del Calcare Cavernoso. A Cala Seregola le mineralizzazioni sembrano trovarsi al contatto tettonico Verrucano s.l.-Marne a Posidonia (LOTTI, 1886; DE BENEDETTI, 1951; GILLIERON, 1959).

A **Niccioleta** i corpi minerari attualmente oggetto di coltivazioni sono rappresentati dalle masse di pirite massiva associata a silicati di skarn nelle lenti solfato-carbonatiche incluse nel Verrucano s.l. (Fig. 4). I silicati, analogamente a quanto accade a Capo Calamita, tendono a formare delle masse distinte da quelle dei corpi minerari che in alcuni casi avvolgono completamente. Essi sono rappresentati quasi esclusivamente da hedenbergite, in begli aggregati fibroso raggiati, più o meno trasformati in anfibolo e da andradite. Il granato compare in particolare nelle zone più alte e poste più a Nord mentre l'hedenbergite in quelle più profonde e poste più a Sud. L'ilvaite, associata a quarzo verdolino, compare in modestissime quantità

ed appare tardiva rispetto agli altri silicati. In alcune zone in cui è possibile osservare il contatto Verrucano s.l.-skarn, compare l'epidoto, e a partire dal verrucano si osserva la caratteristica zonalità: epidoto (endoskarn), granato, hedenbergite (ARISI ROTA e VIGHI, 1971; HALBANI, 1977).

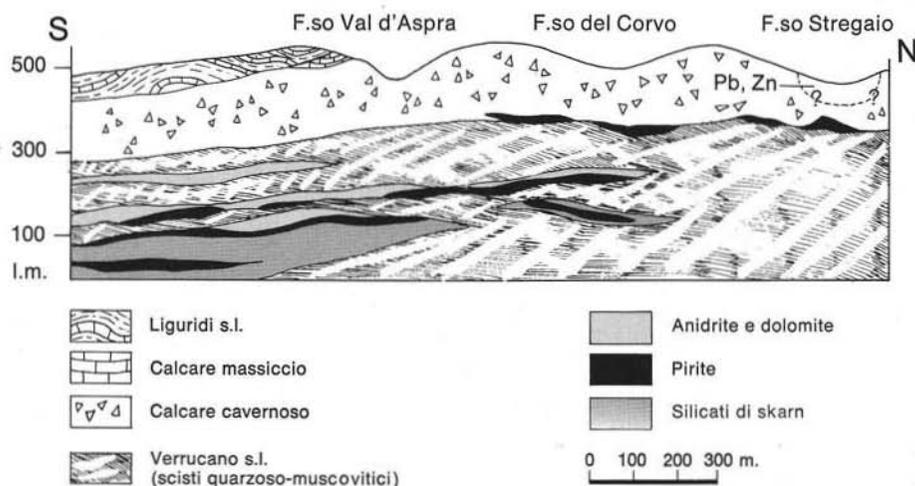


Fig. 4. — Sezione schematica del giacimento di Niccioleta.

Nelle vecchie coltivazioni di Niccioleta, oggi non più accessibili, e che interessavano gli ammassi a pirite posti al contatto Verrucano s.l. Calcare Cavernoso, non furono riscontrati silicati di skarn (QUATTROCIOCCI, 1951; ARISI e ROTA, 1971).

A **Serrabottini**, infine, a letto della faglia omonima sono stati individuati, come precedentemente detto, degli ammassi mineralizzati aventi caratteristiche giaciture e mineralogiche simili alle mineralizzazioni di Niccioleta (ARISI ROTA e VIGHI, 1971).

Passando ai giacimenti a solfuri misti, quelli del **Campigliese** (Fig. 5) sono rappresentati dai corpi minerari, oggi esauriti di Valle dei Lanzi (Cava del Piombo), mineralizzati in prevalenza a galena, e da quelli, attualmente coltivati e mineralizzati prevalentemente a calcopirite, della Valle del Temperino. Le mineralizzazioni sono completamente incluse nel Calcare Massiccio metamorfosato e quelle della Valle del Temperino sono strettamente associate ad un porfido monzonitico femico, chiamato dai minatori « porfido verde ». Nella zona è inoltre presente un porfido granitico alcalino-potassico chiamato « porfido giallo ». Nella zona della Valle dei Lanzi si hanno manifestazioni minori a solfuri misti e silicati in prossimità di Rocca S. Silvestro e alla Buca del Serpente a Nord di Palazzo Lanzi. Sul Colle S. Antonio fra le Valli dei Lanzi e del Temperino si ritrovano silicati

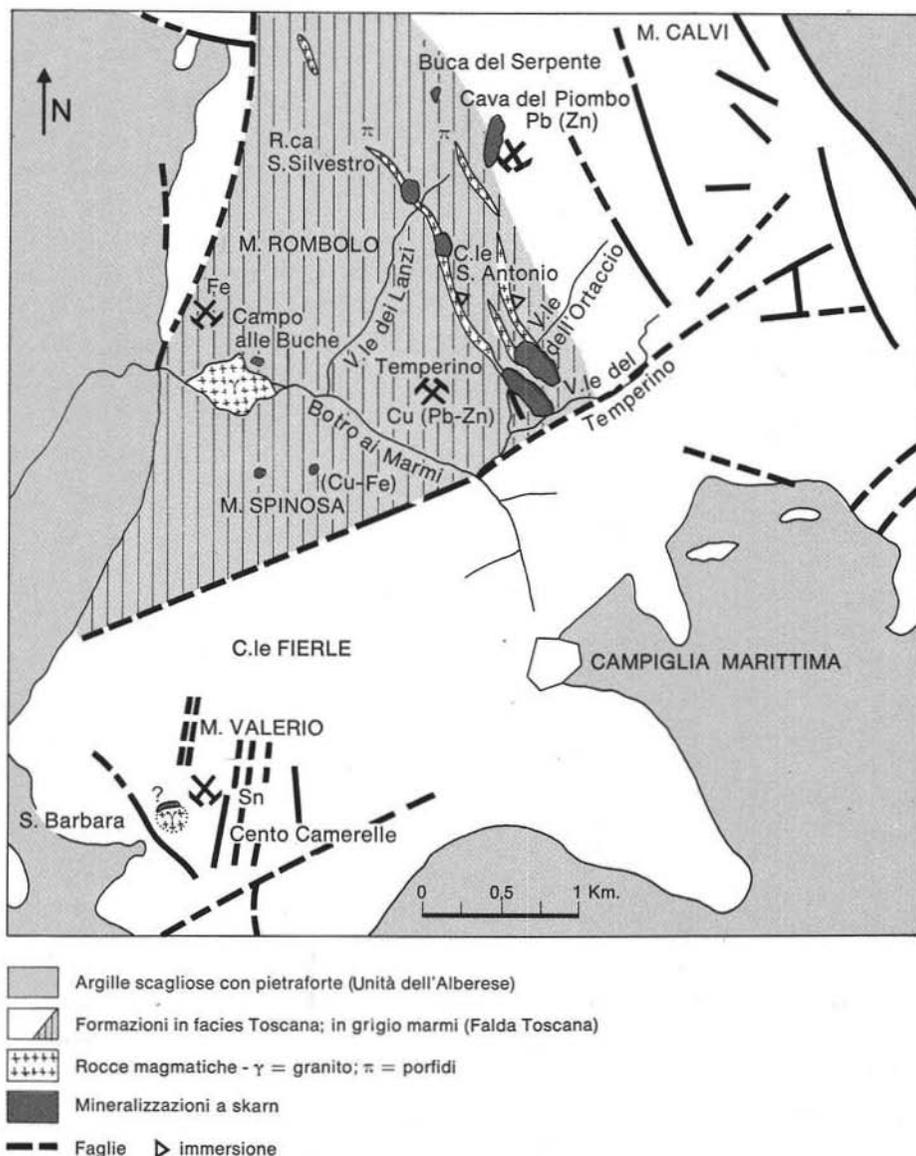


Fig. 5. — Localizzazione delle mineralizzazioni a skarn del Campiense. Le dimensioni riportate per le masse mineralizzate, riflettono la loro estensione in profondità. Il tratteggio che contorna il granito del M.te Valerio, indica la sua presenza, esclusivamente nel sottosuolo.

di skarn associati a rilevanti quantità di ossidi ed idrossidi di ferro di alterazione. I silicati di skarn di queste mineralizzazioni sono costituiti quasi completamente da vari termini della soluzione solida hedenbergite-johannsenite ed ilvaite. Caratteristica è la mineralizzazione di Rocca S. Silvestro dove il pirosseno è costituito quasi esclusivamente da termini johannsenitici. L'epidoto compare, a volte in masse

di notevole estensione, esclusivamente al contatto con il « porfido giallo ». In tutti questi giacimenti, ma in particolare alla Cava del Piombo e al Temperino, sono manifeste azioni di sostituzione evidenziate sia da blocchi di marmi inglobati negli skarn, sia da sviluppi centrifughi della cristallizzazione dei pirosseni, presenti in aggregati fibroso raggiati di notevoli dimensioni. Al Temperino si rileva, sempre andando dal « porfido verde » ai marmi, una marcata zonalità sia nei silicati che nei minerali metallici. A immediato contatto con il porfido si ha una zona ad ilvaite (a magnetite nei livelli più profondi) a cui sono associate le maggiori concentrazioni di calcopirite, segue una zona ad hedenbergite in cui il minerale diviene sempre più manganesefero andando verso i marmi. In alcune zone a contatto con questi si ha una sottile banda di johannsenite. Nella zona a hedenbergite si ritrovano le mineralizzazioni a Pb e Zn ed in particolare la galena si trova esclusivamente concentrata in tasche a contatto con i marmi. In tutte le zone, ma particolarmente in quella ad ilvaite, sono tipiche delle tessiture a bande ricorrenti sia fra i silicati che fra questi ed i solfuri (RODOLICO, 1931 a; DORN, 1942; STELLA, 1955; GIANNINI, 1955; BERTOLANI, 1958; MARINELLI, 1961 a; GOSWANI, 1962; GERMAIN, 1967; BARBERI, INNOCENTI e MAZZUOLI, 1967; CAPUZZI, 1970; BARTHOLOMÉ e EVRARD, 1970; CORSINI e TANELLI, 1974).

