

Le mineralizzazioni a pirite, ossidi di Fe e Pb-Zn(Ag) della zona di Niccioleta (Grosseto)

PIERFRANCO LATTANZI, GIUSEPPE TANELLI

Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, Via G. La Pira 4, 50121 Firenze

RIASSUNTO. — Nella zona di Niccioleta sono noti quattro tipi di mineralizzazioni, dei quali solo l'ultimo è attualmente oggetto di coltivazione:

- masse limonitiche con tracce di solfuri entro il Calcare Cavernoso;
- masse « calaminari » (ossidati di Zn-Pb, in prevalenza smithsonite, con subordinati solfuri di Cu-Fe-Zn-Pb-Ag) entro il Calcare Cavernoso (mineralizzazioni denominate « Niccioleta C »);
- corpi a pirite massiva con subordinati ossidi di Fe e solfuri misti, posti al contatto tra il Calcare Cavernoso e la sottostante formazione quarziticofilladica delle Filladi di Boccheggiano (« Niccioleta B »);
- corpi a pirite massiva, con subordinate pirrotina, magnetite e solfuri misti, associati a lenti solfato-carbonatiche intercalate nelle Filladi di Boccheggiano, e localmente a masse di silicati di skarn (« Niccioleta A »).

Il compendio dei dati geologici, mineralogici e geochimici raccolti negli ultimi anni permette di formulare il seguente modello metallogenico per le mineralizzazioni di Niccioleta:

- formazione, contemporanea alla sedimentazione delle Filladi di Boccheggiano (Paleozoico-Trias?), di mineralizzazioni massive piritose, rappresentate essenzialmente dai corpi massivi « tipo Niccioleta A »;
- metamorfismo termico e dinamico durante l'orogenesi appenninica, con ricristallizzazione e deformazione delle mineralizzazioni massive;
- metasomatismo, idrotermalizzazione e rimobilizzazione tardo-appenninica, con formazione degli skarn e di associazioni di vena e geode a Niccioleta A, nonché messa in posto delle concentrazioni a solfuri tipo Niccioleta C e, almeno in parte, delle mineralizzazioni a pirite tipo Niccioleta B;
- alterazione esogena delle masse a solfuri di Niccioleta C e formazione, sempre in ambiente esogeno, delle mineralizzazioni limonitiche.

Parole chiave: Niccioleta, pirite, Pb-Zn(Ag) mineralizzazioni, minerogenesi, solfuri massivi.

PYRITE, Fe-OXIDE AND Pb-Zn(Ag) DEPOSITS IN THE AREA OF NICCIOLETA (GROSSETO)

ABSTRACT. — Niccioleta is one of the most important centers in the southern Tuscany, Italy, pyrite-polymetallic mining district. Four types of ore occurrences are known in the area:

- 1 - Fe-hydroxyde mineralizations: limonitic lenses, columns and veins, occasionally enclosing sulfides, within Upper Triassic evaporitic dolostones (Calcare Cavernoso Formation);
- 2 - « calaminar masses » of more or less weathered Cu-Fe-Zn-Pb(Ag) sulfides, also hosted within the Calcare Cavernoso; the main supergene mineral is smithsonite. These mineralizations are indicated as « Niccioleta C »;
- 3 - massive pyritic bodies localized, in partly discordant attitude, at the contact between the Calcare Cavernoso and the underlying quartzitic-phyllitic Filladi di Boccheggiano Formation (Paleozoic-Triassic?) - Niccioleta B;
- 4 - massive, mostly conformable pyritic bodies within the Filladi di Boccheggiano, in typical association with sulfate-carbonate lenses, and, in the deepest levels, with calc-silicate masses - Niccioleta A.

The first two types of ores had been mined till the beginning of this century; the exploitation of pyrite started in 1927 at Niccioleta B, and today only the Niccioleta A ore bodies are mined. Total pyrite production adds up to 20 million tons, with about ten million tons of proven reserves. Base and precious metal grades in pyritic bodies are always uneconomic.

Owing to the partial accessibility of mining works, the Niccioleta A ores are the best known. The host Filladi di Boccheggiano formation is a dominantly silicoclastic sequence deposited in a shallow intracratonic basin where concurrent evaporitic episodes and subordinate within-plate basaltic volcanism took place. The sequence was metamorphosed in the greenschist facies ($P=2-3$ kb, $T=400^{\circ}-500^{\circ}$ C) during the Apenninic orogeny (Tertiary). Fluid inclusion data indicate low X_{CO_2} and moderate salinities in the metamorphic fluids.

Magmatites of the Apenninic orogeny are known some kilometers from Niccioleta, and late-apenninic high thermal flow and hydrothermal circulation are demonstrated by the widespread occurrence of calc-silicate masses. These are represented both by typical coarse-grained, fracture-controlled infiltration skarns and by fine-grained « skarnoids ». Both types of calc-silicate masses have the same mineralogy, mainly represented by andraditic garnet, salitic pyroxene and epidote. The pyroxene, and to a much lesser extent the garnet, were altered by later fluids to hydrous silicates, calcite, quartz, Fe-oxides and sulfides. The skarn formation and evolution took place at low pressures, low X_{CO_2} in the fluids, and temperatures decreasing from 400°-450° C to 220° C.

The pyritic bodies form two more or less continuous horizons, extending from N to S for as much as 2500 m, which in the northern end have been partly disrupted by NW faults. Thin concordant sulfide layers are diffuse in the phyllitic bedrocks. Pyrite is by far the dominant mineral in the ore bodies, with local concentrations of pyrrhotite, minor magnetite and traces of hematite, chalcopyrite and sphalerite. Both pyrite and magnetite occur as fractured porphyroblasts; structural etching of pyrite reveals a multistage growth from a low-crystallinity core. A later generation of pyrite is not fractured, and it is also depleted in Co with respect to the earlier generation. Isotopic composition of pyrite is remarkably homogeneous (average $\delta^{34}S = 9.7 \pm 1.3$ per mil), and suggests that marine sulfate was the ultimate major source of ore sulfur.

Polymetallic (Cu-Fe-Zn-Pb-Ag-As-Sb) sulfides occur in veins and vugs, later and discordant to the massive pyritic bodies. Fluid inclusion and isotopic temperatures for this polymetallic association are in the order of 200°-300° C. Similar temperatures were recorded for a limited number of samples from Niccioleta B and C.

The characteristics of the Niccioleta A ores allow to propose for them a pre-metamorphic, possibly sedimentary-exhalative genesis, superimposed on which are the effects of the Apenninic metamorphism and hydrothermalism. Accordingly, the metallogenic evolution at Niccioleta is depicted as follows:

- sedimentary-exhalative, Paleozoic-Triassic (?) formation of massive pyritic bodies (Niccioleta A, and partly B?);
- Apenninic metamorphic recrystallization and deformation;
- late Apenninic partial remobilization, possibly with introduction of additional metals, and formation of the vein association at Niccioleta A, of the mineralizations at Niccioleta C, and of most, if not all, of those at Niccioleta B;
- exogenous alteration of Niccioleta C-type ores, producing the « calaminar masses » and possibly the Fe-hydroxide concentrations.

