

GIANNI CORTECCI *, PIERFRANCO LATTANZI **, GABRIELLO LEONE *,
ALBERTO POCHINI *, GIUSEPPE TANELLI **

GLI ISOTOPI DELLO SOLFO DEI GIACIMENTI A PIRITE DI NICCIOLETA, GAVORRANO, BOCCHEGGIANO E RITORTO (TOSCANA MERIDIONALE) - DATI PRELIMINARI ***

RIASSUNTO. — Vengono riportati i primi risultati (77 analisi) di uno studio degli isotopi dello zolfo dei giacimenti a pirite di Niccioleta, Gavorrano, Boccheggiano e Ritorto, caratterizzati da differenti giaciture e relazioni spaziali con le manifestazioni del magmatismo miocenico toscano.

Per tutti i depositi si riscontra una composizione isotopica dei solfuri alquanto omogenea e del tutto simile; il valore medio di $\delta^{34}\text{S}$ è intorno a +9 ‰. Le composizioni isotopiche dell'anidrite delle lenti solfato-carbonatiche incluse entro la Formazione Filladica di Boccheggiano, e del gesso spatico secondario associato alle mineralizzazioni di Niccioleta, sono pure molto omogenee, presentando la prima un valore medio di $\delta^{34}\text{S}$ di +14,72 ‰, la seconda di +20,16 ‰.

Il frazionamento isotopico osservato tra solfuri coesistenti indica per lo più una situazione di equilibrio isotopico almeno parziale; al contrario, dal frazionamento isotopico misurato tra solfati e solfuri associati si ricavano costantemente temperature più alte di quelle deducibili dall'evidenza mineralogica e dal frazionamento isotopico tra solfuri.

Sulla base della composizione isotopica dell'anidrite inclusa entro la Formazione Filladica di Boccheggiano, il Trias o il Devoniano inferiore sembrano essere le età più probabili tra quelle proposte per questa formazione.

Alla luce dei dati isotopici sin qui raccolti, vengono discusse le varie ipotesi genetiche avanzate per questi giacimenti.

ABSTRACT. — Preliminary results (77 analyses) of a sulfur isotope study on pyrite deposits at Niccioleta, Gavorrano, Boccheggiano and Ritorto (Tuscany, Italy) are presented. These deposits are characterized by different attitudes and spatial relationships with the Tertiary intrusive rocks of Tuscany.

Isotope composition of sulfides from all deposits is similar and fairly homogeneous (average $\delta^{34}\text{S} = +9$ ‰). Isotope compositions of anhydrite from the sulfate-carbonate lenses from « Filladi di Boccheggiano » formation, as well as of secondary gypsum associated with ore bodies at Niccioleta, are also homogeneous. The first one shows an average $\delta^{34}\text{S}$ of +14.72 ‰, the second one of +20.16 ‰.

Measured fractionation factors between coexisting sulfides and sulfates always give temperatures too high with respect to observed mineral assemblages and isotope temperatures for sulfides.

Among the various ages reported for the « Filladi di Boccheggiano » formation, either a Triassic or a Lower Devonian age seem to be favoured on the basis of sulfur isotope composition of anhydrite lenses.

In the light of the isotope data gathered so far, the various genetic theories proposed for these deposits are discussed.

* Laboratorio di Geologia Nucleare, Università di Pisa, via Santa Maria 22, 56100 Pisa.

** Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica, Università di Firenze - Centro C.N.R. per la mineralogia e la geochimica dei sedimenti, via La Pira 4, 50121 Firenze. *** Pubblicazione n. 266, C.N.R., Progetto finalizzato Geodinamica, sottoprogetto Giacimenti Minerari, U.O. - G. Tanelli, Firenze.

Introduzione

Dalla fine del secolo passato ad oggi, è stata estratta nella Toscana Meridionale una quantità di pirite stimabile intorno agli 80 milioni di tonnellate. Di queste, circa il 90 % proviene dalla coltivazione di corpi minerali localizzati in un ristretto intervallo stratigrafico che va dal contatto tra la formazione del Calcare Cavernoso (attribuita al Trias Superiore) ed il sottostante complesso quarzítico-filladico (« Verucano s.l. »), fino a circa 300 metri entro quest'ultimo, dove importanti mineralizzazioni a pirite sono associate a lenti solfato-carbonatiche delle dimensioni medie di circa $50 \times 400 \times 800$ metri (ARISI ROTA & VIGHI, 1971). Nelle zone minerarie della Toscana Meridionale, il complesso quarzítico-filladico è rappresentato quasi esclusivamente da terreni della Formazione Filladica di Boccheggiano (o Filladi di Boccheggiano; BAGNOLI et al., 1978; DALLEGNO et al., 1979; GIANELLI & PUXEDDU, 1979). Questa formazione è costituita in prevalenza da quarziti e filladi, intercalate a minori quantità di metabasiti e metagrovacche — interpretate come originari livelli vulcano-clastici — scisti cloritici, carbonatici e grafitosi, e sottili livelli di solfuri, ossidi e solfati concordanti con la scistosità principale. Il grado metamorfico è quello della facies degli scisti verdi. GIANELLI & PUXEDDU (1979) segnalano la presenza di « code di pressione » a clorite e quarzo nei cristalli di pirite dei livelli mineralizzati concordanti. Essi inoltre rilevano come l'anidrite, la dolomite e la subordinata calcite delle lenti solfato-carbonatiche siano completamente ricristallizzate, e manchino di quelle tessiture primarie che al contrario caratterizzano la soprastante formazione, debolmente ricristallizzata, del Calcare Cavernoso. Questi AA. considerano i terreni della Formazione filladica di Boccheggiano come il prodotto del metamorfismo su una sequenza vulcano-sedimentaria formatasi nel Siluriano-Devoniano in una zona di rift. Precedentemente, questi terreni erano stati riferiti al Permico (COCOZZA et al., 1974) o, invocando una continuità stratigrafica con il sovrastante Calcare Cavernoso, al Trias Superiore (TREVISAN, 1955; SIGNORINI, 1966; PASSERI, 1975).

Tutte le mineralizzazioni a pirite sono comprese in un'area in cui sono manifeste le attività magmatiche e tettoniche dell'orogenesi Appenninica (Miocene-Pleistocene), e in prossimità di una zona di intensa attività geotermica attuale (campo geotermico Larderello-Travale; ARISI ROTA & VIGHI, 1971; BARBERI et al., 1971; MARINELLI, 1971). Sono ben note le diverse ipotesi (pirometasomatica, sedimentaria-metamorfica, secrezione laterale ad opera di fluidi circolanti per convezione) formulate per la genesi dei giacimenti a pirite toscani. Rimandiamo ai lavori di MARINELLI (1976), TANELLI (1977, 1978), DALLEGNO et al. (1979), DILL (1979) e GIANELLI & PUXEDDU (1979) per più ampi dettagli e riferimenti bibliografici.