A **Massa Marittima**, ridotte quantità di silicati di skarn si ritrovano associate alle mineralizzazioni filoniane a solfuri di Cu, Pb e Zn, in ganga prevalentemente quarzosa, lungo una fascia che va da Serrabottini fino a poggio al Montone attraverso Val Castrucci (Fig. 6). Le mineralizzazioni sono legate alle dislocazioni della tettonica distensiva appenninica che pongono a contatto diretti terreni della serie toscana (Verrucano s.l. - Calcere Cavernoso) con unità delle Liguridi s.l. In particolare a Val Castrucci si nota la sostituzione selettiva sui livelli carbonatici delle Liguridi analoga a quella che si osserva in Val d'Aspra. I silicati di skarn sono costituiti da modeste quantità di pirosseni (termini salitici ed hedenbergite manganeseferi), epidoto e subordinatamente granato ed ilvaite, tutti marcatamente sostituiti da quarzo, calcite e clorite (LOTTI, 1893; BURTET FABRIS e OMENETTO, 1971, 1973; CORSINI, LATTANZI e TANELLI, 1975).

Prima di chiudere questa breve descrizione sulla giacitura dei depositi a skarn toscani, vorrei aggiungere qualche parola sulle formazioni incassanti. Nell'indicare ho usato i nomi formazionali dei terreni della Serie toscana ai quali, per correlazioni litostratigrafiche, sono riportate.

In particolare per quanto riguarda le formazioni indicate come Verrucano s.l., queste sono rappresentate: dall'unità superiore del basamento quarzoso-scistoso della penisola di Calamita (giacimenti di Capo Calamita, Ginevra e Sassi Neri); dall'unità quarzoso-scistosa con lenti di anidrite sovrastante i porfiroidi di Ortano (giacimento di Ortano); dalla « formazione filladica di Boccheggiano » costituita da scisti quarzoso-sericitici con intercalati lenti e banchi solfato-carbonatici (giacimenti di Nic-

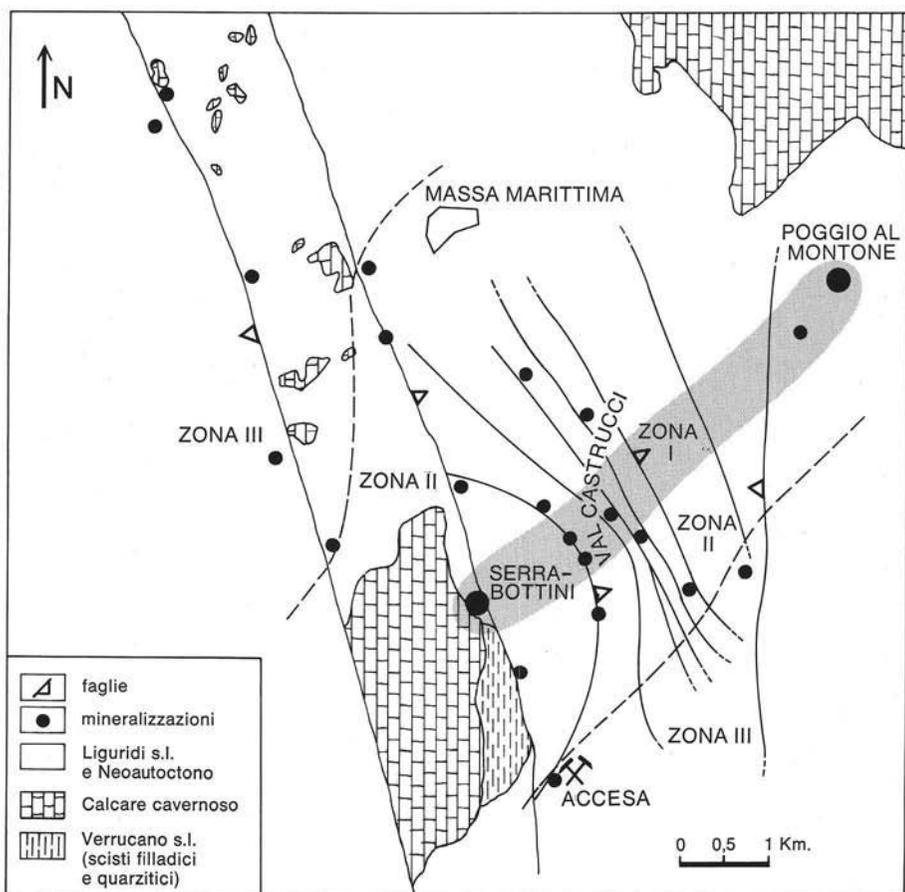


Fig. 6. — Zona mineraria di Massa Marittima (BURTET FABRIS e OMENETTO, 1973).
Zona I = silicati di skarn; Zona II = Pirite-Cu; Zona III = Pb-Zn.

cioleta e Serrabottini). Queste formazioni sono attribuite, nella maggior parte dei lavori più moderni, al Trias superiore (MARINELLI, 1959 b; GOTTARDI, 1962; BARBERI, INNOCENTI e RICCI, 1967; BRANDI et al., 1968; BERTINI et al., 1969; BARBERI et al., 1969).

BODECHTEL (1965), attribuisce le stesse formazioni al Permo-Carbonifero. La « formazione filladica di Boccheggiano », in particolare, è considerata da TREVISAN (1955), VIGHI (1958, 1966) e SIGNORINI (1966) come la transizione graduale fra il « Verrucano clastico » e la Serie Evaporitica sovrastante (Calcare Cavernoso). Termine tipico di transizione è la Breccia di Tocchi, costituita da frammenti di rocce sericitiche in una matrice calcareo-dolomitica. COCOZZA et al. (1974) e AZZARO et al. (1976) attribuiscono la formazione filladica di Boccheggiano al Permico, correlandola in base alla presenza delle lenti solfato-carbonatiche con le facies evaporitiche dello Zechstein dell'Europa Centrale.

I giacimenti a skarn si ritrovano tutti in quella parte della Toscana in cui

affiorano le rocce intrusive, effusive e filoniane del *magmatismo* essenzialmente acido mio-pliocenico toscano (MARINELLI, 1961 a, 1963, 1975; BARBERI, INNOCENTI e RICCI, 1971; ARISI ROTA e VIGHI, 1974). Le relazioni spaziali che intercorrono fra queste manifestazioni ed i giacimenti a skarn sono estremamente ampie. Si passa da situazioni in cui rocce ignee sono inglobate o a contatto con le masse mineralizzate, tale è il caso del giacimento della Valle del Temperino e del Ginevro (Fig. 2), fino a situazioni in cui le più vicine masse ignee accertate si ritrovano ad una distanza di 10-20 km., come è il caso di Niccioleta relativamente agli stock « granitici » di Gavorrano e Castel di Pietra, al porfido di Boccheggiano ed alle manifestazioni di Roccastrada (BORSI, FERRARA e MAZZUOLI, 1965; MAZZUOLI, 1967).

Tutti i giacimenti a skarn si ritrovano in zone interessate da *fuglie* a prevalente direzione N-S e NNW-SSE, e quelli della Toscana continentale sono legati a strutture ad horst. Queste caratteristiche vengono associate alla tettonica distensiva appenninica, attribuita nelle sue fasi iniziali al Miocene superiore, per queste zone della Toscana costiera (BARBERI et al., 1969; GIANNINI, LAZZAROTTO, SIGNORINI, 1971; DALLAN NARDI e NARDI, 1972).

Come abbiamo accennato precedentemente i terreni incassanti i giacimenti a skarn si presentano tutti più o meno metamorfosati. In particolare nei giacimenti della penisola di Calamita, Campiglia Marittima e Niccioleta il grado di *metamorfismo*, arriva mediamente alla facies delle cornubianiti ad orneblenda. L'effetto termometamorfico è sovrapposto, per le formazioni del Trias superiore ad un blando metamorfismo regionale indicato dalla facies a scisti verdi (BARBERI, INNOCENTI e RICCI, 1967; BARBERI, INNOCENTI e MAZZUOLI, 1967; MARINELLI, 1971; DIMANCHE, 1971; RICCI, 1972; ARNOLD, 1973; AZZARO et al., 1976).

Caratteristiche mineralogiche

Nella Tab. 1 ho cercato di indicare in modo schematico le caratteristiche associative e paragenetiche dei giacimenti a skarn della Toscana. A meno di Rio Marina e Serrabottini, per i quali sono disponibili limitate informazioni, i dati raccolti si riferiscono ad indagini condotte per via ottica, chimica e diffrattometrica.

Nei giacimenti a skarn toscani l'ossido di ferro è presente quasi esclusivamente come *magnetite* pseudomorfa su *ematite* lamellare, la quale in generale permane all'interno delle lamine come relitto. Come messo in evidenza da COCCO e GARAVELLI (1954), la mushketovizzazione è all'Elba un fenomeno che caratterizza l'ematite associata a silicati di skarn. Nei giacimenti a Nord di Rio Marina, a Terranera e Punta Rossa ad est di Capo Calamita in cui non sono presenti silicati di skarn, l'ematite speculare non presenta tracce di trasformazione. Magnetite automorfa in noduli e/o individui euedrali si ritrova in piccole quantità in tutti i giacimenti, ma solo in quelli orientali della penisola di Calamita è presente, esclusivamente, magnetite automorfa. La sostituzione di ematite su magnetite si osserva raramente

e soltanto a Niccioleta si ha una piccola esaltazione del fenomeno (COCCO e GARAVELLI, 1954; GOTTARDI, 1962; DIMANCHE, 1971; BERNARDINI, CORSINI e TANELLI, 1974; CORSINI, LATTANZI e TANELLI, 1975; HALBANI, 1977).

La *pirite* si ritrova prevalentemente in aggregati più o meno massivi pur non mancando, come sappiamo, cristalli idiomorfi ad habitus cubico, ottaedrico o pentagonododecaedrico.

TABELLA 1

Associazione mineralogica e paragenesi dei giacimenti a skarn toscani

MINERALI	GIACIMENTI							
	C. CALAMITA	GINEVRO	ORTANO	NICCIOLETA	CAMPIGLIA M.	MASSA M.	RIO MARINA	SERRA-BOTTINI
EMATITE	-		-	-	-	-	■	
MAGNETITE	■	■	-	-	-	-		
PIRITE	■	-	■	■	■	■	■	■
PIRROTINA	-	-	-	-	-	-		
GRANATO	■①	■②		■①	-①	-①		■
PIROSSENO	■③	-③	■③	■③	■④	-④	■	■
ILVAITE	■		■	■	■	-	■	
EPIDOTO	-	-	■	■	■	■	■	■
ANFIBOLO	■⑤	■⑥	-⑤	-⑤	-⑤			
CALCOPIRITE	-	-	-	-	■	■		-
BLENDA	-		-	-	■	■		-
GALENA			-		■	■		-
QUARZO	■	■	■	■	■	■		-
CALCITE	■	-	■	■	■	■		■
(ACCESSORI)	API, LIN, SS, CLOR, ...	API, PLA, OR, CLOR, GES, TREM, ILM, FeACT, OR, ...	API, COB, CLOR,	API, SS, ST, DOL, SID, GES, ANID, COT, CLOR, FELD, TOR, AP, WOL (?), ...	API, BIS, GBI, MAC, FL, ROD, PIROX, ...	API, BIS, BI, MAC, FL, SID, CLOR, ...		