Key words: Niccioleta, pyrite, Fe-oxide, Pb-Zn(Ag) mineralization, ore genesis, massive sulphides.

Introduzione

Nella zona di Niccioleta-Val d'Aspra, situata circa 6 Km a NE di Massa Marittima (Grosseto) sono state coltivate mineralizzazioni a pirite, a Pb-Zn(Ag) e ad ossidi e idrossidi di Fe.

Le mineralizzazioni polimetalliche e quelle a ferro sono state oggetto di attività estrattiva, sia pure con alterne vicende, dal periodo etrusco fino alla prima metà di questo secolo (CIPRIANI & TANELLI, 1983).

Attualmente, le attività estrattive interessano esclusivamente le mineralizzazioni a pirite. La pirite viene utilizzata per la produzione sia di acido solforico che di pellets di ferro, in un processo industriale che vede altresì il recupero a scopi energetici del calore prodotto.

Dal 1927, anno in cui è iniziata la coltivazione della pirite a Niccioleta, ad oggi sono state estratte circa 20 milioni di tonnellate di minerale. La produzione attuale si aggira intorno alle 500.000 ton/anno di macinato non arricchito, con tenori medi intorno a: Fe 37 %, S 38 %, Zn 0,035 %, Pb 0,011 %, Cu 0,005 %; Ag 0,001 %. Le riserve accertate sono indicate nell'ordine della decina di milioni di tonnellate. Queste cifre pongono il giacimento di Niccioleta in posizione ragguardevole tra i depositi a pirite massiva del mondo.

I primi studi giacimentologici di un certo rilievo sulle mineralizzazioni della zona di Niccioleta-Val d'Aspra sono quelli di LOTTI (1893, 1910) e di STELLA (1921), limitatamente alle mineralizzazioni polimetalliche e a quelle ferrifere. Una prima descrizione delle caratteristiche giaciturali e morfologiche dei corpi a pirite è fornita da DE WIJCKERS-LOOTH (1934) e successivamente da QUATTROCIOCCI (1951) e ARISI ROTA & VIGHI (1971). Negli ultimi dieci anni poi, sono state acquisite, in particolare per le mineralizzazioni a pirite, nuove informazioni giaciturali, mineralogiche e geochimiche (ARNOLD, 1973; NATALE, 1974; TANELLI, 1977; LATTANZI & TANELLI, 1978, 1980; BRALIA et al., 1979; GREGORIO et al., 1980; INNOCENTI et al., 1984), comprensive di dati sugli isotopi dell'ossigeno, dello zolfo e del carbonio (CORTECCI et al., 1980, 1983, 1984a, 1984b) e sulle inclusioni fluide (BELKIN et al., 1983; DECHOMETS, 1983b).

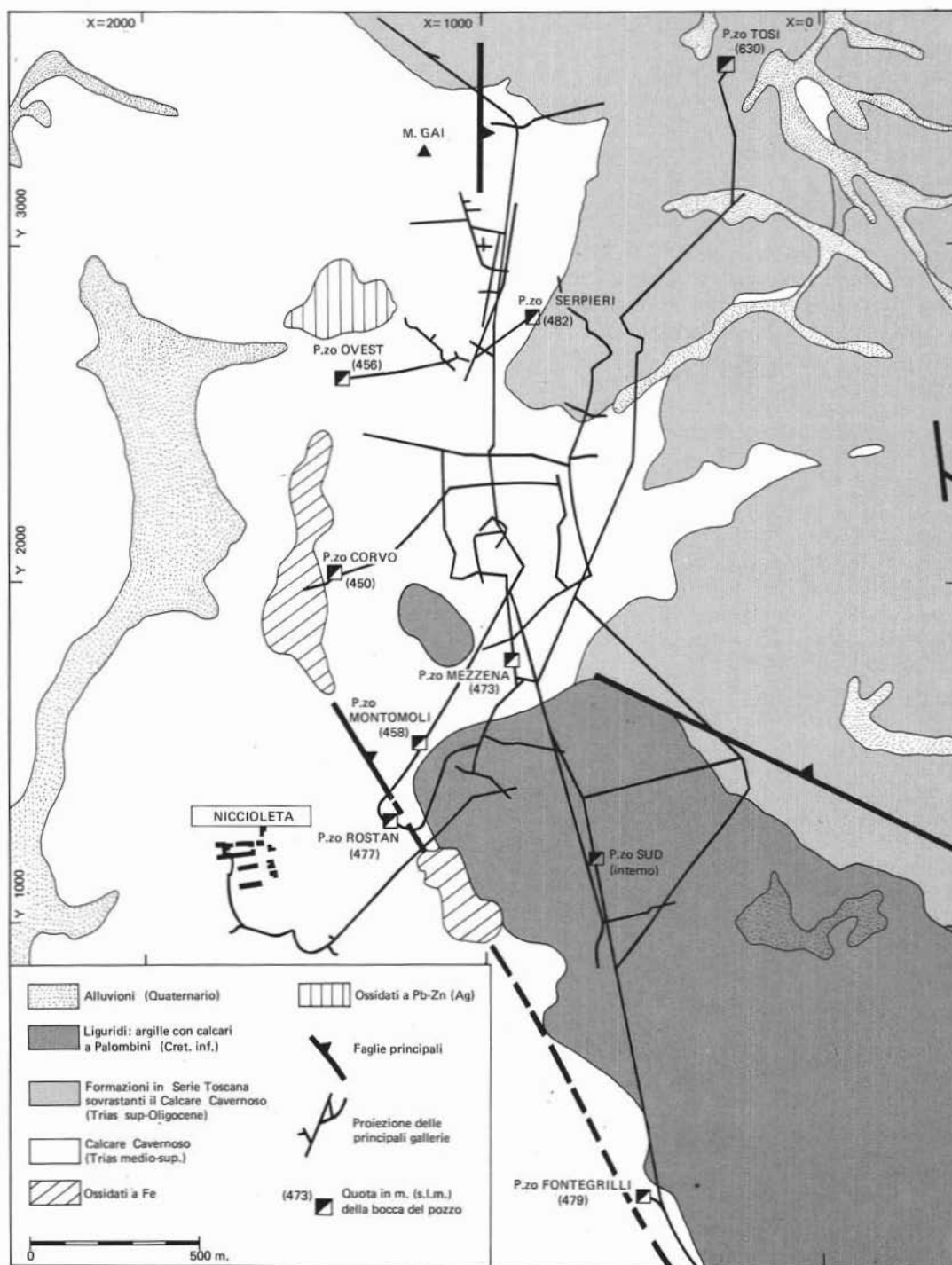


Fig. 1. — Carta geologica schematica della zona di Niccioleta. Nella figura è riportato in proiezione l'andamento delle principali gallerie e la posizione delle coordinate di riferimento della miniera. — Geological sketch map of the area of Niccioleta, with projection of the main underground works.