Considerando le informazioni di carattere genetico acquisibili attraverso lo studio degli isotopi dello zolfo (NIELSEN, 1979; OHMOTO & RYE, 1979) è stato intrapreso, nel quadro di un programma di ricerca sulle mineralizzazioni a pirite e Cu-Pb-Zn della Toscana Meridionale, lo studio degli isotopi dello zolfo di queste mineralizzazioni. I risultati ottenuti per il giacimento a Cu-Pb-Zn della Valle del Tempe-

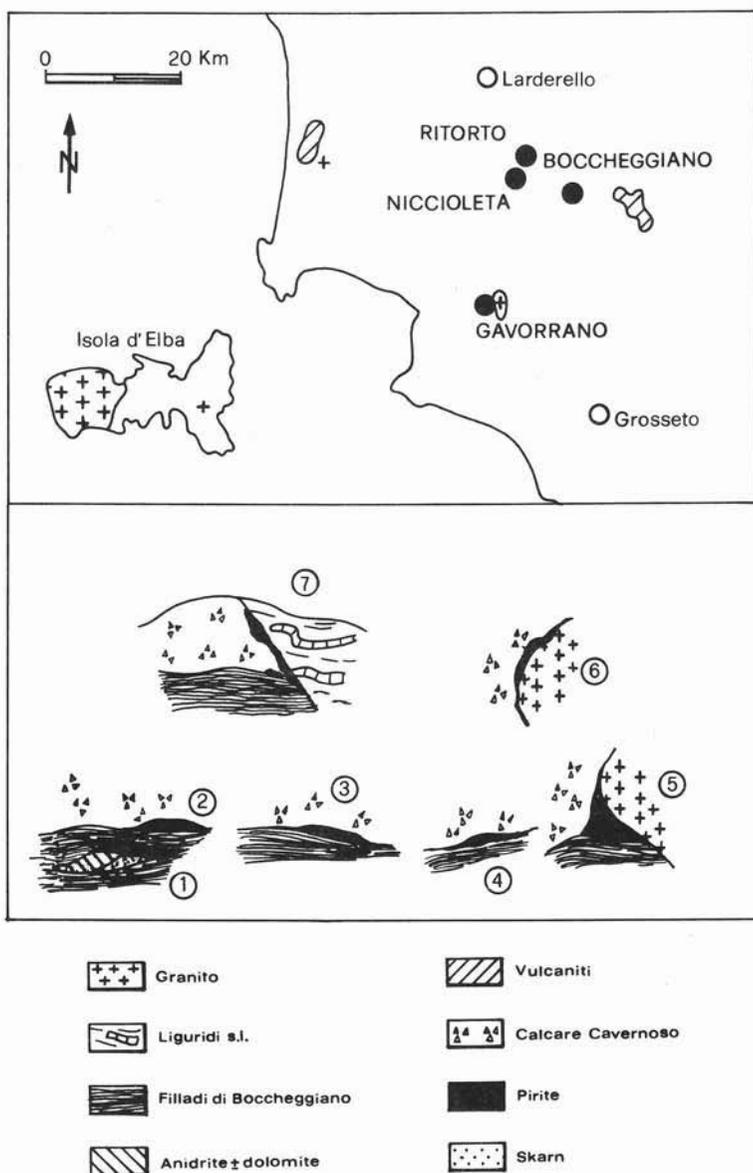


Fig. 1. — Localizzazione e giacitura schematica dei giacimenti a pirite della Toscana meridionale studiati nel presente lavoro. - 1: Niccioleta A; 2: Niccioleta B; 3: Boccheggiano (Ballarino); 4: Gavorrano (Valmaggiore); 5: Gavorrano (Massa Boccheggiano); 6: Gavorrano (Rigoloccio); 7: Ritorto.

rino sono stati oggetto di un'altra pubblicazione (CORSINI et al., 1980). Altre informazioni sugli isotopi dello zolfo relativamente alla Toscana Meridionale sono rappresentate da 17 analisi di pirite ($\delta^{34}\text{S} = +4,5 \div 10\%$), 2 di galena ($\delta^{34}\text{S} = +2,7\%$ e $+3,2\%$) e 2 di solfati ($\delta^{34}\text{S} = 13,7\%$ e $+10\%$) dei giacimenti di Gavorrano, Niccioleta, Boccheggiano e Fenice Capanne (CAGLIOTI et al., 1961; ANCARANI-ROS-

SIELLO et al., 1962). Inoltre, DESSAU & DE STEFANIS (1969) riportano un valore di $\delta^{34}\text{S} = +12\%$ per alcuni campioni di anidrite della formazione del Calcarea Cavernoso nella zona di Cerreto Piano, e un valore indicativo di $\delta^{34}\text{S}$ intorno a -10% per solfuri, solfo nativo e H_2S delle putizze delle mineralizzazioni a Hg e Sb della Toscana Meridionale.

In questa nota vengono riportati i risultati di 77 analisi isotopiche dello zolfo di solfuri, solfati e solfo nativo dei giacimenti a pirite di Niccioleta, Gavorrano, Boccheggiano e Ritorto, caratterizzati, come descritto in seguito, da differenti posizioni stratigrafiche e differenti relazioni spaziali con le rocce magmatiche Mio-Plioceniche. Il lavoro è da intendersi come un contributo preliminare avente il fine di tratteggiare le linee generali della sistematica degli isotopi dello zolfo nei giacimenti a pirite toscani. Ulteriori indagini isotopiche, sia sui corpi mineralari che sulle rocce incassanti, sono attualmente in corso, in collaborazione con D.D. KLEMM e J. WAGNER dell'Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie dell'Università di Monaco di Baviera.

Giacitura dei corpi mineralari studiati e campionatura

In fig. 1 sono localizzati i giacimenti a pirite di Niccioleta, Gavorrano, Boccheggiano e Ritorto, e ne sono schematizzate le caratteristiche giaciture.

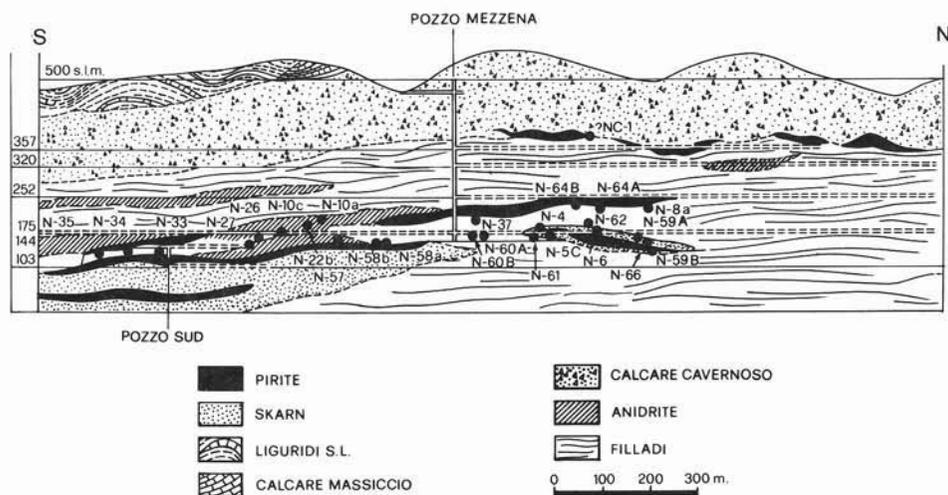
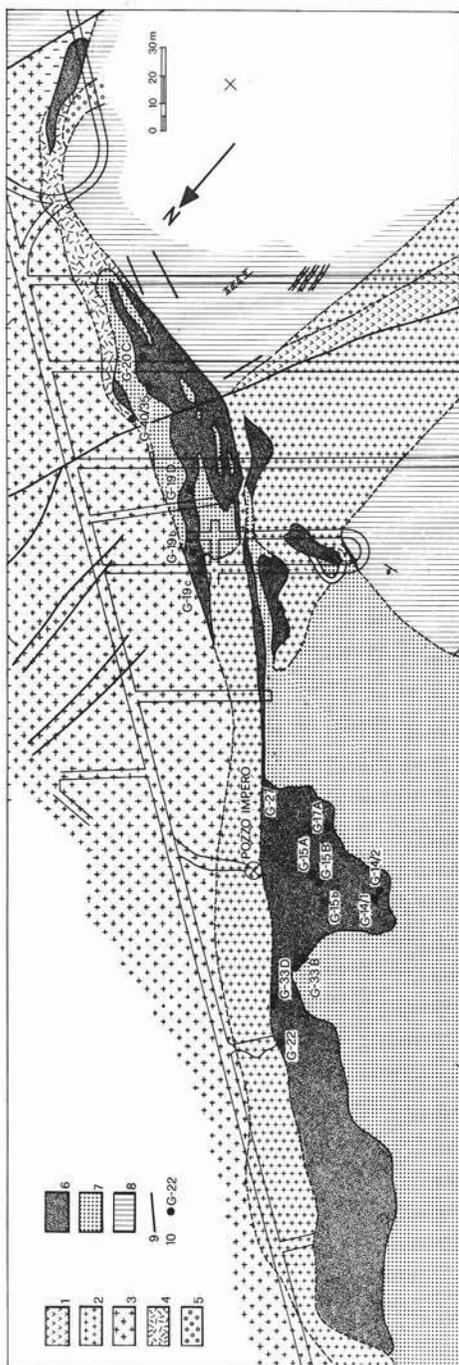