1 = andradite; 2 = grossularia-almadino; 3 = hedenbergite; 4 = hedenbergite-johannsenite(-diopside); 5 = tremolite-ferroactinolite; 6 = ferropargasite. BI = bismuto nativo; API = arsenopirite; LIN = linneite; COB = cobaltite; ST = stibina; BIS = bismutina; MAC = mackinawite; GBI = galenobismutinite; SS = solfosali; ILM = ilmenite; FL = fluorite; COT = cotunnite; DOL = dolomite; SID = siderite; GES = gesso; ANID = anidrite; AP = apatite; TOR = tormalina; TREM = tremolite; FeACT = ferroactinolite; OR = orneblenda comune; ROD = rodonite; PIROX = piroxmangite; WOL = wollastonite; FELD = feldspato; PLA = plagioclasio; OR = ortoclasio; CLOR = clorite.

È interessante rilevare come a Niccioleta sia stato segnalato, negli individui microcristallini di pirite, un caratteristico accrescimento zonale, nonché la presenza di un « cuore » formato da calcopirite, pirite e solfosali, oppure da pirite in tessiture colloformi o in aggregati framboidali (ARNOLD, 1973; NATALE, 1974; HALBANI, 1977). Natale segnala anche per il giacimento di Capo Calamita, la presenza di pirite zonata e caratterizzata da un cuore a « bassa cristallinità » tipo Niccioleta.

La *pirrotina* si ritrova in tutti i giacimenti ed in particolare in quelli di Capo Calamita, Ortano e Campiglia Marittima in quantità tale da formare degli ammassi di una certa importanza. In generale si ritrova in aggregati granulari; solo a Campiglia Marittima sono presenti aggregati lamellari, in cui i singoli individui mostrano di essere costituiti da un'associazione di pirrotina esagonale e monoclina nella tipica tessitura a graticcio riconducibile allo smescolamento da un'originaria pirrotina esagonale disordinata (GREGORIO, LATTANZI e TANELLI, 1976). Nel giacimento del Ginevro, in cui la pirrotina appare come minerale di fessura o geode, abbiamo ritrovato solo pirrotina monoclina, associata a pirite. A Sassi Neri si osserva chiaramente pirrotina esagonale in via di sostituzione da parte di pirrotina monoclina. Le pirrotine di tutti i giacimenti sono caratterizzate dalla presenza di linee di dislocazione, mostrando così di essere state interessate da sollecitazioni meccaniche sviluppatasi in condizioni di temperatura e pressioni tali, da determinarne un comportamento plastico (CLARK e KELLY, 1973). Le pirrotine lamellari di Campiglia Marittima presentano oltre che linee di dislocazione, geminati di deformazione e fenomeni di « kinking ».

Il *granato*, che nelle mineralizzazioni di Niccioleta ed in quelle superiori di Capo Calamita si ritrova a formare delle granatiti, è rappresentato in generale da termini andraditici, aventi la tipica zonatura dell'andradite dei giacimenti a skarn. Solo al Ginevro si ritrova un granato, atipico per i giacimenti a skarn, rappresentato da una grossularia con tenori del 15 % in almandino (COCCO e GARAVELLI, 1954; GERMAIN, 1967; DIMANCHE, 1969; DIMANCHE e LOPEZ RUIZ, 1969).

I *pirosseni*, presenti in tutti i giacimenti a skarn toscani, sono rappresentati in prevalenza da hedenbergite debolmente manganesifera, molto spesso sostituita da anfibolo, ematite (secondaria) e quarzo. A Campiglia Marittima, sono presenti in rilevanti quantità, vari termini della soluzione solida hedenbergite-johannsenite, fino a johannsenite debolmente ferrifera (Valle Lanzi, Valle del Temperino), nonché termini diopsidici nelle mineralizzazioni attorno a M. Spinosa. A Niccioleta e Massa Marittima si ritrovano termini salitici (MANASSE, 1912; ALOISI, 1927; MARTELLI, 1912; RODOLICO, 1947; FEDERICO e FORNASERI, 1953; COCCO e GARAVELLI, 1954; GERMAIN, 1967).

L'*ilvaite*, la cui presenza in rilevanti quantità caratterizza a livello mondiale i giacimenti a skarn di Capo Calamita, Ortano e Campiglia Marittima, contiene normalmente piccole quantità di Al, Mg ed Mn; a Campiglia Marittima si arriva ad un contenuto del 9,90 % in MnO. Questo minerale è raro a Niccioleta mentre a Massa Marittima ed al Ginevro è presente solo a livello microscopico. Caratteristica è l'associazione ilvaite-quarzo verdolino (MANASSE, 1912; RODOLICO, 1931 a; COCCO e GARAVELLI, 1954; GERMAIN, 1967; BORTHOLOMÉ e DIMANCHE, 1967).

L'*epidoto* è presente in tutti i giacimenti, normalmente come endoskarn. Alla Torre di Rio e a Campiglia marittima, forma delle vere epidositi, sempre strettamente associate a tipi litologici particolarmente ricchi in alluminio. Al Ginevro si ritrova in bei cristalli delle dimensioni fino al centimetro associato a clorite in geodi o fessure degli skarn massivi.

Gli *anfiboli* a meno del giacimento del Ginevro, sono poco rappresentati negli skarn toscani. Si tratta in genere di termini della soluzione solida tremolite-ferroactinolite. Nei giacimenti orientali della penisola di Calamita l'anfibolo, rappresentato da ferropargasite, costituisce la quasi totalità dei silicati di skarn (DIMANCHE, 1970).

La *calcopirite*, presente in tutti i giacimenti, a Campiglia Marittima è attualmente oggetto di coltivazione. In questo giacimento la calcopirite contiene piccole quantità di Cd ed Ag, e presenta molto spesso inclusi stellari di blenda e geminazioni a foglia di oleandro (lensatic twinning).

La *blenda*, normalmente associata a pirite, calcopirite e in alcuni casi galena, costituisce masse coltivabili a Campiglia Marittima e Massa Marittima. In generale presenta inclusi di calcopirite e, nei giacimenti sopra citati, anche di mackinawite e pirrotina. In entrambe le località il solfuro di zinco presenta, alla scala del giacimento e del singolo campione, una distribuzione estremamente variabile e non zonale del contenuto in ferro (attorno 1-21 % moli FeS) (CORSINI e TANELLI, 1974; CORSINI, LATTANZI e TANELLI, 1975). A Niccioleta, pur permanendo un certo grado di disomogeneità, la variazione è, alla scala del giacimento molto minore (1-9 % moli FeS) e quella a livello della sezione è contenuta attorno a 1-2 % moli FeS. Del resto GARAVELLI (1962) segnala a Niccioleta la presenza di blende aventi un contenuto in FeS attorno a 20 % moli. Lo stesso Autore riporta per alcuni campioni di blenda di Capo Calamita e Torre di Rio un contenuto in FeS variabile rispettivamente fra 19-21 % moli e 17-21 % moli. Le blende di Niccioleta, Campiglia Marittima e Massa Marittima presentano alle analisi condotte mediante sonda elettronica ridotte quantità di Cd e Mn; mediamente attorno a 0,5 % moli in (CdS + MnS).

La *galena*, costituiva delle importanti masse nella miniera oggi esaurita della Cava del Piombo a Valle Lanzi. Nelle mineralizzazioni della Valle del Temperino si ritrova in modeste quantità, a contatto con i marmi. La galena di questi giacimenti è particolarmente ricca in Ag e Bi con minori quantità di Cd e Mn (GERMAIN, 1967; BERNARDINI, CORSINI e TANELLI, 1974).

In tutti i giacimenti sono presenti *quarzo* e *calcite*. In particolare a Massa Marittima, il quarzo costituisce il minerale di ganga più abbondante, mentre Niccioleta si caratterizza per le rilevanti quantità di *anidrite* e in minore misura di *gesso*. Si hanno inoltre, come riportato in Tab. 1, ridotte quantità di *fluorite*, *rodonite*,

clorite, feldspati, arsenopirite, bismuto nativo, bismutina, linneite, cobaltite, numerosi solfosali di Cu-Pb, etc.

La composizione mineralogica dei giacimenti a skarn toscani si caratterizza in generale per la presenza di rilevanti quantità di ilvaite, ematite mushketovizzata e pirite ed inoltre per la presenza nei giacimenti tipo Ginevro, di grossularia e ferropargasite. Possiamo rilevare inoltre la mancanza, in tutti i giacimenti a skarn toscani, di minerali tipici come scheelite e molibdenite. La cassiterite, altro minerale comune nei depositi a skarn, si ritrova, in giacitura primaria all'intorno del granito profondo di M. Valerio, parzialmente associato a silicati di skarn (STELLA, 1938; RODOLICO, 1945). Per inciso, modeste quantità di cassiterite sono state recentemente individuate a GAVORRANO (BURTET FABRIS, com. pers.), mentre BURTET FABRIS ed OMENETTO (1974) segnalano nel giacimento ad ossidi e solfuri del Monte Argentario la presenza di ridotte quantità di stannite e cassiterite associate a tracce di wolframite, ilvaite e Au.

Per quanto riguarda la paragenesi, senza entrare naturalmente nei dettagli, in generale si ritrova nei giacimenti a skarn toscani la sequenza classica di questi tipi di depositi, che vede ossidi e silicati antecedenti a solfuri di Cu, Pb e Zn. Nel giacimento della Valle del temperino si osserva, andando dal porfido verde ai marmi, una zonalità nella distribuzione dei minerali, sia metallici che silicatici, la quale riflette perfettamente la fenomenologia generale dei depositi a skarn di sostituzione (PHAN, 1969). I giacimenti di Capo Calamita e Niccioleta presentano delle caratteristiche paragenetiche del tutto peculiari e simili fra di loro. In entrambi i giacimenti, infatti, l'ematite mushketovizzata appare antecedente, o al più contemporanea, alla pirite, e questa almeno parzialmente appare antecedente ai silicati. In generale nei depositi a ferro associati a silicati di skarn, il minerale primario è magnetite, posteriore ai silicati, e nei pochi casi in cui è presente l'ematite questo minerale è successivo ai silicati ed alla magnetite. È questo il caso dei giacimenti di Framont-grand-Fontain (Francia) e di Conception del Oro (Messico) segnalati da PHAN (1969) e del giacimento di Waga-Sennin in Giappone. Solo nel piccolo giacimento di Yellowjacket nel Nuovo Messico, si ritrova un deposito di sostituzione ad ematite primaria associata a modeste quantità di silicati di skarn (D.M. BURT, com. pers.).