Le prime ipotesi sulla genesi dei giacimenti a pirite e polimetallici di Niccioleta li indicavano come epigenetici, formati durante l'evento appenninico in affiliazione più o meno diretta con il plutonismo granitoide pliocenico (cfr. LOTTI, 1910; ARISI ROTA & VIGHI, 1971). Successivamente sono state formulate nuove ipotesi che interpretano le mineralizzazioni a pirite come originali accumuli sedimentari o vulcano-sedimentari, sottoposti successivamente a metamorfismo e rimobilizzazione durante l'evento appenninico (BODECHTEL, 1965; ZUFFARDI, 1974; JENKS, 1975; TANELLI 1977; LATTANZI & TANELLI, 1981; TANELLI & LATTANZI, 1983; TANELLI, 1983). Recentemente, peraltro, sono state riproposte ipotesi sulla formazione epigenetica in età appenninica delle mineralizzazioni di Niccioleta (cfr. discussione in CORTECCI et al., 1983; MARINELLI, 1983).

In questo lavoro sono riportate le informazioni giaciture e mineralogiche acquisite dagli scriventi sui corpi minerali di Niccioleta che sono stati oggetto di coltivazione negli ultimi otto anni, nonché le informazioni ricavabili dalla letteratura, dai vecchi piani di miniera e dai campioni delle discariche o conservati dalle Società Solmine e Rimin sulle altre mineralizzazioni già coltivate a Niccioleta e non più accessibili in tempi recenti. L'insieme di queste informazioni, integrate da dati geochimici, isotopici e sulle inclusioni fluide, sono quindi discusse al fine di proporre un modello genetico delle mineralizzazioni.

Assetto geologico

Nella zona di Niccioleta-Val d'Aspra (fig. 1), al di sopra di un complesso metamorfico, non affiorante, si hanno i livelli solfato-carbonatici del Trias medio-superiore del Calcare Cavernoso (COSTANTINI et al., 1983), quindi gli affioramenti, più o meno discontinui, delle altre formazioni dell'Unità Toscana, fino al Macigno oligocenico. Tettonicamente sovrapposti alle formazioni dell'Unità Toscana si hanno i sedimenti alloctoni delle Unità Liguri, quasi esclusivamente rappresentati dalle Argille con calcari a palombini dell'Unità ofiolitica superiore cretacea, e quindi i depositi Miocenici-Quaternari del Neautoctono (GIANNINI et al., 1971; GISTRI, 1983). Il

Complesso metamorfico è stato esplorato a Niccioleta con i lavori minerari per una potenza di circa 350 m, dal contatto di tetto con il Calcare Cavernoso fino ad una quota attorno a 50 m s.l.m., e da alcuni sondaggi fino a circa -550 m s.l.m.

Le rocce del Complesso Metamorfico formano un alto strutturale allungato in direzione NNO-SSE, il cui piano di contatto con il sovrastante Calcare Cavernoso (fig. 2) è complessivamente concordante con la scistosità principale. Il fianco nord-orientale è particolarmente dislocato da due sistemi principali di faglie a gradinata immergenti verso oriente e con direzioni N-S e NO-SE. Un terzo sistema di faglie, a direzione appenninica, è altresì presente in particolare nelle zone più meridionali della miniera. La porzione sommitale del Complesso metamorfico è costituita da alternanze millimetriche di livelli a quarzo ($\pm$ albite) e mica bianca ($\pm$ clorite), intercalati ai quali si trovano lenti, banchi e livelli di anidrite con subordinata dolomite, ai quali sono tipicamente associati i corpi a pirite massiva. Estesi fenomeni di alterazione idrotermale caratterizzano sia gli scisti quarzoso-micacei (epidotizzazione e cloritizzazione) sia i livelli solfato-carbonatici (skarn a pirosseno, granato e epidoto). In prossimità dei livelli anidritici, gli scisti divengono marcatamente più albitici e cloritici, e inoltre presentano sottili intercalazioni di un'associazione a plagioclasti, clorite, calcite, quarzo, ilmenite, leucoxeno, titanite e apatite interpretata da GIANELLI & PUXEDDU (1978, 1979) come il prodotto del metamorfismo su originari livelli di vulcaniti basiche, con caratteri petrochimici di basalti intraplacca (PUXEDDU et al., 1984). In questa porzione del complesso metamorfico sono infine presenti intercalazioni di scisti grafitosi e calcareo-micacei. Nelle zone più basse della miniera, infine, si trovano potenti banchi di un'associazione a grana fine di silicati di Ca-Mg-Al indicati come « skarnoidi » e nelle porzioni più profonde dei sondaggi ARISI ROTA & VIGHI (1971) e GIANELLI & PUXEDDU (1978) riportano la presenza di micascisti, quarziti e cornubianiti anfibolitico-biotitiche e pirosseniche.

I terreni del Complesso Metamorfico, già indicati come « Piastra » e attribuiti al Permico nella vecchia letteratura geologica toscana (cfr. LOTTI, 1910), furono inseriti da