Fig. 2. — Sezione schematica del giacimento a pirite di Niccioleta con la localizzazione dei campioni studiati.

Niccioleta (ARISI ROTA & VIGHI, 1971; JENKS, 1975; TANELLI, 1977) — Le mineralizzazioni a pirite sono localizzate sia entro la Formazione filladica di Boccheggiano, associate a lenti solfato-carbonatiche e nei livelli più profondi a silicati di skarn, sia al contatto Formazione filladica-Calcareo Cavernoso. Nel seguito ci rife-



riremo ai due tipi di mineralizzazioni indicandoli rispettivamente con Niccioleta A e Niccioleta B.

Per Niccioleta A, sono stati analizzati solfuri (pirite, pirrotina, sfalerite, calcopirite, galena, marcasite), solfati (anidrite, gesso) e solfo nativo presenti, variamente associati tra loro, in 18 campioni raccolti nei corpi minerari compresi tra i livelli +120 e +192 in una zona estendentesi da circa 80 m a Sud di Pozzo Mezzena a circa 400 m a Nord di questo (fig. 2). Sono stati inoltre analizzati 8 campioni di anidrite delle lenti solfato-carbonatiche associate alle mineralizzazioni nella zona sopra descritta.

I corpi minerari di Niccioleta B sono attualmente inaccessibili; abbiamo potuto analizzare un campione prelevato all'epoca della coltivazione e gentilmente fornito dalla Direzione della miniera.

Gavorrano (ARISI ROTA & VIGHI, 1971; JENKS, 1975; DALLEGRO et al., 1979) — Sono stati analizzati alcuni campioni provenienti dai corpi minerari attualmente in coltivazione: Massa Boccheggiano (liv. -200; fig. 3), Valmaggioro (liv. -130) e Rigoloccio (liv. -45). Come schematizzato in fig. 1, il corpo mi-

Fig. 3. — Mappa del liv. -200 di Massa Boccheggiano (Gavorrano), con localizzazione dei campioni studiati (dal rilevamento della società SOLMINE, semplificato). - 1: Aplite; 2: Microgranito a tornalina; 3: Granito; 4: Cornubianiti carbonatiche e skarn; 5: Filoni di quarzo; 6: Pirite; 7: Calcare cavernoso ricristallizzato; 8: Filladi di Boccheggiano cornubianitizzate; 9: Fratture; 10: Localizzazione dei campioni.

nerario di Massa Boccheggiano è posto al contatto fra le Filladi di Boccheggiano, il Calcare Cavernoso e lo stock « granitico » di Gavorrano; quello di Rigoloccio si trova

al contatto Calcare Cavernoso-granito, e quello di Valmaggioro al contatto Filladi di Boccheggiano-Calcare Cavernoso, a circa 0,5 km dal granito.

Boccheggiano (ARISI ROTA & VIGHI, 1971) — Sono stati analizzati campioni prelevati dal liv. +290 del Cantiere Ballarino, dove venivano coltivati corpi minerali posti al contatto Filladi di Boccheggiano-Calcare Cavernoso (fig. 1).

Ritorto (o *Riotorto*) (OLIVERO, 1963; ARISI ROTA & VIGHI, 1971) — I campioni analizzati sono stati prelevati in discarica. Verosimilmente essi provengono dalle mineralizzazioni site al contatto Calcare Cavernoso-«Liguridi s.l.», dove si svolse la quasi totalità dei lavori minerari, oggi completamente inaccessibili (fig. 1).

Metodi analitici

Il materiale sottoposto ad analisi isotopica è stato prelevato dai campioni previa un'indagine ottica in luce riflessa. La purezza del materiale raccolto è stata verificata con metodi diffrattometrici; ove necessario, si è proceduto alla separazione mediante liquidi pesanti o con metodi magnetici. L'analisi isotopica è stata eseguita convertendo lo zolfo in SO_2 e analizzando questo gas mediante uno spettrometro di massa Micromass 602C. La conversione dello zolfo in SO_2 è stata ottenuta, per pirite, pirrotina e calcopirite, mediante riscaldamento diretto a 1100°C in corrente di ossigeno (CORTECCI et al., 1975). Sfalerite e galena sono state trattate inizialmente con HCl , l' H_2S svolto fissato come CdS , e questo convertito in Ag_2S . Quest'ultimo infine è stato riscaldato a 1100°C in corrente d'ossigeno, ottenendo SO_2 . L'anidrite e il gesso sono stati portati in soluzione acquosa, dalla quale, previa filtrazione, sono stati rimossi i cationi mediante resina scambiatrice Amberlite IR-120 (H). Lo ione solfato è stato quindi precipitato come BaSO_4 , ridotto a ione solfuro e infine fissato come Ag_2S con il metodo descritto da THODE et al. (1961). Il solfuro d'argento è stato convertito a SO_2 nel modo sopra descritto.

La composizione isotopica dello zolfo è espressa nella usuale notazione $\delta^{34}\text{S}$ riferita alla troilite della meteorite di Cañon Diablo. La riproducibilità del metodo analitico impiegato è usualmente di $\pm 0,1\%$ o migliore.

Risultati e interpretazione

Nelle Tabelle 1, 2, 3 sono stati riportati i risultati delle analisi.