Condizioni ambientali di formazione

In questa parte vorremmo caratterizzare l'ambiente di formazione dei giacimenti a skarn toscani mediante la definizione di quei parametri come la pressione, la temperatura, la fugacità dell'ossigeno e dello solfo, per i quali è possibile abbozzare delle considerazioni a livello quantitativo.

Per quanto riguarda la *pressione*, non disponiamo che di dati orientativi (contenuto in ferro nelle blende) e delle informazioni che è possibile dedurre dalla evoluzione geologica della Toscana a Sud dell'Arno. Per i giacimenti di Campiglia

Marittima e Massa Marittima, legati a formazioni e/o dislocazioni post triassiche e associabili per quanto riguarda la loro messa in posto alle manifestazioni magmatiche plioceniche, possiamo ritenere che abbiamo avuto un ambiente di formazione molto superficiale (CORSINI e TANELLI, 1974; CORSINI, LATTANZI e TANELLI, 1975). Pressioni litostatiche ridotte (ordine delle centinaia di bar) si ritrovano anche per i giacimenti legati alle formazioni del Trias superiore, pur considerando, almeno come ipotesi di lavoro, una loro formazione durante il processo di metamorfismo regionale che portò le rocce incassanti alla facies degli scisti verdi. Per quanto riguarda l'azione di pressioni orientate, le tessiture di riempimento che almeno in parte presentano i corpi minerari di Massa Marittima, la presenza a Campiglia Marittima di breccie ad elementi di marmo e skarn, cementati da minerali metallici e silicatici e i fenomeni di deformazione subite dalle pirrotine, portano a pensare che la formazione dei giacimenti si sia sviluppata in presenza di sollecitazioni direzionali.

Ma se le incertezze sulla pressione esterna ai sistemi a skarn sono molte, ancora maggiori lo sono quelle relative alla pressione dei fluidi entro il sistema. Del resto, le notevoli quantità di minerali ricchi in ossidrilici: ilvaite, epidoto, anfibolo, nonchè le manifestazioni di sostituzione su rocce carbonatiche che mostrano alcuni depositi, sembrano essere la migliore prova della presenza di una fase fluida ricca in CO_2 , H_2O .

Assunto che i depositi a skarn si siano messi in posto nel Pliocene, tenendo conto della piccola profondità di formazione, nonchè dell'esistenza di numerose fratture, potremo ritenere che la pressione dei fluidi fosse al massimo uguale a quella di carico. DIMANCHE (1971) fissa, sulla base di considerazioni analoghe una pressione fra i 200 e i 500 bar per il Ginevra. Valori analoghi o leggermente inferiori potremo orientativamente fissarli per Capo Calamita, Ortano e Niccioleta, sensibilmente minori per Campiglia Marittima e Massa Marittima. Per inciso, BARBERI, INNOCENTI e MAZZUOLI (1967) indicano una pressione inferiore a 1000 bar ed una temperatura di 500°C nelle rocce incassanti, durante la messa in posto del piccolo stock di Botro ai Marmi nel Campigliese.

Indicazioni barometriche possono aversi dal contenuto in ferro che presentano le blende dei giacimenti a skarn toscani. L'utilizzazione diretta di questo geobarometro necessita che le blende, esenti da Cd e Mn, siano cristallizzate in equilibrio con pirite e pirrotina esagonale disordinata e purtroppo tale circostanza non è stata, fino ad oggi, mai accertata nei giacimenti toscani (SCOTT, 1974; GREGORIO, LATTANZI e TANELLI, 1977; SCOTT, 1976). Del resto il frequente ritrovamento, ad esempio nel giacimento della Valle del Temperino di blenda associata a pirite ed avente un contenuto in FeS attorno al 21% moli, può essere considerato indicativo di una bassa pressione di formazione (CORSINI e TANELLI, 1974).

In conclusione quindi possiamo ritenere che i giacimenti a skarn toscani ebbero una messa in posto superficiale e tale da rendere applicabili ai fini termometrici le relazioni di stabilità fra fasi solide studiate a basse pressioni.

Nel ricercare la *temperatura* di formazione dei giacimenti a skarn toscani,

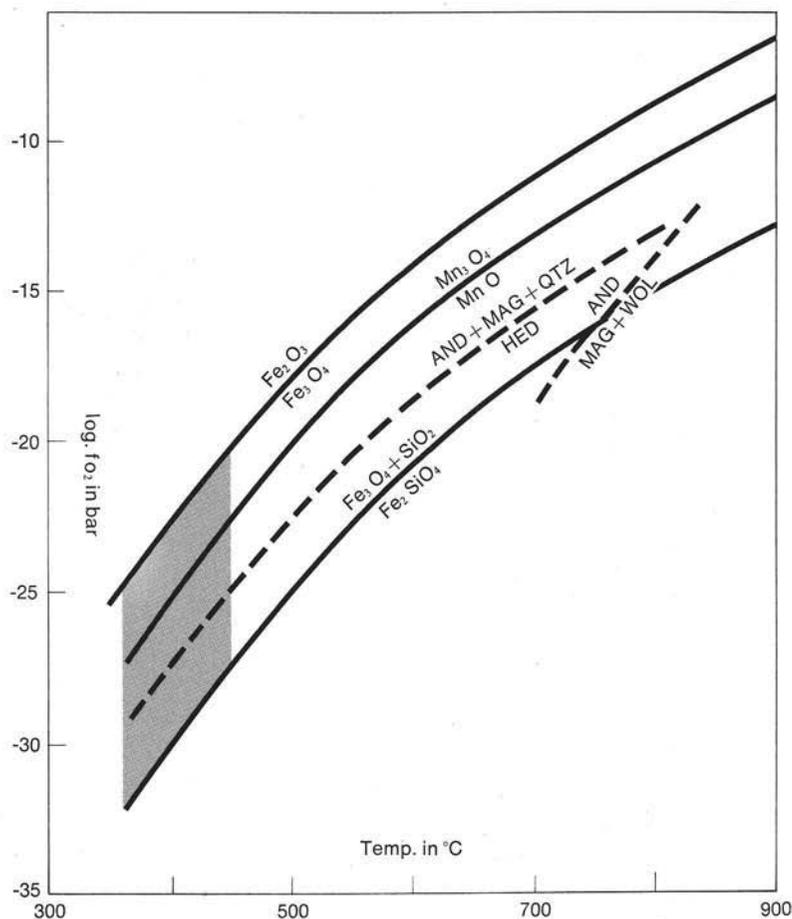


Fig. 7. — Diagramma $\log f_{O_2}$ - t di alcune associazioni tampone di ossigeno (ERNST, 1966; GUSTAFSON, 1968, 1974). La superficie ombreggiata indica il più probabile campo di formazione dello stadio a silicati degli skarn toscani (AND = andradite; MAG = magnetite; QTZ = quarzo; HED = hedenbergite; WOL = wollastonite).

possiamo disporre, almeno per quanto riguarda lo stadio a solfuri, di un certo numero di informazioni sperimentali.

La presenza in tutti i giacimenti, eccetto del Ginevra e Sassi Neri, di pirrotina esagonale in tessiture di smescolamento con pirrotina monoclinale, la possiamo considerare indicativa di una temperatura di formazione superiore ai 250° C circa (SCOTT, 1974). A Sassi Neri la pirrotina monoclinale sostituisce quella esagonale ed è probabile che questa associazione sia imputabile ad un aumento della f_{S_2} nell'ambiente di formazione, pur non escludendo il contributo di fattori termici. Al Ginevra, la pirrotina monoclinale è presente nelle associazioni di geode o fessura, indicando con ciò una temperatura massima di 250° C per le ultime fasi del processo minerogenetico che portò alla formazione del giacimento.

Un'altra informazione può venirci dall'associazione calcopirite + pirrotina che almeno a Campiglia Marittima e Niccioleta, non sembra derivare per fenomeni retrogradi postdeposizionali, dall'associazione cubanite + pirite. L'associazione calcopirite + pirrotina è stabile, secondo YUND e KULLERUD (1966) e SUGAKI et al. (1975), fino a circa 335° C. Questa temperatura, tenuto conto che sia la blenda che la galena appaiono tessituralmente successive od al più contemporanee alla calcopirite (+ pirrotina), può essere assunta come tetto termico dello stadio a solfuri.

Il contenuto in FeS nelle blende di Massa Marittima, applicato in un diagramma $\log f_{S_2}$ -T alle curve di solfurazione di alcuni solfosali con i quali la blenda stessa è associata, porta a delle temperature fra i 300° C e i 550° C (CORSINI, LATTANZI e TANELLI, 1975). Del resto la presenza a Massa Marittima e Campiglia Marittima di inclusi entro la blenda formati da calcopirite + mackinawite, indica una temperatura minima di formazione di 200° C (GREGORIO, LATTANZI e TANELLI, 1977).

Un'altra informazione sulla temperatura si può ottenere dalla differenza di composizione isotopica dello zolfo presente fra fasi a solfuri associate. Risultati preliminari di un programma di ricerche attualmente in corso in collaborazione con G. Cortecchi del Laboratorio di Geologia Nucleare della Università di Pisa, indicano temperature di equilibrio fra blende e galena di 230° C-250° C a Niccioleta e 270° C-300° C a Campiglia Marittima.

Per quanto riguarda la temperatura massima raggiunta nell'ambiente di formazione, temperatura che possiamo riferire allo stadio a skarn, considerazioni generali basate su correlazioni con situazioni associative e paragenetiche analoghe alle nostre portano a fissare una temperatura massima di cristallizzazione attorno ai 450° C (ERNST, 1965; GILBERT, 1966; BARTHOLOMÉ e DIMANCHE, 1967; DIMANCHE, 1971; BURT, 1971 a, 1971 b, 1971 c, 1974). In particolare la presenza di ilvaite, associata a quarzo, pur essendo il suo campo di stabilità termica funzione in particolare della pressione e della f_{O_2} , pone un limite termico superiore attorno ai 450° C (BARTHOLOMÉ e DIMANCHE, 1967; GUSTAFSON, 1968, 1974; LIU, 1974).