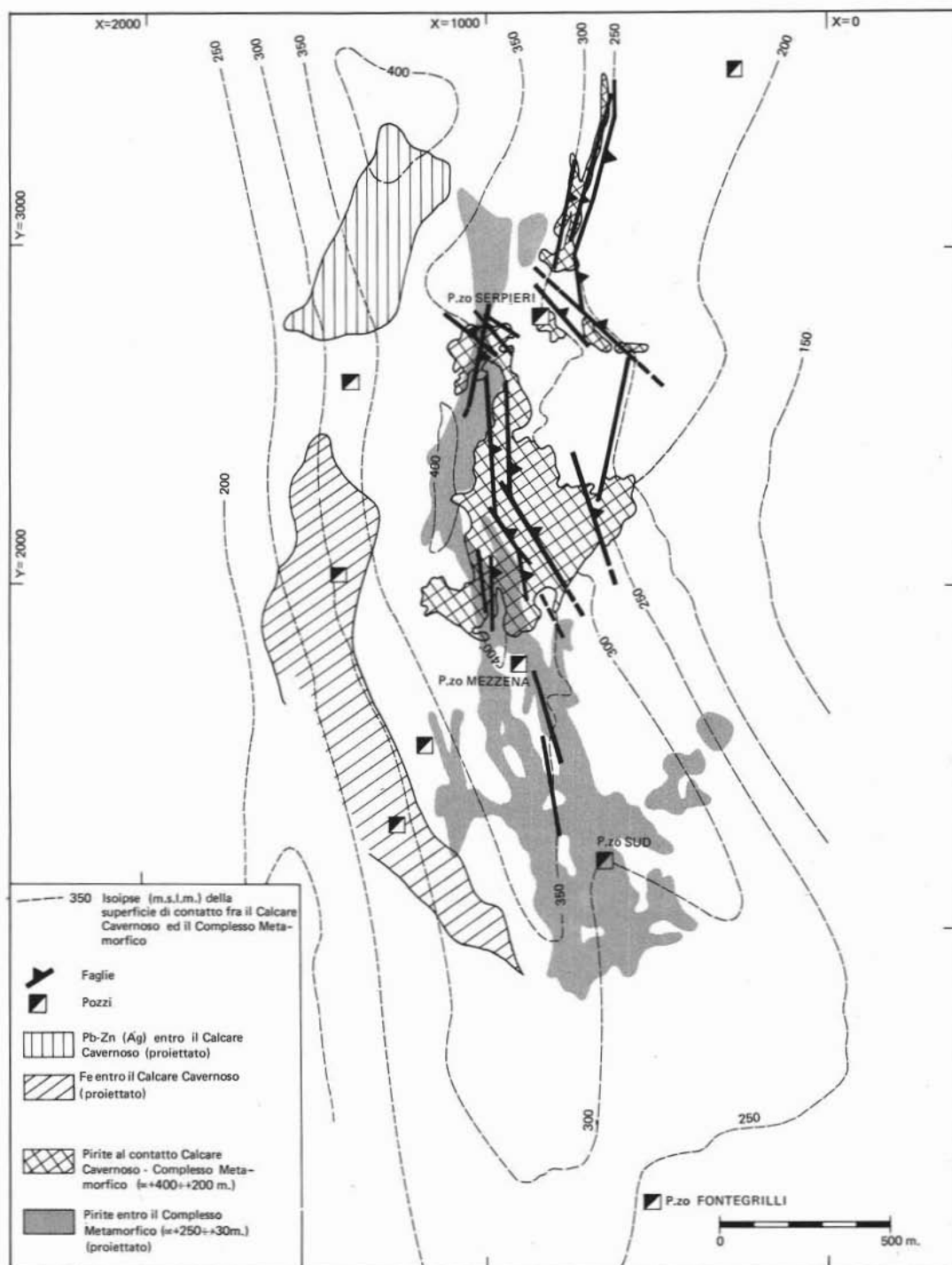


Fig. 2. — Isoipse del piano di contatto Complesso Metamorfico-Calcare Cavernoso e giacitura delle mineralizzazioni a pirite, ad ossidi di Fe ed a Pb-Zn(Ag) della zona di Niccioleta-Val d'Aspra. Questa figura, così come le fig. 5 e 6, sono basate sui piani di miniera e sulle documentazioni conservate negli archivi della Società Solmine e Rimini. — Contours of the contact surface between the metamorphic basement and the Calcare Cavernoso, and localization of the pyrite, iron oxide and Pb-Zn(Ag) pre bodies.

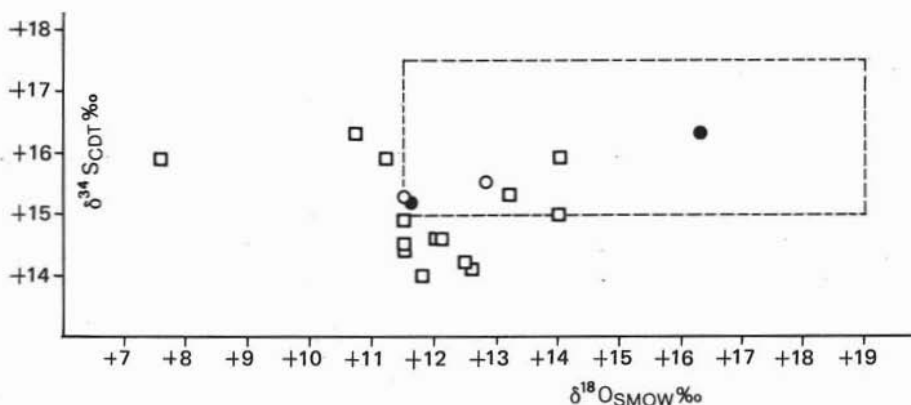


Fig. 3. — Diagramma $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{34}\text{S}$ rappresentativo della composizione isotopica dell'anidride delle lenti solfato-carbonatiche associate alle Filladi di Boccheggiano presenti a Niccioletta A e nel sondaggio S. 35 nella zona di Serrabottini (Massa M.), nonché dell'anidride del «Calcare Cavernoso» dello stesso sondaggio S. 35. Il rettangolo delimita l'intervallo composizionale dei solfati della «Formazione di Burano» (cfr. CORTECCI et al. 1984 a). — □ = Niccioletta; ● = S. 35 Serrabottini (Filladi di Boccheggiano); ○ = S. 35 Serrabottini (Calcare Cavernoso). — S- and O-isotopic compositions of the anhydrite from the sulfate-carbonate lenses within the Filladi Boccheggiano Formation at Niccioletta A and in drilling S. 35 at Serrabottini, and of anhydrite from the Calcare Cavernoso in the same S. 35 drilling. The dashed box encompasses the isotopic compositions of sulfates from the Burano Formation.

SIGNORINI (1966) tra quelli rappresentativi della Formazione filladica di Boccheggiano, considerata triassica e in continuità stratigrafica senza hiatus con i sovrastanti Calcare cavernosi (TREVISAN, 1955; VIGHI, 1966). Successivamente, all'interno della Formazione filladica di Boccheggiano sono stati distinti diverse formazioni e gruppi di formazioni, complessivamente attribuite al Paleozoico e al Permo-Trias. La natura del contatto con il Calcare Cavernoso sovrastante è stata interpretata sia come tettonica che come stratigrafica con hiatus (COCOZZA et al., 1978; BAGNOLI et al., 1980).

Attualmente, con la dizione «Formazione filladica di Boccheggiano» o «Filladi di Boccheggiano» si intende la porzione sommitale del Basamento Toscano presente, in affioramento o in sottosuolo, nella zona mineraria di Massa Marittima, e caratterizzata in particolare dalla presenza di lenti solfato-carbonatiche con associate mineralizzazioni a pirite massiva. Recentemente, sono stati acquisiti per questi livelli solfato-carbonatici dati inerenti la composizione isotopica dello zolfo, del carbonio e dell'ossigeno, che appaiono (secondo CORTECCI et al., 1983, 1984 a, b; fig. 3, 4) compatibili con un'età triassica della formazione.

Le caratteristiche chimico-petrografiche degli scisti e delle anidriti delle Filladi di Boccheggiano, presenti nelle località tipo, e quelle degli altri terreni presenti nel Complesso

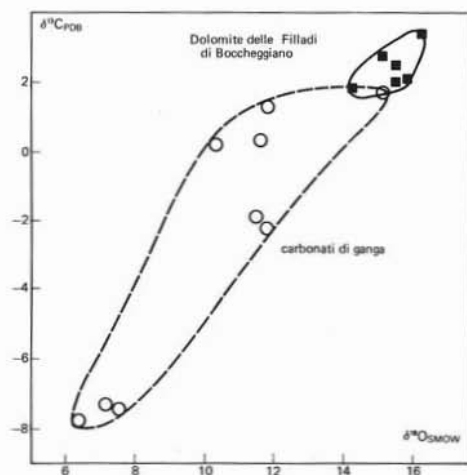


Fig. 4. — Diagramma $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ che riporta la composizione isotopica della dolomite dei livelli solfato-carbonatici delle Filladi di Boccheggiano e dei carbonati idrotermali associati alle mineralizzazioni (da CORTECCI et al., 1984 b). — C- and O-isotopic compositions of dolomite from the sulfate-carbonate lenses within the Filladi di Boccheggiano, and of hydrothermal carbonates associated with the mineralizations.