Niccioleta (Tab. 1) — Tutti i solfuri, eccetto uno, sono caratterizzati da valori positivi e ravvicinati di $\delta^{34}\text{S}$. I campioni di Niccioleta A variano tra $+5,84$ e $+11,10\%$, con un valore medio di $+8,87\%$. Per l'unico campione di Niccioleta B, i valori di $\delta^{34}\text{S}$ per pirite e sfalerite sono rispettivamente di $+9,78\%$ e $+6,70\%$. Non si osservano variazioni significative della composizione isotopica, nè in relazione all'associazione mineralogica nè in rapporto alla localizzazione dei campioni. L'unico valore negativo ($\delta^{34}\text{S} = -3,05\%$) del giacimento è osser-

TABELLA 1

Composizione isotopica di solfuri, solfati e solfo nativo di Niccioleto

Sigla campione	Livello miniera	Note	$\delta^{34}\text{S}$									
			pi	sp	po	ccp	gn	mar	S ^o	anid	gs	
Niccioleto A (liv. +120 → +192)												
N-4	+175	g	+9,91								+16,83 ¹⁾	
N-5c	+175	b		+9,85		+8,37	+6,35				+17,58 ¹⁾	
N-6	+175	a	+10,30									
N-8a	+192	b		+9,40					+8,03			
N-10a	+192	b	+10,07	+7,46				+5,84				
N-10c	+192	d								+7,89		+21,82
N-22b	+175	a	+8,64		+8,43	+9,14						
N-26	+153	a	+6,92									
N-27	+131	a	+11,10									
N-33	+131	a	+10,51									
N-34	+138	b	+9,49	+6,90								
N-35	+120	a	+9,28									
N-37	+175	d										+19,06
N-57	+160	g									+17,25 ¹⁾	
N-58A	+148	e									+15,03	
N-58B	+148	e									+15,91	
N-59A	+148	d	+10,65									+20,82
N-59B	+148	d										+18,95
N-60A	+142	e									+14,51	
N-60B	+142	e									+14,86	
N-61	+139	e									+14,06	
N-62	+159	e									+14,44	
N-64A	+170	e									+14,37	
N-64B	+170	e									+14,62	
N-66B	+168	c	-3,05									
ND-1	diacar.	f										+15,46
Niccioleto B (liv. +350?)												
NC-1a	+350?	b	+9,78	+6,70								

Abbreviazioni: *pi* = pirite; *sp* = sfalerite; *po* = pirrotina; *ccp* = calcopirite; *gn* = galena; *mar* = marcasite; *S^o* = solfo nativo; *anid* = anidrite; *gs* = gesso. - Note: *a*) pirite massiva con magnetite, ematite, \pm calcopirite; *b*) associazione sfalerite + calcopirite + galena + pirite \pm solfosali, in vene o geodi; *c*) pirite concrezionarie secondaria incrostante cristalli di celestina; *d*) gesso spatico in fratture o geodi, talvolta associato a solfo nativo (N-10c) o a pirite (N-59A); *e*) anidrite delle lenti solfato-carbonatiche incluse entro le filladi; *f*) anidrite associata a skarn; *g*) contatto pirite massiva - lenti solfato-carbonatiche; *l*) anidrite con gesso subordinato, strettamente associati.

vato per la pirite del campione N-66. Questa pirite si presenta come concrezioni incrostanti cristalli di celestina delle dimensioni del cm, impiantati sulle pareti di una fessura. Queste caratteristiche giaciture indicano che questa pirite rappresenta il prodotto di un processo secondario rispetto all'evento minerogenetico principale. Tra i solfati, i campioni di anidrite massiva prelevati dalle lenti solfato-carbonatiche incluse entro le Filladi di Boccheggiano, presentano una composizione isotopica piuttosto omogenea, con $\delta^{34}\text{S}$ compresi tra +14,06 e +15,91‰, media +14,72‰. Un valore del tutto simile ($\delta^{34}\text{S} = +15,46$ ‰) è stato osservato anche per cristalli lamellari di anidrite impiantati su una granatite massiva di skarn.

Tre campioni di solfati, costituiti in prevalenza da anidrite e da gesso subordinato, presentano valori di $\delta^{34}\text{S}$ più elevati, compresi tra +16,83 e +17,58‰, media = 17,22‰. Infine a Niccioleto sono presenti in geode o fessure aggregati di cristalli di gesso di dimensioni fino a qualche decimetro, talvolta associati a solfo

nativo (N-10c) o a pirite in habitus cubico (N-59a). Il gesso spatico è costantemente arricchito in $\delta^{34}\text{S}$ rispetto all'anidrite, con valori di $\delta^{34}\text{S}$ compresi tra +18,95‰ e 21,82‰, media +20,16‰. Lo zolfo nativo associato al gesso spatico nel campione N-10c presenta $\delta^{34}\text{S} = +7,89\%$.

Gavorrano (Tab. 2) — I campioni provenienti dal liv. -200 di Massa Boccheggiano presentano, con l'eccezione di G-19d, un valore medio di $\delta^{34}\text{S} = 8,84\%$,

TABELLA 2
Composizione isotopica di solfuri di Gavorrano

Sigla campione	$\delta^{34}\text{S}$				Descrizione
	pi	sp	ccp	gn	
Massa Boccheggiano (liv. -200)					
G-14/1	+9,36				pi massiva, tracce di mag
G-14/2	+9,62				come il precedente
G-15A	+9,17				pi massiva
G-15B	+9,31				come il precedente
G-15b	+8,97				come il precedente
G-17A	+9,42				pi massiva, tracce di gn
G-19b	+9,35				pi massiva, tracce di po
G-19c	+9,03				pi in xx ad habitus cubico
G-19D	-7,61				pi in prevalenza concrezionare, tracce di sp, ccp, po
G-20c	+3,49				pi in xy ad habitus pentagono-dodecaedrico
G-22	+12,41				pi massiva
G-27	+10,15				pi con tracce di ccp, sp, gn
G-33B	+9,20	+8,60		+6,84	pi con cuori di "bassa cristallinità" associata a ccp,sp,gn+td
G-33D	+9,43	+9,31	+6,21	+6,95	come il precedente
G-40/35	+11,23				pi con tracce di em, gn, po
Valmaggione (liv. -130)					
G-2	+10,05				pi massiva
G-3	+9,62				pi massiva, tracce di ccp
G-13	+9,77				pi massiva, tracce di mag,em,ccp
Rigoluccio (liv. -45)					
RIG-1	+9,32				pi massiva
RIG-2a	+10,20				pi in xx ad habitus cubico
RIG-2b	+10,25				come il precedente

Abbreviazioni: pi = pirite; sp = sfalerite; ccp = calcopirite; gn = galena; po = pirrotina; mag = magnetite; em = ematite; td = tetradrite.

del tutto analogo a quello osservato a Niccioleta, anche se qui i valori sono distribuiti in un intervallo più ampio: da +3,49‰ a +12,41‰. I campioni più ricchi in ^{34}S sono risultati essere G-22, G-27 e G-40/35, prelevati ad immediato contatto con l'intrusione granitica. Tenuto conto della maggiore mobilità di ^{32}S rispetto a ^{34}S , questo fatto può essere ascritto ad un evento di termometamorfismo, con parziale rimobilizzazione, subito dalla massa di pirite di Gavorrano (DALLEGRO et al., 1979). L'evento metamorfico subito dalla pirite più prossima al contatto con il granito porterebbe ad una rimozione preferenziale di ^{32}S con arricchimento pas-

sivo in ^{34}S . Un fenomeno simile è descritto da JENSEN (1967) per il giacimento « porphyry-copper » di Butte (Montana).

Analogamente a quanto descritto per Niccioleta, l'unico campione (G-19d) con $\delta^{34}\text{S}$ negativo ($-7,61\text{‰}$) è costituito da pirite concrezionare, di origine verosimilmente secondaria, occupante una dislocazione del corpo minerario principale. Coerentemente con le osservazioni giacaturali e minerografiche (DALLEGRO et al., 1979), la composizione isotopica della pirite sembra quindi indicare, a Massa Boccheggiano, una successione di eventi che vede dapprima un fenomeno di termometamorfismo della pirite ad opera dell'intrusione granitica, con arricchimento in ^{34}S nella pirite a diretto contatto, seguito da un evento tardivo di più limitata importanza con riprecipitazione di pirite arricchita in ^{32}S . Alquanto simili e omogenei si presentano anche i valori ottenuti su campioni di Valmaggione ($\delta^{34}\text{S}$ tra $+9,62$ e $10,05\text{‰}$, media $+9,81\text{‰}$) e di Rigoloccio ($\delta^{34}\text{S}$ tra $+9,32$ e $10,25\text{‰}$, media $+9,81\text{‰}$).