Per quanto riguarda l'ambiente chimico questo può essere caratterizzato a livello semiquantitativo in funzione della *fugacità dell'ossigeno e dello zolfo*.

Le condizioni di f_{O_2} per tutti i giacimenti possono essere indicate come quelle comprese per le varie temperature (Fig. 7) dalle curve: ematite + magnetite e magnetite + quarzo + faialite. Per il Ginevra il limite superiore può essere abbassato alla associazione hausmannite + manganosite (DIMANCHE, 1971) mentre per Niccioleta quello inferiore può essere innalzato all'associazione: andradite + magnetite + quarzo + hedenbergite (BURT, 1968; GUSTAFSON, 1974). Del resto, la quasi generale presenza di associazioni mineralogiche in cui compare il ferro sia come ferrico che come ferroso, è indicativa in prima approssimazione di variazioni della f_{O_2} nell'ambiente di formazione. Inoltre almeno per Capo Calamita e Niccioleta si rileva un passaggio da condizioni più ossidanti a condizioni più riducenti, come messo in evidenza dal fenomeno della mushketovizzazione.

La fugacità dello zolfo può essere fissata, in generale per tutti i giacimenti, fra le curve: ematite + magnetite + pirite e pirite + pirrotina (Fig. 8). Il campo che così si viene a delimitare, in cui è stabile in prevalenza l'associazione magnetite + + pirite, si riflette nel contenuto in FeS delle blende, compreso come detto fra 1-21 % moli FeS, e indicando così, a sostegno delle informazioni tessuturali, che magnetite, pirite e blenda si andarono sviluppando in uno stesso stadio del processo genetico (single stage of mineralization di BARTON, 1970). Solo occasionalmente e localmente si realizzarono quelle condizioni di bassa f_{S_2} da portare alla cristallizzazione di pirrotina.

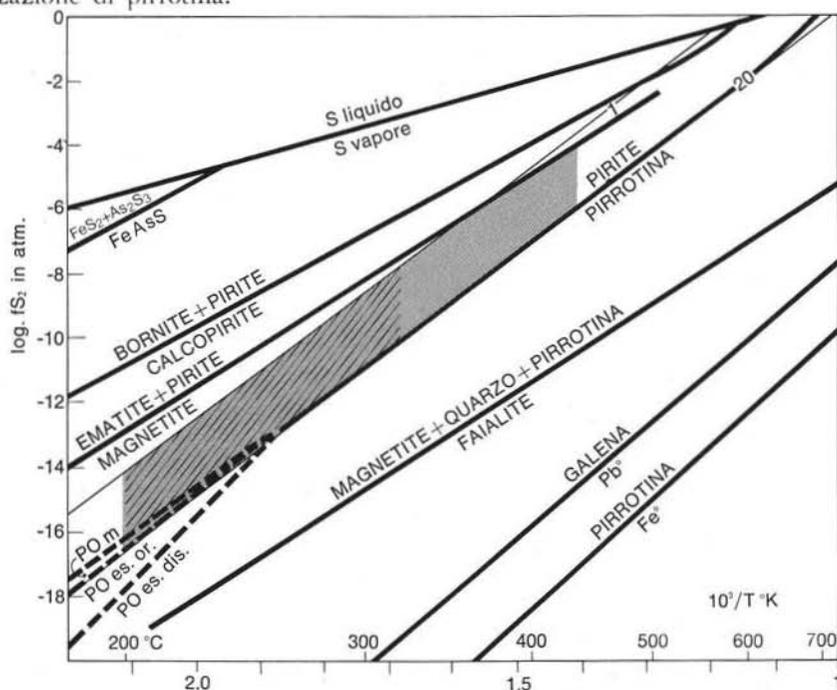


Fig. 8. — Diagramma $\log f_{S_2}$ - T per alcune associazioni tampone di solfo. Le curve 1 e 20 (parzialmente sovrapposta alla curva pirite-pirrotina) si riferiscono a delle blende contenenti l'1% ed il 20% moli di FeS (BARTON e TOULMIN, 1966; BARTON, 1970; SCOTT e KISSIN, 1973). La superficie ombreggiata delimita il più probabile campo di formazione dei giacimenti a skarn toscani. In questo campo il tratteggio delimita il campo di formazione dei minerali dello stadio a solfuri nei giacimenti di Campiglia Marittima e Niccioleto (PO m. = pirrotina monoclinica; PO es. or. = pirrotina esagonale ordinata; PO es. dis. = pirrotina esagonale disordinata).

Riassumendo, l'ambiente di formazione dei depositi a skarn toscani può essere sufficientemente descritto dall'evoluzione di un sistema posto, a temperature decrescenti fra i 450° C e i 200° C, alla pressione di poche centinaia di bar e in un campo f_{S_2} - f_{O_2} tale da determinare in prevalenza la stabilità della magnetite e della pirite. Inoltre la quasi generale presenza di tessiture a bande ricorrenti, le manifeste azioni di dissoluzione e rideposizione fra fasi a solfuri, nonchè l'irregolare distribuzione del ferro nelle blende, li possiamo ritenere indicativi di variazioni ricorrenti delle condizioni chimico-fisiche di formazione.

Concettualmente queste « variazioni ricorrenti », sono meglio inquadrabili in variazioni dei parametri chimici anziché di quelli fisici. Del resto, la messa in posto relativamente superficiale delle mineralizzazioni a skarn rende plausibile che le « variazioni ricorrenti » siano associabili ad aperture del sistema verso l'ambiente superficiale, più che alla presenza di una « sorgente pulsante » di elementi (BARTHOLOMÉ, DIMANCHE, 1967; BARTHOLOMÉ, 1970, 1971; KORZHINSKI, 1970; BURT, 1971 c, 1974; SHOJI, 1975; KERRICK, 1977).

Modelli genetici e conclusioni

Il problema della genesi dei giacimenti a skarn toscani non può essere scisso da quello più generale relativo alle mineralizzazioni ad ossidi di ferro, pirite e solfuri misti della provincia metallogenica toscana, per i quali è ben noto come siano stati proposti diversi modelli, sostanzialmente riconducibili al classico dualismo: epigenesi, singenesi.

Nei modelli epigenetici la messa in posto di tutte le mineralizzazioni viene legata al magmatismo acido anatettico mio-pliocenico toscano e l'origine degli elementi viene ricercata parzialmente o totalmente nelle soluzioni residuali del consolidamento delle masse ignee. Modelli epigenetici sono quelli proposti dal LOTTI (1886, 1887, 1893, 1901, 1909, 1910, 1928) in cui la sorgente degli elementi viene ricercata nelle soluzioni residuali, da DE WIJKERSLOOTH (1930) in cui l'origine del ferro è individuata in depositi a siderite legati a magmi basici, da DE BENEDETTI (1951) in cui, fra l'altro, viene proposta un'origine dello solfo della pirite, legata agli orizzonti triassici, per riduzione di gessi ed anidriti sinsedimentarie e da TREFZGER (1954), MARINELLI (1963), OLIVIERO (1963), ARISI ROTA e VIGHI (1971), DESSAU, DUCHI e STEA (1972), DESSAU, LEONARDELLI e VIGHI (1975).

Nei modelli singenetici i depositi legati agli orizzonti triassici, a meno del Ginevra, sono visti come sinsedimentari (vulcano-sedimentari od evaporitici) e quelli legati agli orizzonti e/o dislocazioni post triassiche, ed il Ginevra, come epigenetici associati al magmatismo mio-pliocenico che sviluppò un'azione di metamorfismo di contatto con ricristallizzazione e mobilitazione nei depositi triassici (BODECHTEL, 1965; ARNOLD, 1973; NATALE, 1974; ZUFFARDI, 1974; JENKS, 1975).

Fatta questa breve premessa e ritornando in particolare ai giacimenti a skarn, credo evidente che il problema della loro genesi debba, evitando considerazioni puramente semantiche rispondere ai due interrogativi:

- a) dove ricercare la sorgente degli elementi che oggi si trovano concentrati nei diversi depositi?
- b) quali furono nella storia geologica della Toscana quegli eventi in conseguenza dei quali si determinarono le condizioni chimico-fisiche atte alla loro formazione?

A questo fine possiamo tenere conto dei seguenti punti:

- 1) L'ematite assume, nei giacimenti legati ad orizzonti triassici di Capo Calamita

- e Niccioleta, una posizione paragenetica atipica per i giacimenti a skarn, risultando antecedente alla magnetite ed ai silicati.
- 2) La pirite a Capo Calamita e Niccioleta presenta talvolta un « cuore a bassa cristallinità », riconducibile ad un'origine di bassa termalità del solfuro di ferro.
 - 3) Nel giacimento ad ossidi e solfuri, associato alla formazione del Calcare Cavernoso, del Monte Argentario, BURTET FABRIS ed OMENETTO (1974), evidenziano una serie di caratteristiche tessiturali e giaciturali tali da fare loro ritenere quelle mineralizzazioni del tipo « legato agli strati ».
 - 4) I depositi di Campiglia Marittima manifestano una fenomenologia che permette di ritenerli tipici depositi di sostituzione messi in posto secondo un processo metasomatico. Inoltre l'evidente metasomatosi potassica di fessura subita dal granito di Botro ai Marmi, il suo impoverimento in ferro nelle parti marginali (FERRARA, 1962), nonché la zonalità sia nei minerali metallici che nei silicati attorno alla massa ignea, permettono di ricercare la sorgente « ideale » degli elementi in soluzioni acquose affiliate alla stessa massa ignea di Botro ai Marmi. È questa l'unica, fra quelle in prossimità degli skarn toscani, giunta ad introdursi fino alla formazione del Calcare Massiccio.
 - 5) Secondo MARINELLI (1971), nella Toscana occidentale si determinarono nel Miocene a relativamente basse pressioni e probabilmente in conseguenza di un flusso di calore anomalo le condizioni che portarono al metamorfismo di epizona i terreni della Serie Toscana fino al Verrucano e alla serie evaporitica triassica. Nello stesso periodo ed in conseguenza della stessa causa si ebbe la creazione ad una decina di km. di profondità di un livello di granitizzazione, da cui alla fine del Miocene e nel Pliocene risalirono diapiricamente i piccoli stock granitici della Toscana costiera.