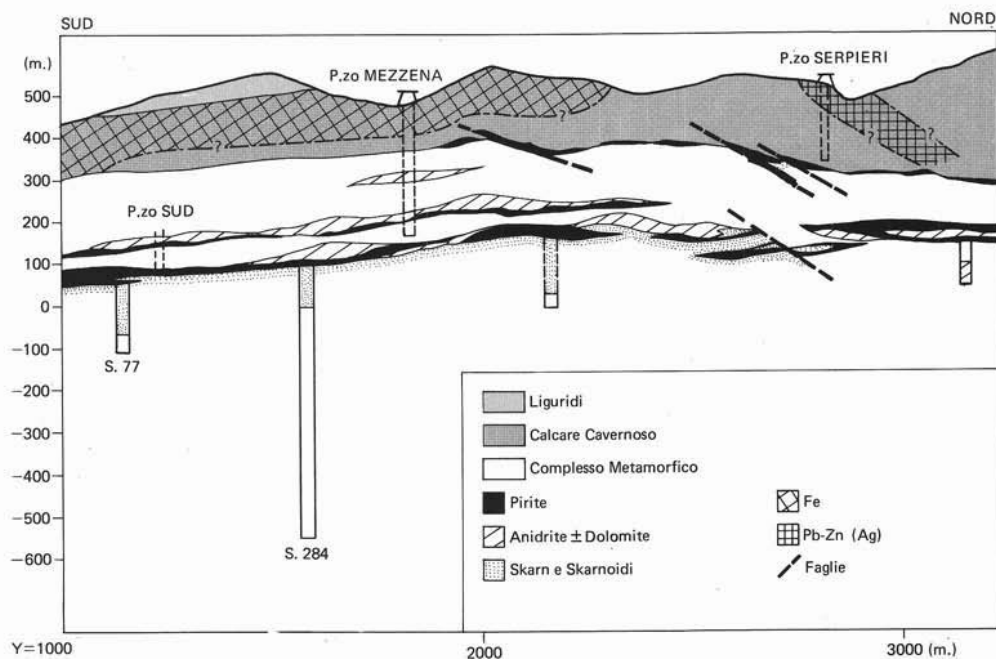


Fig. 5. -- Sezione longitudinale N-S della zona di Niccioleta nel piano attorno ad $X = 800$ in cui sono schematicamente proiettate le giaciture delle mineralizzazioni a pirite, ossidi di Fe e Pb-Zn(Ag). — Schematic projection of pyrite, Fe oxide and Pb-Zn(Ag) ore bodies onto a N-S section at coordinate $X = 800$.

metamorfico di Niccioleta, sono state descritte da FRANCESCHELLI (1980) e DECHOMETS (1983 a). Secondo questi autori, le Filladi di Boccheggiano rappresentano il prodotto di un metamorfismo appenninico bifasico, o di un polimetamorfismo (pre-appenninico e appenninico), su di una sequenza argilloso-arenacea depositata in un bacino chiuso e poco profondo, marcato da episodi evaporitici. Il grado di metamorfismo connesso con il secondo episodio deformativo, inquadrabile nella subfacies a clorite della facies degli scisti verdi, è limitato, sulla base di considerazioni petrologiche, ad una pressione di 2-3 Kb e una temperatura di 400°-500° C. Le temperature di omogeneizzazione di inclusioni fluide in quarzo, anidrite e dolomite in queste rocce oscillano tra 265° e 495° C, con salinità compresa tra 5 e 12 % peso NaCl equivalente (DECHOMETS, 1983 b).

Mineralizzazioni

Nella zona di Niccioleta-Val d'Aspra sono

presenti i seguenti tipi di mineralizzazioni (figg. 2, 5, 6):

- 1) ossidi e idrossidi di Fe nel Calcare Cavernoso;
- 2) masse « calaminari » (ossidati di Zn e Pb) con solfuri di Zn-Pb(Cu,Ag) entro il Calcare Cavernoso (Niccioleta C secondo la terminologia introdotta da GREGORIO et al., 1980);
- 3) mineralizzazioni a pirite poste al contatto Calcare Cavernoso-Filladi di Boccheggiano (Niccioleta B);
- 4) mineralizzazioni a pirite associate alle lenti solfato-carbonatiche delle Filladi di Boccheggiano (Niccioleta A).

Ossidi e idrossidi di ferro

Queste mineralizzazioni si sviluppano per circa 1,5 Km, con andamento NNO-SSE e inclinazione generale verso NNE, lungo il contatto tettonico fra il Calcare Cavernoso e le Unità Liguri (zona meridionale) ed entro il Calcare Cavernoso (zona settentrionale).