Boccheggiano (Tab. 3) — A Boccheggiano, i solfuri analizzati presentano $\delta^{34}\text{S}$ compreso tra $+7,51$ e $+8,74\text{‰}$, media $+8,11$

TABELLA 3

Composizione isotopica di solfuri e solfati di Boccheggiano e Ritorto

Sigla campione	$\delta^{34}\text{S}$			Descrizione
	pi	sp	gs	
Boccheggiano (Cantiere Ballarino, liv. +290)				
B-1a	+8,74	+7,73		pi e sp in ganga quarzosa
B-2a	+8,66	+7,51		pi in grossi xx, con sp, in ganga carbonatica
B-3a	+8,62	+7,67		pi e sp in ganga carbonatica
Ritorto (discarica)				
RIT-1a	+9,76			"cuore" di un xx cubico di pi
RIT-1b	+10,09			parte periferica dello stesso
RIT-3a	+8,98		+13,01	pi in ganga quarzosa, con gs in geode
RIT-4	+9,42			pi in ganga quarzosa

Abbreviazioni: cfr. Tabelle precedenti.

Ritorto (Tab. 3) — Anche per questa mineralizzazione troviamo valori di $\delta^{34}\text{S}$ omogenei e simili ai precedenti. La pirite presenta $\delta^{34}\text{S}$ compreso tra $+8,98$ e $+10,09\text{‰}$, media $+9,56\text{‰}$. Il campione RIT-1 è costituito da un singolo cristallo di pirite di cui sono stati analizzati il nucleo (RIT-1a) e la porzione più esterna (RIT-1b). La differenza di valori osservata ($\delta^{34}\text{S} = +9,76\text{‰}$ per il nucleo e $+10,09\text{‰}$ per la parte esterna) è più alta dell'incertezza sperimentale, e sembra indicare un certo arricchimento nell'isotopo più pesante durante il processo di cristallizzazione della pirite. Il gesso spatico associato alla pirite nel campione RIT-3a presenta $\delta^{34}\text{S} = +13,01\text{‰}$.

Temperature isotopiche

In Tabella 4 sono riportati i valori del frazionamento isotopico ($\Delta^{34}\text{S}$) misurato tra coppie di solfuri associati nello stesso campione, nonché le temperature isotopiche calcolate in base alle equazioni riportate in OHMOTO & RYE (1979). Dalla Tabella 4 si osserva come, a meno delle coppie pirite-calcopirite e pirrotina-calcopirite del campione N-22b, e della coppia calcopirite-galena del campione G-33D,

TABELLA 4

Frazionamenti isotopici misurati e temperature isotopiche (calcolate secondo OHMOTO & RYE, 1979) per coppie di solfuri coesistenti in campioni di Niccioleta, Gavorrano e Boccheggiano

Sigla campioni	$\Delta^{34}\text{S}$ (T °C)							
	pi-sp	pi-po	pi-ccp	pi-gn	sp-gn	po-ccp	sp-ccp	ccp-gn
Niccioleta A								
N-5c					+3,50(180±30)		+1,48	+2,02
N-10a	+2,61(< 100)			+4,23(218±30)	+1,62(394±20)			
N-22b		+0,21(> 450)	★				★	
N-34	+2,59(< 100)							
Niccioleta B								
NC-1	+3,08(< 100)							
Gavorrano (Massa Boccheggiano)								
G-33B	+0,60(434±40)			+2,36(384±25)	+1,76(366±20)			
G-33D	+0,12(> 450)		+3,22(100±35)	+2,48(368±30)	+2,36(279±20)		+3,10	★
Boccheggiano (Ballarino)								
B-1a	+1,01(272±40)							
B-2a	+1,15(238±40)							
B-3a	+0,95(289±40)							

Abbreviazioni: cfr. Tabelle precedenti. ★ Frazionamento isotopico in senso opposto a quello di equilibrio.

il frazionamento isotopico riflette l'ordine di arricchimento in ^{34}S tra solfuri all'equilibrio: pirite - sfalerite - pirrotina - calcopirite - galena (BACHINSKI, 1969; KAJIWARA & KROUSE, 1971; OHMOTO & RYE, 1979). Occorre tuttavia rilevare che i solfuri di Cu, Pb e Zn, variamente associati tra loro e con pirite, si ritrovano in genere, nei giacimenti studiati, in associazione di geode o fessura entro la pirite massiva.

A Niccioleta si ha un'ampia distribuzione dei valori delle temperature isotopiche, da meno di 100° C fino ad oltre 450° C. A prima vista, gli unici valori plausibili sembrano quelli desunti dalle coppie sfalerite-galena del campione N-5c (180 ± 30° C), pirite-galena (218 ± 30° C) e sfalerite-galena (394 ± 20° C) del campione N-10a, pur se quest'ultima temperatura è sensibilmente più alta delle temperature di omogeneizzazione tra 225 ± 1° e 270,0 ± 0,5° C riscontrate nel corso di

uno studio preliminare delle inclusioni fluide nella sfalerite (GREGORIO et al., 1980). Per il campione N-10a comunque, i valori discordanti delle temperature ottenute per il tripletto pirite-sfalerite-galena indicano che l'equilibrio isotopico tra questi tre solfuri è tutt'al più parziale. La temperatura maggiore di 450° C calcolata per la coppia pirite-pirrotina del campione N-22b è chiaramente in contrasto con la presenza di pirrotina monoclinica, la quale è instabile per temperature superiori a 250-280° C (SCOTT & KISSIN, 1973; SUGAKI et al., 1977). Tutte le coppie pirite-sfalerite danno temperature inferiori a 100° C. Tale fatto potrebbe essere imputato ad una situazione di disequilibrio isotopico tra i due solfuri. Del resto, almeno per il campione N-34, una bassa temperatura di formazione è compatibile con la giacitura e con l'associazione dei solfuri con cotunnite (LATTANZI & TANELLI, 1978). Le temperature desumibili dal frazionamento isotopico tra solfati e solfuri coesistenti sono costantemente dell'ordine di 500-550° C, in netto contrasto con ogni evidenza mineralogica (TANELLI, 1977), con le temperature isotopiche calcolate per coppie di solfuri negli stessi campioni, e con il campo di stabilità del gesso stesso. È lecito dunque ritenere che a Niccioleta solfati e solfuri siano in disequilibrio isotopico. Ciò può essere imputato sia ad un controllo cinetico del frazionamento, sia a formazione da fluidi aventi differenti caratteristiche chimico-fisiche.

A Gavorrano, il frazionamento isotopico per il tripletto pirite-sfalerite-galena del campione G-33B dà temperature congruenti tra loro nei limiti dell'incertezza sperimentale, indicando una situazione di equilibrio isotopico; le temperature calcolate ($\approx 400^\circ\text{C}$) non appaiono in contrasto con quelle desumibili dalla mineralogia (DALLEGNO et al., 1979). Per il campione G-33D, al contrario, i contrastanti valori delle temperature (da $100 \pm 35^\circ\text{C}$ per la coppia pirite-calcopirite a $> 450^\circ\text{C}$ per la coppia pirite-sfalerite) mostrano che non vi è equilibrio tra tutti i solfuri associati. Sulla base delle relazioni tessiturali, le fasi più probabilmente all'equilibrio tra loro sembrano essere sfalerite e galena; la temperatura isotopica per questa coppia è $279 \pm 20^\circ\text{C}$.