Premessi questi punti, disponiamo a livello di trias superiore della potenziale sorgente degli elementi ed a livello mio-pliocenico di quella serie di eventi geologici atti alla creazione delle condizioni fisiche che caratterizzano i depositi a skarn toscani. La genesi delle mineralizzazioni a skarn della Toscana può inquadrarsi nel modello che vede dei depositi sinsedimentari ad « ossidi » e « solfuri » di Fe e in minore misura Cu, Pb, Zn..., associati a formazioni carbonatiche, solfatiche e quarzose, ricristallizzati, mobilizzati e skarnizzati in conseguenza di quegli eventi di metamorfismo che iniziando nel Miocene a livello regionale ebbero il loro culmine nel Pliocene con la messa in posto dei diversi stock granitici. A quest'ultima fase che lega alla risalita delle masse ignee una tettonica di collasso tipo horst, realizzandosi quelle condizioni di apporto termico e di apertura superficiale di cui abbiamo precedentemente detto, possiamo associare pur nella continuità del processo, la formazione dei depositi a skarn nelle loro caratteristiche di giacimenti a skarn di sostituzione quali noi li osserviamo. Niccioleta, Capo Calamita e Ortano vengono così a rappresentare dei depositi sedimentari localmente mobilizzati e skarnizzati

ad opera di soluzioni calde sottosature in CO₂, mentre Campiglia Marittima ed il Ginevro sono il prodotto della metasomatosi su rocce carbonatiche di soluzione il cui contenuto in Fe, Zn, Cu, Pb derivava dalla interazione diretta od attraverso un processo di assimilazione magmatica (Campiglia M.) con i depositi sedimentari.

Concludo questa relazione auspicandomi che delle ricerche specifiche e di dettaglio di carattere mineralogico, geochimico, petrografico e geologico possano nel futuro contribuire ad un modello genetico più articolato di quello che, stante le conoscenze attuali, sia possibile proporre per queste « rocce » toscane, la cui rilevante importanza, sia scientifica che socio-economica, è a tutti noi ben nota.

BIBLIOGRAFIA

- ALOISI P. (1910) - *Rocce granitiche negli scisti nella parte orientale dell'isola d'Elba*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., 26, 1-29.
- ALOISI P. (1927) - *Osservazioni sui pirosseni di Campiglia Marittima*. R. Acc. Naz. Lincei. Mem. Cl. Sc. fis. mat. nat., 2, serie VI, 1-15.
- ANCARANI-ROSSIELLO L., BETTINALI C., FAINA G. (1962) - *Sulla compesizione isotopica dello solfo nelle pirite della Maremma Toscana e dell'isola d'Elba*. Per. Min., 31, 369-373.
- ARISI ROTA F., VIGHI L. (1971) - *Le mineralizzazioni a pirite e solfuri misti della Toscana Meridionale*. La Toscana Meridionale. Rend. Soc. It. Min. Petr., 27, 169-210.
- ARISI ROTA F., VIGHI L. (1974) - *Segnalazione del ritrovamento di un plutone di tipo granitico con due sondaggi perforati a Castel di Pietra, in provincia di Grosseto*. LXVII Congr. Soc. Geol. It..
- ARNOLD M. (1973) - *Etude préliminaire des sulfures des gisements de Niccioleta et de Gavorrano (Toscana)*. C. R. Acad. Sc. Paris, t. 276, Sér. D, 445-447.
- AZZARO E., COCOZZA T., DI SABATINO B., GASPERI G., GELMINI R., LAZZAROTTO A. (1976) - *Geology and Petrography of the Verrucano and Paleozoic Formations of Southern Tuscany and Northern Latium (Italy)*. The continental Permian in Central, West and South Europe, H. Falke ed., D. Reidel Pub. Comp., Dordrecht-Holland, 181-195.
- BARBERI F., INNOCENTI F., MAZZUOLI R. (1967) - *Contributo alla conoscenza chimico-petrografica e magmatologica delle rocce intrusive, vulcaniche e filoniane del Campigliese (Toscana)*. Mem. Soc. Geol. It., 6, 643-681.
- BARBERI F., INNOCENTI F., RICCI C. A. (1967) - *Il complesso scistoso di Capo Calamita (isola d'Elba)*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 74, 579-617.
- BARBERI F., DALLAN L., FRANZINI M., GIGLIA G., INNOCENTI F., MARINELLI G., RAGGI G., SQUARCI P., TAFFI L., TREVISAN L. (1969) - *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000. Foglio 126 « Isola d'Elba »*. Servizio Geologico d'Italia, Roma.
- BARBERI F., INNOCENTI F., RICCI C. A. (1971) - *Il magmatismo*. La Toscana Meridionale. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 27, 169-210.
- BARTHOLOMÉ P. (1970) - *Minerais et skarns dans les auréoles de metamorphisme*. Min. Dep., 5, 345-353.
- BARTHOLOMÉ P. (1971) - *Criteria of Metasomatism in Skarn Bodies*. Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue, 3, 373-374.
- BARTHOLOMÉ P., DIMANCHE F. (1967) - *On the parageneses of ilvaite in Italian Skarns*. Ann. Soc. Géol. Belg. Bull., 90, 533-564.
- BARTHOLOMÉ P., DUCHESNE J. C., VAN DER PLAS L. (1968) - *Le polymorphisme de l'ilvaite*. Ann. Soc. Geol. Belg., 90, 779-788.

- BARTHOLOMÉ P., EVRARD P. (1970) - *On the Genesis of the Zoned Skarn Complex at Temperino, Tuscany*. « Problem of Hydr. Ore Dep. », Int. Union Geol., Ser. A, n. 2, 53-57.
- BARTON P.B., JR. (1970) - *Sulfide Petrology*. Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap., 3, 187-198.
- BARTON P.B. JR., TOULMIN P. III (1966) - *Phase Relation Involving Sphalerite in the Fe-Zn-S System*. Econ. Geol., 61, 815-849.
- BENE0 E. (1948) - *Guida schematica alla geologia dell'Isola d'Elba*. Atti Congr. Min. Ital., Ass. Min. Sarda, Iglesias.
- BENE0 E. (1952) - *Sulle ricerche minerarie sulla costa orientale dell'Isola d'Elba*. Boll. Serv. Geol. Ital., 74, 9-24.
- BENE0 E., TREVISAN L. (1943) - *I lineamenti tettonici dell'Isola d'Elba*. Boll. R. Uff. Geol. d'Italia, 68, 7-18.
- BERNARDINI G.P., CORSINI F., TANELLI G. (1974) - *Galena and chalcopyrite from the Skarn-Sulphide deposit «Valle del Temperino», Campiglia Marittima, Tuscany*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 30, 585-595.
- BERTINI M., CENTAMORE E., JACOBACCI A., NAPPI G. (1969) - *Note illustrative della Carta Geol. d'Italia alla scala 1:100.000. Foglio 127 «Piombino»*. Servizio Geol. d'Italia, Roma.
- BERTOLANI M. (1958) - *Osservazioni sulle mineralizzazioni metallifere del Campigliese (Livorno)*. Per. Min., 27, 311-344.
- BODECHTEL J. (1965) - *Zur genesis der Eisenerze der Toskana und der Insel Elba*. N. Jb. Miner. Abh., 103-2, 147-162.
- BONATTI S., MARINELLI G. (1951) - *Appunti di litologia elbana*. Boll. Soc. Geol. Ital., 70, 473-489.
- BORSI S., FERRARA G., MAZZUOLI R. (1965) - *Studio petrografico e datazione con i metodi K/Ar e Rb/Sr di una roccia granitica presso Roccastrada (Grosseto)*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 72, 1-24.
- BORSI S., FERRARA G. (1971) - *Studio con il metodo K/Ar dei rapporti cronologici tra le rocce costituenti il complesso intrusivo dell'Isola d'Elba*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 27, 324.
- BRANDI G.P., DALLAN L., LAZZAROTTO A., MAZZANTI R., SQUARCI P., TAFFI L., TREVISAN L. (1968) - *Note illustrative della carta geologica d'Italia alla scala 1:100.000. Foglio 119 «Massa Marittima»*. Serv. Geol. d'Italia, Roma.
- BURT D.M. (1968) - *Control of Oxygen fugacity during the Deposition in some Pyrosomatic Zinc Deposits (Abstr.)*. Geol. Soc. Am. Special paper, 121, 44.
- BURT D.M. (1971 a) - *On the Paragenesis of Babingtonite*. Soc. Mining Geol. Japan. Spec. Issue, 3, 375-380.
- BURT D.M. (1971 b) - *Multisystems analysis of the relative Stabilities of Babingtonite and Ilvayte*. Carn. Inst. Wash. Y.B. 70, 189-197.
- BURT D.M. (1971 c) - *Some phase equilibria in the System Ca-Fe-Si-C-O*. Carn. Inst. Wash. Y.B. 70, 170-184.
- BURT D.M. (1974) - *Metasomatic zoning in Ca-Fe-Si Exoskarns*. Geochemical Transport and Kinetics. A. W. Hofmann et al., Carn. Inst. Wash. Publ. 634, 287-293.
- BURTET FABRIS B., OMENETTO P. (1971) - *Osservazioni sul giacimento floniano a solfuri di Zn, Pb, Cu di Fenice Capanne presso Massa Marittima (Toscana)*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 27, 393-435.
- BURTET FABRIS B., OMENETTO P. (1973) - *Zonalità nei depositi a solfuri misti della zona di Massa Marittima (Toscana)*. L'Ind. Min., 24, 1-11.
- BURTET FABRIS B., OMENETTO P. (1974) - *Osservazioni sulle mineralizzazioni ad ossidi e solfuri del Monte Argentario (Grosseto)*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 30, 963-967.
- CAGLIOTI V., BETTINELLI C., GIARDINI-GUIDONI A., MELE A. (1961) - *Isotopic abundance of some native sulphur and sulphide minerals*. C.N.E.N., Summer Course on Nuclear Geology, Varenna, 202-213.
- CAPUZZI Q. (1970) - *Osservazioni sulla miniera campigliese «Il Temperino»*. L'Ind. Min., 21, 267-272.
- CAROBBI G., RODOLICO F. (1976) - *I Minerali della Toscana*. Acc. Tosc. Sc. Lett. «La Colombaria», Firenze.