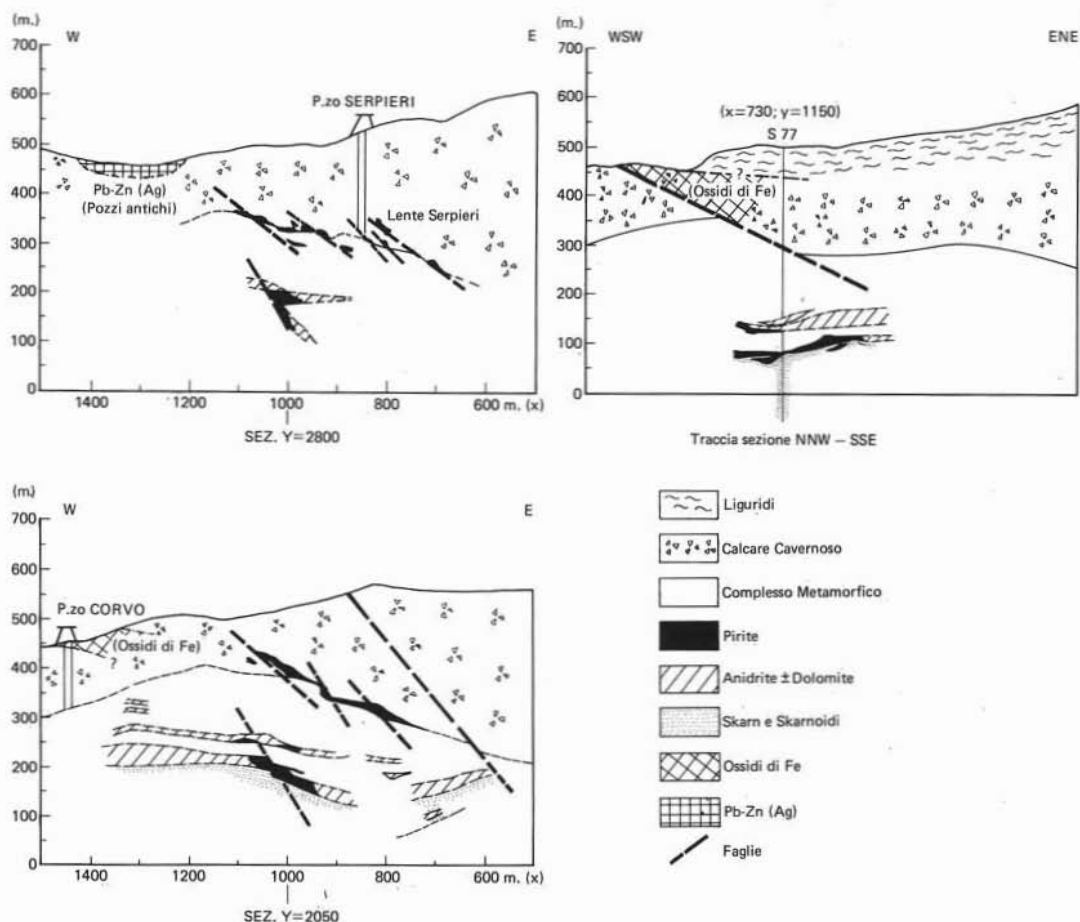


Fig. 6. — Sezioni trasversali della zona mineraria di Niccioleta. — Cross-sections through the mining zone of Niccioleta.

Secondo LOTTI (1910) e STELLA (1921), i corpi minerali erano rappresentati da masse lentiformi, colonnari e filoniane di limonite compatta, terrosa e concrezionare, che sporadicamente racchiudevano vene e noduli di galena, pirite e calcopirite. Esse si sviluppavano sulla verticale del fianco sud-occidentale dell'alto strutturale di Niccioleta, e apparentemente non sono in connessione diretta con nessuna delle mineralizzazioni a pirite del sottosuolo. Modeste concentrazioni a solfuri vennero altresì ritrovate in filoncelli a ganga quarzosa che tagliavano le rocce incassanti a letto e a tetto delle masse ferrefere.

Masses « calaminari » con solfuri di Pb-Zn (Cu, Ag) - Niccioleta C

Lungo la prosecuzione verso Nord degli

affioramenti ferreferi, nella zona del torrente Stregaio, vennero coltivate, a cavallo tra il secolo passato e l'attuale, riprendendo vecchi lavori etruschi e medioevali, delle masse « calaminari » con associati solfuri polimetallici. In accordo con LOTTI (1893, 1910) e sulla base di vecchi piani e descrizioni di miniera, i lavori interessavano masse mineralizzate completamente imballate entro il Calcare Cavernoso, in corrispondenza di zone tettonizzate. Le informazioni bibliografiche e l'esame di campioni di discarica (GREGORIO et al., 1980) indicano che le mineralizzazioni erano costituite essenzialmente da smithsonite e altri minerali di alterazione, con locali concentrazioni di galena, sfalerite, calcopirite e tetraedrite, in ganga prevalentemente quarzosa. Come riportato in tabella 1,

TABELLA 1

Dati termometrici sulle mineralizzazioni di Niccioleta — Thermometric data on the mineralizations of Niccioleta

NICCIOLETA A

Skarn e skarnoidi

T = 220°-395°C

Temperature di omogeneizzazione (Th) di inclusioni fluide in granato, pirosseno, epidoto, quarzo, calcite e adularia.
Salinità dei fluidi = 3-13% peso NaCl equivalenti (BELKIN et al., 1983; DECHOMETS, 1983b).

T ≤ 450°C, P ~ 500 bar Equilibri di fase (TANELLI, 1977).

Mineralizzazioni massive a solfuri e ossidi di Fe

T = 265°-400°C

Th di inclusioni in calcite di ganga.
Salinità = 5,5-7,5% peso NaCl equiv. (DECHOMETS, 1983b).

Associazioni di vena e geode

T = 170°-370°C

Th di inclusioni in calcite, celestina, quarzo e sfalerite.
Salinità = 1-9% peso NaCl equivalenti (BELKIN et al., 1983; DECHOMETS, 1983b; CORTECCI et al., 1984b).

T = 150°-250°C

Temperature isotopiche per le coppie sfalerite-galena, pirite-galena e pirite-celestina (CORTECCI et al., 1980, 1983).

NICCIOLETA B

T = 250°-265°C

Th di inclusioni in sfalerite.
Salinità = 4,5-6% peso NaCl equiv. (BELKIN et al., 1983).

NICCIOLETA C

T = 200°-305°C

Th di inclusioni in quarzo e sfalerite.
Salinità = 0,5-6% peso NaCl equiv. (BELKIN et al., 1983).

T = 210°-30°C

Temperatura isotopica per una coppia sfalerite-galena (CORTECCI et al., 1983).

studi isotopici e sulle inclusioni fluide suggeriscono temperature di formazione dei solfuri e del quarzo comprese tra 210° e 305° C.

Mineralizzazioni a pirite poste al contatto tra il Calcare Cavernoso e le Filladi di Boccheggiano - Niccioleta B

In queste mineralizzazioni, oggi esaurite, iniziarono nel 1927 i lavori di sfruttamento della pirite a Niccioleta. Esse sono ascrivibili al tipo II di giacimenti a pirite della Toscana meridionale (giacimenti al contatto tra terreni quarzoso-filladici e orizzonti carbonatici-triassici) secondo lo schema proposto da TANELLI & LATTANZI (1983). In base alle descrizioni di QUATTROCIOCCI (1951) e ARISI ROTA & VIGHI (1971), i corpi minerali si sviluppavano prevalentemente nel fian-

co orientale dell'alto di Niccioleta a nord di Pozzo Mezzena (fig. 2), avevano una potenza media intorno a 2-3 m ed una giacitura strettamente controllata dai sistemi di faglie ad andamento meridiano. I corpi minerali erano costituiti da pirite massiva, a luoghi granulare e friabile, in ganga carbonatica e silicatica. Localmente si trovavano modeste concentrazioni di ematite e magnetite e, in associazione di vena entro la pirite massiva, sfalerite, galena, calcopirite, pirite, arsenopirite e tetraedrite, nonché alcuni solfosali di Pb-Cu (INNOCENTI et al., 1984), in ganga prevalentemente quarzosa. Concentrazioni di pirrotina furono inoltre segnalate nelle zone più settentrionali delle mineralizzazioni. Le determinazioni termometriche (inclusioni fluide) eseguite su alcuni granuli di sfalerite provenienti da queste mineralizzazioni suggeriscono temperature di formazione intorno a 250° C (tab. 1).