A Boccheggiano, le coppie pirite-sfalerite forniscono temperature congruenti tra loro, comprese tra 238 ± 40 e $289 \pm 40^\circ\text{C}$.

Sorgente dello solfo

Numerosi lavori teorici, sperimentali e su prodotti naturali indicano che la composizione isotopica dello solfo dei minerali è funzione sia della sorgente (o sorgenti) dello solfo, sia dei tipi di frazionamento, determinati dalle caratteristiche chimico-fisiche e biochimiche degli ambienti pre-, sin e post-deposizionali dei minerali (SANGSTER, 1976; TRUDINGER, 1976; NIELSEN, 1979; OHMOTO & RYE, 1979). Dato il carattere preliminare di questa nota, non è nostra intenzione discutere approfonditamente la sorgente o le sorgenti dello solfo per i giacimenti studiati. Ci limiteremo dunque a mettere in evidenza alcuni punti generali.

In fig. 4 abbiamo riportato gli istogrammi relativi alla composizione isotopica dei solfuri e solfati dei giacimenti studiati, nonché i dati relativi ai solfuri del

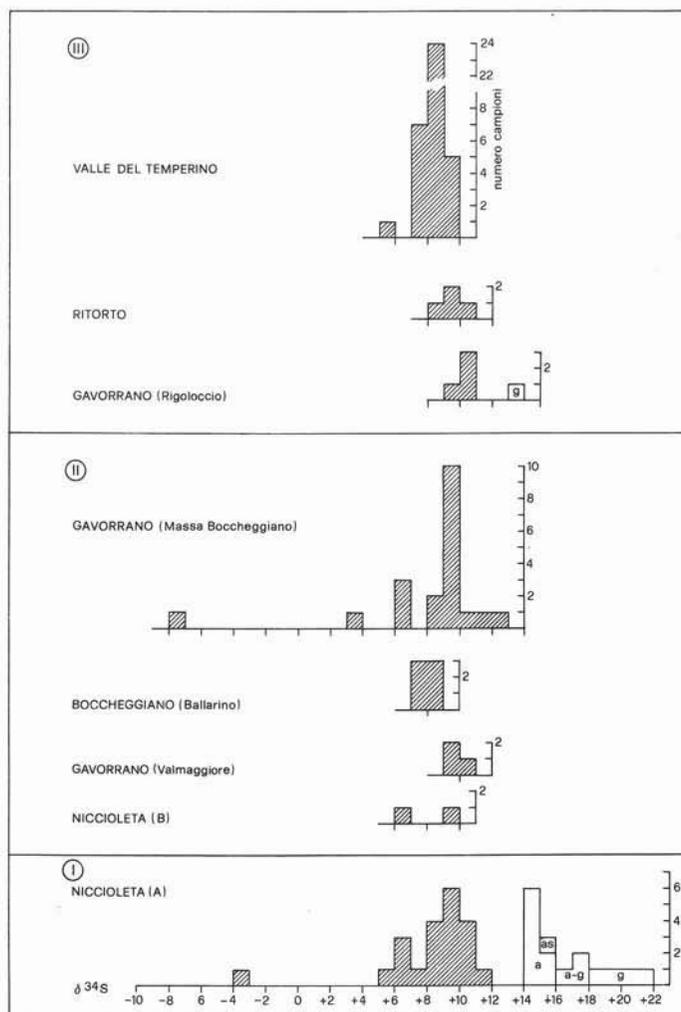


Fig. 4. — Istogramma della composizione isotopica dello zolfo. - Tratteggiati: solfuri; in bianco: solfati (a = anidrite massiccia; as = anidrite associata a skarn; $a+g$ = anidrite+gesso; g = gesso spatico). I: corpi minerali associati alle lenti solfato-carbonatiche incluse entro le Filladi di Boccheggiano. II: corpi minerali al contatto Filladi di Boccheggiano-Calcare cavernoso. III: corpi minerali posti al contatto Calcare cavernoso-granito (Rigoloccio); Calcare cavernoso-Liguridi s.l. (Ritorto); entro il Calcare massiccio (Valle del Temperino; dati da CORSINI et al., 1980).

giacimenti a skarn di sostituzione sul Calcare Massiccio della Valle del Temperino (CORSINI et al., 1980). Nella figura, i diversi corpi minerali sono stati raggruppati in funzione delle loro caratteristiche giaciturali, e precisamente:

- I) Niccioleta A: mineralizzazioni associate alle lenti solfato-carbonatiche incluse nelle Filladi di Boccheggiano;
- II) Niccioleta B, Boccheggiano, Gavorrano (Massa Boccheggiano) e Gavorrano (Valmaggione): mineralizzazioni al contatto Filladi di Boccheggiano-Calcare Cavernoso;

III) Gavorrano (Rigoloccio), Ritorto, Valle del Temperino: mineralizzazioni in varia giacitura, ma comunque mai in contatto con le Filladi di Boccheggiano.

Osserviamo che per i giacimenti del gruppo I e II sono stati proposti modelli sia epi- che sin-genetici, mentre il carattere epigenetico dei giacimenti del gruppo III è generalmente accettato (cfr. TANELLI, 1977; DALLEGNO et al., 1979; DILL, 1979) (1).

Un dato che emerge dalla fig. 4 è la notevole similitudine e il ristretto intervallo che caratterizzano le composizioni isotopiche di tutti i giacimenti. Questo fatto potrebbe indicare: 1) una comune sorgente dello solfo per tutti i giacimenti; 2) una loro messa in posto contemporanea ad opera di un evento metallogenico comune, in associazione con il magmatismo mio-pliocenico. La composizione isotopica media dei solfuri ($\delta^{34}\text{S}$ intorno a +9‰) sembra escludere un'origine esclusivamente « profonda » (mantello o crosta inferiore) per lo solfo, in favore di un'origine, almeno in parte, da sorgenti crustali più superficiali — p. es., solfuri e solfati in accumuli o dispersi nella sequenza stratigrafica locale (RYE & OHMOTO, 1974) —. Ricordiamo peraltro come l'evidenza geologica, petrografica e isotopica (FERRARA, 1962; BARBERI et al., 1971; TAYLOR & TURI, 1976) indichi un'origine anatettica del magmatismo mio-pliocenico toscano. Non sembra quindi impossibile ammettere la formazione dei solfuri studiati da fluidi connessi con tale magmatismo, in cui lo solfo derivava, almeno in parte, da sorgenti crustali coinvolte nel processo magmatico. Peraltro, un semplice modello di messa in posto pirometasomatica di tutti i giacimenti da una comune sorgente trova difficoltà a spiegare proprio la grande somiglianza di composizioni isotopiche, tenuto conto delle varietà di condizioni chimico-fisiche negli ambienti di formazione. Considerando ad esempio i giacimenti della Valle del Temperino e di Niccioleta, l'associazione mineralogica e il contenuto in Fe nella sfalerite indicano per il secondo un ambiente di formazione caratterizzato tra l'altro da valori di f_{O_2} (delimitati dalle curve ematite-magnetite ed hedenbergite-andradite + magnetite + quarzo) alquanto più alto che non alla Valle del Temperino (TANELLI, 1977; CORSINI et al., 1980; GREGORIO et al., 1980). In queste condizioni, se, com'è verosimile in un processo di sostituzione sviluppatosi ad alta temperatura, si ebbe equilibrio chimico ed isotopico fra solfo in soluzione e minerali depositi, per avere una stessa composizione isotopica di solfuri formati in condizioni di f_{O_2} alquanto diverse, dovremmo ammettere una diversa composizione isotopica dei fluidi responsabili della mineralizzazione a Niccioleta e alla Valle del Temperino (OHMOTO & RYE, 1979).