- CLARK B. R., KELLY W. C. (1973) - *Sulfide deformation Studies: I. Experimental Deformation or Pyrrhotite and Sphalerite to 2,000 Bars and 500° C.* Econ. Geol., 68, 332-352.
- COCCO G. (1959) - *Considerazioni geochimico-petrografiche sulla granodiorite dell'Isola del Giglio.* Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 66, 273-336.
- COCCO G., GARAVELLI C. L. (1954) - *Studio di alcuni problemi geochimici relativi al giacimento di ferro di Capo Calamita.* Rendiconti Soc. Min. Ital., 10, 269-345.
- COCOZZA T., GASPERI G., GELMINI R., LAZZAROTTO A. (1974) - *Segnalazioni di nuovi offioramenti Paleozoici (Permo-Carbonifero?) a Boccheggiano e tra Capalbio ed i Monti Romani (Toscana Meridionale - Lazio Settentrionale).* Boll. Soc. Geol. It., 93, 47-60.
- CORSINI F., TANELLI G. (1974) - *Analisi alla microsonda elettronica delle blende del giacimento della valle del Temperino (Campiglia Marittima, Toscana).* Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 30, 205-221.
- CORSINI F., LATTANZI P., TANELLI G. (1975) - *Contenuto in Fe delle blende del giacimento a solfuri di Cu, Pb, Zn di Fenice Capanne (Massa Marittima, Toscana): Condizioni ambientali di formazione.* Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 31, 351-364.
- CORTESE E. (1899) - *Le miniere di ferro dell'Elba.* Rass. Min., 11, 33-38, 50-52, 68-70, 84-86, 99-102, 115-119.
- DALLAN NARDI L., NARDI F. (1972) - *Schema stratigrafico e strutturale dell'Appennino Settentrionale.* Mem. Acc. Lunigianese di Sc. G. Cappellini, 42, 1-212.
- DE BENEDETTI A. (1951) - *Osservazioni sui giacimenti di pirite dell'Elba.* L'Ind. Min., 2, 445-450.
- DE BENEDETTI A. (1953) - *Osservazioni geologiche sulle zone minerarie dell'isola d'Elba.* Boll. Serv. Geol. d'Italia, 74, 53-85.
- DE BENEDETTI A. (1959) - *Sulla temperatura di formazione del filone quarzoso di Castel di Pietra (Maremma Grossetana).* Rend. Soc. Min. Ital., 15, 47-52.
- DESSAU G., DUCHI G., STEA B. (1972) - *Geologia e depositi minerali della zona Monti Romani-Monteti (Comuni di Manciano e Capalbio - Grosseto) e Ischia di Castro (Viterbo).* Mem. Soc. Geol. Ital., 11, 217-260.
- DESSAU G., LEONARDELLI A., VIGHI L. (1975) - *Toscana: Memorie illustrative della Carta Mineraria d'Italia.* Serv. Geol. d'Italia, 14, 85-114.
- DE WIJKERSLOOTH P. (1930) - *The Mineralization of the Tuscan Mountains in connection with their tectonic Evolution.* Konin. Akad. Van Wet., Amsterdam, 33, 557-565.
- DI CORBELTALDO D. (1972) - *Sostituzione e metasomatismo nel campo giacimentologico.* Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 28, 519-544.
- DIMANCHE F. (1969) - *Sur le particularités d'un grenat issu des skarns a magnétite du Ginevro (Ile d'Elbe, Italie).* Bull. Soc. Franc. Minéral. Crist., 92, 468-471.
- DIMANCHE F. (1970) - *Les amphiboles et leur associations dans les skarns a magnétite du Ginevro (Ile d'Elbe, Italie).* Bull. Soc. Franc. Minéral. Crist., 93, 89-100.
- DIMANCHE F. (1971) - *Les minerais de magnétite et les skarns du Ginevro (Ile d'Elbe, Italie).* Min. Dep., 6, 356-379.
- DIMANCHE F., BARTHOLOMÉ P. (1969) - *Sur l'importance de la remobilisation dans les gisements de magnétite du Ginevro (Ile d'Elbe, Italie).* Meeting on Remobilisation of Ores and Minerals, Cagliari.
- DIMANCHE F., LOPEZ RUIZ J. (1969) - *Pyroxènes et grenats zonés dans les skarns amphiboliques à magnétite du Ginevro (Ile d'Elbe, Italie).* C.R. Acad. Sci., Paris, t. 268, Sér. D, 2013-2016.
- DORN P. (1942) - *Studien über die Geologie und die Minerallagenstätten von Campiglia Marittima in Toskana.* Zt. Deutsch. Geolog. Gessell., 94, 14-37.
- EBERHARDT P., FERRARA G. (1962) - *Confirmation of the absolute age of granodiorite outcrop in Elba Island with Potassium-Argon measurements.* Nature, 196, 665-666.
- ERNST W. G. (1965) - *Synthesis and stability relationship of ferrotremolite $Ca_2Fe_3Si_5O_{22}(OH)_2$.* Am. J. Sci., 264, 37-65.
- FEDERICO M., FORNASERI M. (1953) - *Fenomeni di trasformazione dei pirosseni dei giacimenti ferriferi dell'Isola d'Elba.* Per. Min., 22, 107-127.

- FENOGLIO M. (1936) - *Sopra una vogesite del Ginepro (Isola d'Elba)*. Rend. R. Ac. Naz. Lincei Cl. Sc. fis. mat. nat., ser. VI, 23, 77-82.
- FERRARA G. (1962) - *Nuovi dati sull'intrusione terziaria del Campigliese*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 69, 559-584.
- FERRARA G., LEONI L., MACERA P. (1976) - *La distribuzione di Zr, La e Ce nelle rocce magmatiche toscane*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 32, 539-549.
- FERRARA G., MACERA P., VALENTINI R. (1975) - *Contenuto in U e Th nelle rocce della Provincia magmatica toscana (Parte I)*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 31, 209-220.
- FERRARA G., MACERA P. (1976) - *Contenuto in U, Th e K nelle rocce della provincia magmatica toscana (Parte II)*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 32, 171-178.
- GARAVELLI C.L. (1957) - *Minerali di cobalto nel giacimento elbano di Capo Calamita*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem. ser. A, 64, 16-32.
- GARAVELLI C.L. (1962) - *Contenuto in ferro e temperatura di formazione di blende italiane*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem. ser. A, 69, 52-96.
- GERMAIN C. (1967) - *Contribution à l'étude du gisement de Campiglia*. Tesi non pubblicata, Università di Liegi.
- GIANNINI E. (1955) - *Geologia dei Monti di Campiglia Marittima (Livorno)*. Boll. Soc. Geol. Ital., 74, 219-296.
- GIANNINI E., LAZZAROTTO A., SIGNORINI R. (1971) - *Lineamenti di stratigrafia e di tettonica. La Toscana Meridionale*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 27, 33-168.
- GIANNOTTI C. (1924) - *Wollastonite nella formazione granitica di Gavorrano*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Proc. Verb., 33, 37-41.
- GILBERT M.C. (1966) - *Synthesis and stability Relations of the Hornblende ferropangasite*. Am. J. Sci., 264, 698-742.
- GILLIERON F. (1959) - *Osservazioni sulla geologia dei giacimenti di ferro dell'Elba Orientale*. L'Ind. Min., 10, 1-10.
- GOTTARDI G. (1962) - *Solfuri e ossidi di ferro del giacimento di Ortano*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem. ser. A, 69, 327-341.
- GREGORIO F., LATTANZI P., TANELLI G. (1977) - *A contribution to the genetic knowledge of the Skarn-Sulfides Deposit of Valle del Temperino (Campiglia Marittima, Toscana): sphalerite, pyrite and pyrrotite assemblage*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 33, 125-134.
- GUSTAFSON W. (1968) - *Stabilities of Andradite and Hedenbergite and their Relation to Skarn Equilibria* (Abstr.). Geol. Soc. Am., Special Paper, 121, 122.
- GUSTAFSON W. (1974) - *The stability of Andradite, Hedenbergite and related Minerals in the System Ca-Fe-Si-O-H*. J. Petr., 15, 455-496.
- GOSWANI D. (1962) - *Observations on the Ore Deposits of Valle del Temperino (Campiglia Marittima, Italy)*. Boll. Soc. Geol. Ital., 81, 249-261.
- HALBANI M. (1977) - *Il giacimento a pirite di Niccioleta*. Tesi non pubblicata. Università di Firenze.
- HOWD F.H., BARNES H.L. (1975) - *Ore solutions chemistry. IV. Replacement of Marble by Sulfides at 450° C*. Econ. Geol., 70, 968-981.
- JENKS F.W. (1975) - *Origins of some massive pyritic Ore Deposits of Western Europa*. Econ. Geol., 70, 488-498.
- KERRICK D.M. (1977) - *The Genesis of Zoned Skarns in the Sierra Nevada, California*. J. Petrol., 18, 144-181.
- KORZHINSKI D.S. (1970) - *Theory of Metasomatic Zoning*. Oxford Univ. Press, London.
- LAZZAROTTO A., MAZZANTI R., MAZZONCINI F. (1964) - *Geologia del Promontorio Argentario (Grosseto) e del Promontorio del Franco (Isola del Giglio, Grosseto)*. Boll. Soc. Geol. Ital., 83, 1-124.
- LIU J.G. (1974) - *Stability Relations of Andradite-Quartz in the System Ca-Fe-Si-O-H*. Am. Min., 59, 1016-1025.
- LOPEZ RUIZ J., BARTHOLOMÉ P., EVRARD P. (1969) - *La galénobismuthine dans les skarn de Campiglia Marittima, Province de Livourne, Italie*. Ann. Soc. Géol. Belgique, 92, 347-406.
- LOTTI B. (1886) - *Descrizione geologica dell'isola d'Elba*. Mem. Descr. Carta Geol. d'Italia, 11.