Mineralizzazioni a pirite associate alle lenti solfato-carbonatiche entro le Filladi di Boccheggiano - Niccioleta A

Sono questi i corpi minerali attualmente coltivati a Niccioleta. Essi costituiscono il miglior esempio di giacimenti a pirite del tipo I nella definizione di TANELLI & LATTANZI (1983). Le mineralizzazioni sono in stretta associazione con due orizzonti ad anidrite con subordinata dolomite, denominati in miniera prima lente (superiore) e seconda lente (inferiore), che con andamento subparallelo e potenze variabili da pochi centimetri ad alcune decine di metri, si sviluppano nelle Filladi di Boccheggiano ad una profondità compresa tra circa 150 e 300 m dal sovrastante contatto con il Calcare Cavernoso. I corpi minerali sono preferenzialmente localizzati, in forma di ammassi e lenti, a letto degli orizzonti solfato-carbonatici, pur non mancando, in particolare nella seconda lente, espandimenti più o meno continui fino a raggiungere il tetto.

Nel primo orizzonte, i corpi minerali si sviluppavano con continuità secondo dei « canali » subparalleli aventi direzione NNO-SSE presenti in un'area di circa 1400 × 500 m (fig. 2), con una potenza media di 6-7 metri, per ispessirsi a luoghi fino a 20-25 m e ridursi in altri a pochi centimetri.

Il secondo orizzonte, dove sono concen-

TABELLA 2

Mineralogia principale di Niccioleto A — Mineral association of Niccioleto A

Skarn e skarnoidi

Granato - in prevalenza andradite zonata ($Ad_{100}/An_{75}Cr_{25}$)
 Pirosseno - in prevalenza termini salitici ($CaFe_{0,49-0,57}Mg_{0,41-0,45}$
 $Mn_{0,01-0,02}Al_{0,01}Si_2O_6$)

epidoto

(quarzo, anfibolo, clorite, ilvaite, calcite, anidrite)
 (pirite, magnetite, ematite, calcopirite, pirrotina, sfalerite)

Mineralizzazioni massive

pirite
 magnetite (lamellare e automorfa)
 (ematite, pirrotina - in prevalenza monoclini, calcopirite, sfalerite)
 quarzo, clorite, mica bianca, siderite, calcite, solfati di Ca
 (ankerite, silicati di Ca-Fe-Mg-Al, dolomite)

Mineralizzazioni di vena

pirite, sfalerite, calcopirite, galena
 (magnetite, ematite, pirrotina - in prevalenza monoclini, arsenopirite,
 stibina, tetraedrite, tennantite, illingite, bourmonite, "berthierite"
 - LATTANZI & TANELLI, 1980 -), solfati di Pb-Sb - INNOCENTI et al.,
 1984 -), marcassite, bornite, lussonite, covellina
 quarzo, calcite, solfati di Ca (dolomite, ankerite)

Minerali di geode

gesso, celestina, ottunnite, calcite, quarzo, solfo, pirite, sfalerite,
 galena, marcassite.

Nota — I minerali sono stati individuati mediante indagini ottiche in luce riflessa e trasmessa, integrate, ove necessario, da diffrattometria RX su polveri (diffrattometro Philips PW 1050/25) ed analisi spettrochimiche mediante SEM/EDS (JSM-U3/ORTEC 6280; Cambridge Stereoscan/Link 860). Le composizioni del granato e del pirosseno sono state determinate con la microsonda ARL-SEM-Q del C.N.R. in funzione presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Modena.

trati gli attuali lavori minerari, è stato esplorato per circa 2500 m in senso nord-sud, e in senso est-ovest per ampiezze variabili tra 100 e 1000 m. Nella zona a sud del parametro (coordinate) $y = 2200$, l'orizzonte solfato-carbonatico e le masse di pirite ad esso associate poggiano su di un letto di silicati di Ca-Fe-Mg-Al a grana fine (« skarnoidi ») che presentano modeste mineralizzazioni subeconomiche a ossidi e solfuri di Fe e calcopirite. Alcuni sondaggi (n. 77, n. 284) hanno attraversato queste masse skarnoidi per uno spessore fino a 150 m. Masse skarnoidi sono altresì presenti, anche se in una situazione giacitura sensibilmente più complessa rispetto alla zona sud, tra i parametri $y = 2200$ e $y = 2500$. A N di quest'ultimo parametro, a letto delle mineralizzazioni si trovano litotipi filladici. È probabile che nelle zone settentrionali della miniera abbia agito un sistema di faglie distensive che hanno abbassato gli orizzonti mineralizzati di una cinquantina di metri (fig. 5, 6).

In stretta associazione spaziale con le masse solfato-carbonatiche, e talora con quelle

a pirite, si osservano, in particolare nella zona nord del secondo orizzonte, mineralizzazioni massive a grana grossa di silicati di skarn. Queste mineralizzazioni, strettamente legate a zone di frattura, sono in genere chiaramente distinguibili, sia per la tessitura che per la giacitura, dagli skarnoidi che compaiono a letto delle mineralizzazioni. Skarn e skarnoidi presentano peraltro una composizione mineralogica principale alquanto simile, costituita in prevalenza da pirosseno, granato ed epidoto (tab. 2). Gli skarn in particolare sono formati in netta prevalenza di pirosseno salitico (circa hedenbergite₅₀-diopside₅₀) e da granato andraditico zonato (andradite₁₀₀/andradite₇₅-grossularia₂₅), che a luoghi possono formare cospicue masse quasi monomineraliche. Dati di diffrazione RX e di spettroscopia IR indicano la presenza nel granato di una componente di idroandradite dell'ordine di poche moli %. Nelle zone più prossime ai livelli filladici compare l'epidoto, la cui presenza di regola inibisce quella del granato. Deboli mineralizzazioni a prevalente pirite, con tracce di pirrotina, calcopirite e sfalerite sono associate alla massa degli skarn.

Il pirosseno e, in assai minor misura, il granato, manifestano una marcata alterazione idrotermale, con fenomeni di idratazione e/o carbonatazione, ossidazione, sulfurazione, con formazione di anfibolo, clorite, quarzo, calcite, ossidi di ferro, pirite e poca ilvaite. In particolare, sono state riconosciute a scala macroscopica associazioni mineralogiche interpretabili come il prodotto della evoluzione dell'ambiente secondo le seguenti reazioni:

- 1) $9\text{hedenbergite (nel pirosseno)} + 2\text{O}_2 = 3\text{andradite} + \text{magnetite} + 9\text{quarzo}$;
- 2) $6\text{hedenbergite} + 6\text{CO}_2 + \text{O}_2 = 6\text{calcite} + 2\text{magnetite} + 6\text{quarzo}$;
- 3) $3\text{hedenbergite} + \text{S}_2 = \text{andradite} + \text{pirite} + 3\text{quarzo}$;
- 4) $\text{andradite} + 3\text{CO}_2 = \text{ematite} + 3\text{calcite} + 3\text{quarzo}$.

Altre reazioni, quali la trasformazione del pirosseno in anfibolo e/o ilvaite + quarzo, implicano l'allontanamento del calcio in forma di soluto, ad esempio:

- 5) $12\text{hedenbergite} + 16\text{H}^+ + \text{O}_2 = 4\text{ilvaite} + 16\text{quarzo} + 8\text{Ca}^{++} + 6\text{H}_2\text{O}$.