Sulla base dei nostri dati, possiamo peraltro rilevare come in nessuno dei giacimenti dei gruppi I e II si ha evidenza di un'origine dello solfo per riduzione batterica dei solfati marini, come ipotizzato ad es. da JENKS (1975) nel suo modello

(1) Durante la stampa della presente nota è stato pubblicato il lavoro di BRALIA et al. sul rapporto Co/Ni nella pirite dei giacimenti della Toscana Meridionale (« Miner. Deposita », v. 14, pp. 353-374, 1979). I dati si inquadrano nel modello sedimentario-metamorfico; in particolare gli AA. indicano una genesi vulcano-sedimentaria per i giacimenti di Niccioleta A e Gavorrano (Massa Boccheggiano, Valmaggioro e Rigoloccio), mentre i giacimenti di Boccheggiano (Ballarino etc.) e Ritorto sarebbero giacimenti epigenetici di rimobilizzazione.

evaporitico-sedimentario per le mineralizzazioni tipo Niccioleta A. In generale, nei giacimenti per i quali è accettata la genesi del solfuro per riduzione batterica, la composizione isotopica dello solfo è caratterizzata da una dispersione su di un ampio intervallo di valori, con prevalenza di valori negativi di $\delta^{34}\text{S}$. Anche ammettendo l'intervento di eventi metamorfici successivi, i quali tendono in genere ad omogeneizzare le composizioni isotopiche, occorre ricordare che, almeno nella pirite, minerale notoriamente refrattario, la composizione isotopica originale tende a sopravvivere a tali eventi (cfr. BACHINSKI, 1978).

Al contrario, la composizione isotopica dei solfuri di Niccioleta è molto simile, anche prescindendo da eventuali omogeneizzazioni per metamorfismo, ai giacimenti « stratabound » di tipo vulcano-sedimentario (STANTON, 1972; SANGSTER, 1976), nonché ai solfuri precipitati dalle « brines » di Atlantis II Deep nel Mar Rosso (KAPLAN et al., 1969). È interessante osservare come in un modello genetico vulcano-sedimentario o idrotermale-sedimentario (intendendo con questo un sistema tipo « brine Mar Rosso »), la precipitazione dell'anidrite associata alla pirite di Niccioleta possa essere ricondotta all'innalzamento di temperatura dell'acqua marina nella zona di fuoriuscita dei fluidi. Un simile modello è stato proposto da KAJIWARA (1971) per le anidriti associate a depositi tipo Kuroko, e da SHANKS & BISCHOFF (1977) per le anidriti di Atlantis II.

Per quanto riguarda appunto l'origine dello solfo nei solfati delle lenti incluse entro le Filladi di Boccheggiano, ricordiamo come questa formazione sia stata attribuita dai diversi AA. al Trias superiore, al Permiano o al Siluriano-Devoniano. I valori caratteristici di $\delta^{34}\text{S}$ per i solfati marini sono circa +15‰ per il Trias, +10‰ per il Permiano (in particolare, +11,5‰ per le evaporiti dello Zechstein; NIELSEN & RICKE, 1964), +17‰ per il Devoniano inferiore e +25‰ per il Siluriano (SANGSTER, 1976). Se dunque l'anidrite delle Filladi di Boccheggiano ha mantenuto la sua composizione isotopica originaria durante i processi di metamorfismo subiti da questa formazione, la sua collocazione cronologica più probabile sembra essere il Trias o il Devoniano Inferiore.

Sommario e conclusioni

I solfuri dei giacimenti a pirite della Toscana meridionale, sia di quelli inclusi entro le Filladi di Boccheggiano, sia di quelli al contatto Filladi di Boccheggiano-Calcare Cavernoso, sia infine di quelli al contatto Calcare Cavernoso-« granito » o Calcare Cavernoso-Liguridi s.l., mostrano una composizione isotopica dello solfo alquanto simile ed omogenea, compresa in un intervallo di $\delta^{34}\text{S}$ di circa $\pm 5\%$, con $\delta^{34}\text{S}$ medio intorno a +9‰. Questo valore è pure molto simile a quello osservato per il giacimento a skarn della Valle del Temperino, il quale peraltro presenta un'omogeneità di composizione isotopica ancora maggiore ($\delta^{34}\text{S}$ medio per Niccioleta A = +8,87 \pm 1,54‰; per Gavorrano-Massa Boccheggiano = +8,84 \pm 1,58‰; per Valle del Temperino = +8,40 \pm 0,62‰).

Nella pirite di Gavorrano-Massa Boccheggiano si osserva un fenomeno di arric-

chimento in ^{34}S all'immediato contatto con il granito, che pare riconducibile ad un evento di termometamorfismo con parziale rimobilizzazione della pirite, come proposto da DALLEGNO et al. (1979).

Il valore medio di $\delta^{34}\text{S}$ sembra escludere un'origine unicamente « profonda » dello zolfo, indicando un contributo almeno parziale di zolfo crustale.

Tra i diversi modelli genetici proposti per i giacimenti tipo Niccioleta A, sembra potersi escludere un'origine sedimentaria con intervento di batteri solfo-riduttori, mentre restano possibili un'origine vulcano-sedimentaria o idrotermale-sedimentaria.

La composizione isotopica dell'anidrite delle lenti solfato-carbonatiche incluse entro le Filladi di Boccheggiano ($\delta^{34}\text{S} = +14,72 \pm 0,56\%$) sembra in accordo con un'età Triassica o Devoniana inferiore tra quelle proposte per questa formazione. Il gesso spatico secondario associato alle mineralizzazioni di Niccioleta A mostra un $\delta^{34}\text{S} = +20,16\%$. Le temperature isotopiche ricavate in base al frazionamento isotopico tra solfati (sia anidrite che gesso) e solfuri coesistenti sono notevolmente più alte di quelle ricavate dal frazionamento tra solfuri, nonché di quelle desumibili dall'evidenza mineralogica. È pertanto probabile che solfati e solfuri siano in una condizione di disequilibrio isotopico.

In un'ipotesi di geni vulcano-sedimentaria o idrotermale-sedimentaria per le mineralizzazioni tipo Niccioleta A, la precipitazione dei solfati ad essa associati potrebbe essere imputata all'innalzamento di temperatura dell'acqua marina nelle zone di fuoriuscita dei fluidi idrotermali.

Ringraziamenti. — Si ringraziano le Società RIMIN S.p.A. e SOLMINE S.p.A. per la collaborazione e l'assistenza prestate durante le campionature.

BIBLIOGRAFIA

- ANCARANI-ROSSIELLO L., BETTINALI C., FAINA G. (1962) - *Sulla composizione isotopica dello zolfo nelle pirite della Maremma Toscana e dell'Isola d'Elba*. Per. Mineral., 31, 369-373.
- ARISI ROTA F. & VIGHI L. (1971) - *Le mineralizzazioni a pirite e a solfuri misti*. In: *La Toscana Meridionale*. Rendiconti Soc. It. Mineral. Petrol., 27, 370-420.
- BACHINSKI D.J. (1969) - *Bond strength and isotopic fractionation in coexisting sulfides*. Econ. Geol., 64, 56-65.
- BACHINSKI D.J. (1978) - *Sulfur isotopic composition of thermally metamorphosed cupriferous iron sulfide ores associated with cordierite-antophyllite rocks, Gull Pond, Newfoundland*. Econ. Geol., 73, 64-72.
- BAGNOLI G., GIANELLI G., PUXEDDU M., RAU A., SQUARCI P., TONGIORGI M. (1978) - *The Tuscan Paleozoic: a critical review*. In: M. TONGIORGI ed., « Report on the Tuscan Paleozoic Basement », rapporto interno, C.N.R., Pisa.
- BARBERI F., INNOCENTI F., RICCI C.A. (1971) - *Il magmatismo*. In: *La Toscana Meridionale*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 27, 169-210.
- CAGLIOTI V., BETTINALI C., GIARDINI-GUIDONI A., MELE A. (1961) - *Isotopic abundance of some native sulphur and sulphide minerals*. In: C.N.E.N., « Summer course on nuclear geology », Varenna 1960, 202-213.