- LOTTI B. (1887) - *I giacimenti ferriferi del Banato e quelli dell'Elba*. Boll. R. Com. Geol., 7 e 8, 1-5.
- LOTTI B. (1893) - *Descrizione geologica-mineraria dei dintorni di Massa Marittima in Toscana*. R. Uff. Geol., Roma.
- LOTTI B. (1901) - *Sui depositi ferriferi dell'Elba e della regione litoranea tosco-romana*. Rass. Min., 15, 3-6.
- LOTTI B. (1909) - *Sui rapporti d'origine fra i gessi del Calcarea retico e i giacimenti metalliferi della Toscana*. Rass. Min., 30, 3-13.
- LOTTI B. (1910) - *Geologia della Toscana*. Mem. Descr. Carta Geol. d'Italia, 13.
- LOTTI B. (1928) - *I depositi dei minerali metalliferi*. Ed. L'Ind. Min., Roma.
- LOTTI B. (1930) - *Sui rapporti genetico-tettonici del giacimento di pirite dell'Isola del Giglio con quello di Gavorrano*, La Min. Ital., 14, 206-209.
- MACHAIRAS G., BLAIS R. (1966) - *Le transformations de l'hedenbergite manganésifère in ilvaite dans les sulfures de cuivre e de zinc de la region de Norande (Québec)*. Bull. Soc. Franc. Min. Crist., 89, 372-376.
- MANASSE E. (1912) - *Ricerche petrografiche e mineralogiche sul monte Arco (Isola d'Elba)*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., 28, 118-199.
- MARINELLI G. (1959 a) - *Le intrusioni terziarie dell'isola d'Elba*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 66, 50-253.
- MARINELLI G. (1959 b) - *I minerali di bismuto del cantiere Falcacci a Rio Marina, Isola d'Elba*. Mem. Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 66, 337-352.
- MARINELLI G. (1961 a) - *Genesi e classificazione delle vulcaniti recenti toscane*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 68, 74-116.
- MARINELLI G. (1961 b) - *L'intrusione terziaria di Gavorrano*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 68, 117-194.
- MARINELLI G. (1963) - *L'énergie géothermique en Toscane*. Ann. Soc. Géol. Belg. Bull., 85, 417-438.
- MARINELLI G. (1971) - *L'energia geotermica*. La Toscana Meridionale. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 27, 298-316.
- MARINELLI G. (1975) - *Magma evolution in Italy*. Geology of Italy. Ed. C. H. Squyres, Tripoli, 165-219.
- MARTELLI M. (1912) - *Sulla natura delle masse pirosseniche in relazione con i giacimenti ferriferi dell'isola d'Elba*. Rend. Acc. Naz. Lincei Cl. Sc. Fis. Mat. Nat., ser. V, 21, 803-808.
- MAZZUOLI R. (1967) - *Su di un filone di una roccia porfirica incontrata nella galleria di scolo della Miniera di pirite di Boccheggiano*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 74, 128-138.
- MINGUZZI C. (1950) - *I costituenti minori dei minerali di ferro elbani: ricerca e dosatura spettrografica dei costituenti minori dell'ematite e della magnetite*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 57, 119-144.
- MINGUZZI C. (1952) - *I costituenti minori dei minerali di ferro elbani: ricerca e dosatura spettrografica dei costituenti minori della limonite*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 58, 1-17.
- MINGUZZI C., TALLURI A. (1951) - *Indagini e considerazioni sulla presenza e sulla distribuzione di costituenti minori nelle piriti*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 58, 89-120.
- MITTEMPERGHER M. (1954) - *L'isola di Montecristo*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 61, 167-218.
- MORESI M., QUAGLIARELLA-ASCIANO F. (1973) - *Cobaltite negli skarn di Torre di Rio (Isola d'Elba)*. Per. Min., 42, 173-182.
- NATALE P. (1974) - *Relitti di bassa temperatura nelle piriti di alcuni giacimenti della Toscana*. Ass. Min. Subalpina, 11, 1-21.
- OGNIBEN L., PAROTTO M., PRATURLON A. (1975) - *Structural Model of Italy*. C.N.R., Quaderni della ricerca scientifica, 90.
- OLIVIERO S. (1963) - *Osservazioni sul giacimento di pirite del Ritorto*. Boll. Soc. Geol. Ital., 82, 125-241.

- OLIVIERO S. (1965) - *Su alcune caratteristiche di composizione e struttura della mineralizzazione profonda del giacimento di Monte Argentario (provincia di Grosseto)*. Symp. Ass. Min. Sarda, Cagliari.
- OMENETTO P. (1974) - *Le inclusioni nei minerali metallici*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 30, 337-352.
- PASSERI L. (1975) - *L'ambiente deposizionale della formazione evaporitica nel quadro della paleografia del Norico Tosco-Umbro-Marchigiano*. Boll. Soc. Geol. Ital., 94, 231-268.
- PENTA F. (1952) - *Memorie sul ferro in Italia*. Symposium sul ferro. XIX Congr. Geol. Intern., Algeri.
- PHAN K. D. (1969) - *Skarns et minéralisations associées*. Chromique Minés Rech. Minière, 37, 292-311 e 339-362.
- PULLÉ G. (1921) - *Le miniere dell'Elba*. In Stella. Le miniere di ferro dell'Italia, Ed. Lattes, Torino.
- QUATTROCIOCHI T. (1951) - *Nota sul ritrovamento di pirite entro gli scisti di letto della miniera di Niccioleta*. Boll. Serv. Geol. Ital., 73, 79-84.
- RAGGI G., SQUARCI P., TAFFI L., TREVISAN L. (1966) - *Nuovi contributi alla tettonica dell'Elba sud-orientale*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 73, 62-74.
- RICCI C. A. (1972) - *Geo-petrological Features of the Metamorphic Formation of Tuscany*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., Ser. A, 79, 267-279.
- RODOLICO F. (1931 a) - *Ricerche sulle rocce eruttive recenti della Toscana. 1) Le rocce del Campigliese*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., 41, 197-251.
- RODOLICO F. (1931 b) - *Il diopside e la tremolite del Monte Spinosa nel Campigliese*. Rend. R. Acc. Naz. Lincei Cl. Sc. fis. mat. nat., ser. VI, 13, 705-710.
- RODOLICO F. (1940) - *Studio a luce riflessa di alcuni minerali italiani*. Per. Min., 11, 1-14.
- RODOLICO F. (1945) - *Ragguagli sul granito del Campigliese*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., 52, 1-8.
- RODOLICO F. (1947) - *Chiarimenti sulla johannsenite del Campigliese*. Rend. Acc. Naz. Lincei, Cl. Sc. Fis. Mat. Nat., ser. 8, 603-605.
- SANTINI S. (1977) - *La ricerca infrastrutturale nella toscana metallifera*. L'Ind. Min., 28, 77-96.
- SHOJI T. (1975) - *Role of Temperature and CO₂ Pressure in the Formation of Skarn and its Bearing on Mineralization*. Econ. Geol., 70, 739-749.
- SIGNORINI R. (1966) - *Il verrucano della Toscana Meridionale*. Atti Symposium sul Verrucano, Soc. Tosc. Sc. Nat. Pisa.
- SCOTT S. D. (1974) - *The Fe-S system and the Fe-Zn-S system*, in Sulfide Mineralogy. Min. Soc. Am. Short Course Notes, CS 21-CS 57.
- SCOTT S. D. (1976) - *Application of the Sphalerite Geobarometer to Regionally metamorphosed Terrains*. Am. Min., 61, 661-670.
- SCOTT S. D., KISSIN S. A. (1973) - *Sphalerite Composition in the Zn-Fe-S System below 300° C*. Econ. Geol., 68, 475-479.
- STELLA A. (1934) - *Nuovi studi sui giacimenti ferriferi dell'isola d'Elba*. Boll. Soc. Geol. Ital., 52, 367-373.
- STELLA A. (1938) - *Nuovi studi sui giacimenti di stagno del Campigliese*. Rend. Acc. Naz. Lincei, Cl. Sc. Mat. Fis. Nat., Ser. VI, 27, 505-513.
- STELLA A. (1955) - *La miniera di stagno di Monte Valerio e i giacimenti del Campigliese nel quadro della catena metallifera toscana*. Boll. Soc. Geol. Ital., 74, 115-218.
- SUGAKI A., SHIMA H., KITAKAZE A., HARADA H. (1975) - *Isothermal Phase Relations in the System Cu-Fe-S under Hydrothermal Conditions at 350 and 300° C*. Econ. Geol., 70, 806-823.
- TALLURI A. (1953) - *Studio genetico geochimico del giacimento di pirite di Ravi Marchi*. Rend. Soc. Min. Ital., 9, 264-266.
- THOMPSON J. BR. JR. (1959) - *Local Equilibrium in Metasomatic Processes*. Researches in Geochemistry, P.H. Abelson ed., New York, Wiley.
- THOMPSON J. BR. JR. (1975) - *Calc-silicate diffusion zones between Marble and Pelitic Schist*. J. Petrol., 16, 314-346.

- TONGIORGI E., TONGIORGI M. (1963) - *Age of Miocene-Pliocene Limit in Italy*. Nature, 201, 365-367.
- TREVISAN L. (1950) - *L'Elba orientale e la sua tettonica di scivolamento per gravità*. Mem. Ist. Geol. Univ. Padova, 16, 1-36.
- TREVISAN L. (1951) - *La 55ª riunione estiva della Soc. Geol. Ital.* Boll. Soc. Geol. Ital., 70, 435-470.
- TREVISAN L. (1955) - *Il trias della Toscana e il problema del Verrucano triassico*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., ser. A, 62, 1-30.
- TREFZGER E. F. (1954) - *Über die Schwefelkies Lagerstätten der Toskanischen Maremma*. N. Jarb. Min. Mon., 73-95.
- TURACCHI A. (1954) - *Pirite e miniere di pirite della Maremma*. L'Ind. Min., 5, 15-26.
- VIDALE R. J., HEWITT D. A. (1973) - *« Mobile » Components in the Formation of Calc-Silicate Bands*. Am. Min., 58, 991-997.
- VIGHI L. (1958) - *Sulla serie triassica « Cavernoso-Verrucano » presso Capalbio (Orbetello - Toscana) e sulla brecciatura tettonica delle serie evaporitiche « rocce madri » del Cavernoso*. Boll. Soc. Geol. Ital., 77, 221-235.
- VIGHI L. (1966) - *Descrizione di alcuni sondaggi che hanno attraversato lenti anidritiche-dolomitiche intercalate alle filladi triassiche (Verrucano) dei dintorni di Massa Marittima (Grosseto - Toscana)*. Atti Symposium sul Verrucano, Pisa, 72-95.
- VIGHI L. (1971) - *Il nuovo giacimento di pirite e solfuri misti di Campiano presso Bocchegiano nella Maremma toscana*. Boll. Ass. Min. Subalpina, 8.
- VOKES F. M. (1971) - *Some Aspects of the Regional Metamorphic Mobilization of Preexisting Sulphide Deposits*. Min. Dep., 6, 122-129.
- YUND R. A., KULLERUD G. (1966) - *Thermal Stability of Assemblages in the Cu-Fe-S System*. J. Petrol., 7, 454-488.
- ZUFFARDI P. (1974) - *La metallogenese in relazione all'evoluzione del Mediterraneo*. 67° Congr. Soc. Geol. It.