- COCOZZA T., GASPERI G., GELMINI R., LAZZAROTTO A. (1974) - *Segnalazione di nuovi affioramenti paleozoici (Permo-Carbonifero?) a Boccheggiano e tra Capalbio e i Monti Romani (Toscana Meridionale-Lazio Settentrionale)*. Boll. Soc. Geol. It., 93, 47-60.
- CORSINI F., CORTECCI G., LEONE G., TANELLI G. (1980) - *Sulfur isotope study of the skarn-Cu-Pb-Zn sulfide deposit of Valle del Temperino, Campiglia Marittima, Tuscany, Italy*. Econ. Geol., 75, 83-96.
- CORTECCI G., GINESI C., LONGINELLI A. (1975) - *Composizione isotopica dello zolfo: tecniche di preparazione e misura e primi risultati*. Rendiconti Soc. It. Mineral. Petrol., 31, 399-408.
- DALLEGNO A., GIANELLI G., LATTANZI P., TANELLI G. (1979) - *Pyrite deposits of the Gavorrano area, Grosseto*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., (A) 86, 127-165.
- DESSAU G. & DE STEFANIS A. (1969) - *Studio geologico minerario della zona mercurifera di Cerreto Piano (Scansano, Grosseto)*. Mem. Soc. Geol. It., 7, 289-323.
- DILL H. (1979) - *Lagerstättenkundliche Untersuchungen zur Entstehung der Pyrit-führenden Blei-Kupfer-Zink Lagerstätte Accesa (SW-Toskana)*. Mineral. Dep., 14, 57-80.
- FERRARA G. (1962) - *Nuovi dati sull'intrusione terziaria del Campigliese*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., (A) 69, 559-584.
- GIANELLI G. & PUXEDDU M. (1979) - *Some observations on the genesis of ore deposits and associated evaporites in Southern Tuscany*. Mem. Soc. Geol. It., 19, 705-711.
- GREGORIO F., LATTANZI P., TANELLI G. (1980) - *Contributo alla definizione degli ambienti di formazione dei giacimenti toscani di Niccioleta, Boccheggiano, Gavorrano e Campiano: studio della sfalerite*. Rendiconti Soc. It. Min. Petr., 36 (in stampa).
- JENKS W. F. (1975) - *Origin of some massive pyritic ore deposits of Western Europe*. Econ. Geol., 70, 488-498.
- JENSEN M. L. (1967) - *Sulfur isotopes and mineral genesis*. In: H. L. BARNES ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Holt-Rinehart-Winston, New York, 143-165.
- KAJIWARA Y. (1971) - *Sulfur isotope study of the Kuroko-ores of the Shakanai n. 1 deposits, Akita Prefecture, Japan*. Geochem. J., 4, 157-182.
- KAJIWARA Y. & KROUSE H. R. (1971) - *Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems*. Can. J. Earth. Sci., 8, 1397-1408.
- KAPLAN I. R., SWEENEY R. E., NISSENBAUM A. (1969) - *Sulfur isotope studies on Red sea geothermal brines and sediments*. In: E. T. DEGENS & D. A. ROSS eds., *Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*. Springer, Berlin, 474-498.
- LATTANZI P., TANELLI G. (1978) - *Considerazioni genetiche sulla cotunnite del giacimento a pirite di Niccioleta (Toscana)*. Rend. Soc. It. Miner. Petr., 34, 37-44.
- MARINELLI G. (1971) - *L'energia geotermica*. In: *La Toscana Meridionale*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 27, 298-316.
- MARINELLI G. (1976) - *Géothermie et théories métallogénétiques*. Ann. Mines. Belg., 12, 1067-1074.
- NIELSEN H. (1979) - *Sulfur isotopes*. In: E. JÄGER & J. C. HUNZIKER eds., *Lectures in isotope geology*. Springer, Berlin, 283-312.
- NIELSEN H. & RICKE W. (1964) - *Schwefel-Isotopenverhältnisse von Evaporiten aus Deutschland: ein Beitrag zur Kenntniss von $\delta^{34}\text{S}$ im Meerwasser-Sulfat*. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 557-597.
- OHMOTO H. & RYE R. O. (1979) - *Isotopes of sulfur and carbon*. In: H. L. BARNES ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (2nd ed.). Wiley, New York, 509-567.
- OLIVERO S. (1963) - *Osservazioni sul giacimento a pirite del Ritorto (Massa Marittima)*. Boll. Soc. Geol. It., 82, 121-241.
- PASSERI L. (1975) - *L'ambiente deposizionale della formazione evaporitica nel quadro della paleogeografia del Norico Tosco-Umbro-Marchigiano*. Boll. Soc. Geol. It., 94, 231-268.
- RYE R. O. & OHMOTO H. (1974) - *Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: a review*. Econ. Geol., 69, 826-842.
- SANGSTER D. F. (1976) - *Sulphur and lead isotopes in strata-bound deposits*. In: K. H. WOLF ed., *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*. Elsevier, Amsterdam, 2, 219-266.
- SCOTT S. D. & KISSIN S. A. (1973) - *Sphalerite composition in the Fe-Zn-S system below 300°C*. Econ. Geol., 68, 475-479.

- SHANKS W. C. III & BISCHOFF J. L. (1977) - *Ore transport and deposition in the Red Sea geothermal system: a geochemical model*. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1507-1519.
- SIGNORINI R. (1966) - *Il Verrucano della Toscana meridionale*. Atti Symposium sul Verrucano, Soc. Tosc. Sci. Nat., Pisa 1965, 55-71.
- STANTON R. L. (1972) - *Ore petrology*. McGraw-Hill, New York, 713 pp.
- SUGAKI A., SHIMA H., KITAKAZE A., FUKUOKA M. (1977) - *Hydrothermal synthesis of pyrrhotites and their phase relations at low temperature*. Sci. Rep. Tohoku Univ., 13, 165-182.
- TANELLI G. (1977) - *I giacimenti a skarn della Toscana*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 33, 865-893.
- TANELLI G. (1978) - *Non-porphyry skarn deposits of Tuscany (Italy)*. Geol. Soc. Am. Abstr. Progr., 10, 149-150.
- TAYLOR H. P. JR. & TURI B. (1976) - *High-¹⁸O igneous rocks from the Tuscan magmatic province*. Contr. Mineral. Petrol., 55, 33-54.
- THODE H. G., MONSTER J., DUNFORD H. B. (1961) - *Sulphur isotope geochemistry*. Geochim. Cosmochim. Acta, 25, 159-174.
- TREVISAN L. (1955) - *Il Trias della Toscana e il problema del Verrucano Triassico*. Atti Soc. Sci. Nat., (A) 62, 1-30.
- TRUDINGER P. (1976) - *Microbiological processes in relation to ore genesis*. In: K. H. WOLF ed., *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*. Elsevier, Amsterdam, 2, 135-190.