La fig. 7 illustra le possibili condizioni di formazione degli skarn e di evoluzione dell'ambiente durante l'alterazione del pirosseno e del granato secondo le reazioni 1, 2 e 4. Seguendo TANELLI (1977), la pressione è stata fissata a 500 bar, mentre X_{CO_2} è stata posta uguale a 0,01, che rappresenta un possibile valore massimo compatibile con i dati sulle inclusioni fluide di DECHOMETS (1983 b). Per le fonti dei dati termodinamici utilizzati per la costruzione delle curve, si veda EINAUDI (1982). La curva Px-Ad-Mt-Qz è stata calcolata per una composizione del pirosseno = hedenbergite₅₀-diopside₅₀, assumendo comportamento ideale della soluzione solida; la posizione degli equilibri Cc-Qz-Wo e Ad-Cc-Hm-Qz rappresenta un'estrapolazione di dati sperimentali, ed è pertanto da ritenersi approssimativa. I limiti del possibile campo di formazione del pirosseno e del granato sono rappresentati, oltreché dalle relative reazioni di ossidazione e/o carbonatazione (curve Px-Ad-Mt-Qz e Px-Mt-Cc-Qz per il pirosseno; curve Ad-Cc-Mt-Qz e Ad-Cc-Hm-Qz per il granato), dalle curve grafite/CO₂ e Cc-Qz-Wo, data l'assenza negli skarn di Niccioleta di grafite e wollastonite. Tali limiti sono compatibili con i dati microtermometrici sulle inclusioni fluide di DECHOMETS (1983 b).

Notiamo infine che alcune caratteristiche mineralogiche degli skarn di Niccioleta (la composizione salitica del pirosseno e andradite del granato, la presenza dell'associazione andradite + magnetite + quarzo, la sostituzione di pirite anziché di pirrotina sul pirosseno, e l'assenza di biotite retrograda) sono comuni con quelle degli skarn « di tipo ossidato » secondo la nomenclatura proposta da EINAUDI et al. (1981) per gli skarn a tungsteno.

Mentre le caratteristiche tessiturali e giaciture indicano per le masse a skarn, largamente controllate dalla tettonica, un'indubbia origine per metasomatismo d'infiltrazione, per gli skarnoidi, le cui frequenti tessiture a bande mostrano di essere state controllate in prevalenza dalla litologia delle rocce incassanti, è stata proposta un'origine per metamorfismo di originali livelli cloritico-quarzo-carbonatici, con metasomatismo limitato a fenomeni di diffusione (cfr. LATTANZI & TANELLI, 1981).

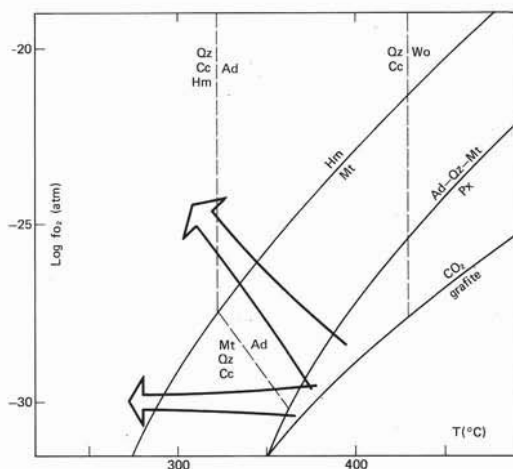


Fig. 7. — Diagramma $\log f_{\text{O}_2}$ -T in cui sono riportati alcuni equilibri mineralogici d'interesse per gli skarn di Niccioleta A, calcolati a $P = 500$ bar, $X_{\text{CO}_2} = 0,01$. Le frecce indicano le possibili evoluzioni di massima del sistema durante l'alterazione del pirosseno e del granato (vedi testo). — Ad = andradite, Cc = calcite, Hm = ematite, Mt = magnetite, Px = pirosseno, Qz = quarzo, Wo = wollastonite. — $\log f_{\text{O}_2}$ -T plot showing mineral equilibria pertaining to Niccioleta skarn. Phase boundaries calculated at $P_{\text{fluid}} = 500$ bars, $X_{\text{CO}_2} = 0.01$. The arrows indicate the possible evolutions of the system during the alteration of pyroxene and garnet.

Le mineralizzazioni oggetto di coltivazione sono costituite da corpi massivi quasi totalmente formati da pirite e, in quantità nettamente subordinata, da pirrotina, magnetite, tracce di ematite, calcopirite e rarissima sfalerite. Localmente la pirrotina può rappresentare concentrazioni rilevanti. Mineralizzazioni polimetalliche a solfuri di Cu-Fe-Pb-Zn (As, Sb, Ag), in quantità ridotte e sempre subeconomiche, si ritrovano in associazione di vena o geode in particolare nelle zone di tetto dei corpi a pirite massiva. Nelle associazioni di geode compaiono inoltre celestina, gesso, zolfo nativo, pirite melnikovitch ed inoltre cotunnite (PbCl_2 ; LATTANZI & TANELLI, 1978). La ganga nei corpi a pirite massiva è rappresentata da solfati (anidrite e gesso), carbonati (calcite, dolomite, ankerite, siderite) e silicati (quarzo, clorite, mica; silicati di Ca-Fe-Mg-Al nelle zone in prossimità degli skarn). Nell'associazione polimetallica prevalgono quarzo e calcite, con talora

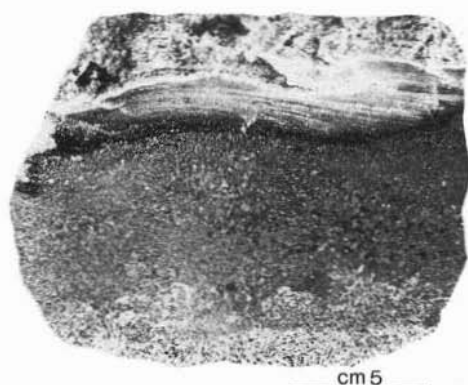


Fig. 8. — Niccioleta A (N-107; liv. 175 zona Nord). Contatto di tetto pirite massiva-anidrite massiva. Si nota una tessitura gradata nella pirite massiva; l'anidrite laminata contiene diffusi cristalliti di pirite. — Roof contact between massive pyrite and massive anhydrite. A graded texture within the massive pyrite is noticed.

clorite e solfati di Ca. Sono infine presenti piccole quantità di minerali supergenici quali marcasite, covellina e bornite (tab. 2).

La tessitura dei corpi a pirite è francamente massiva, con individui euedrali e subeuedrali di dimensioni da millimetriche a centimetriche. Talvolta, una grossolana tessitura gradata è osservabile al contatto di tetto con le lenti solfato-carbonatiche (fig. 8). Rare tessiture a bande comprendono una tipica banda a magnetite presso il contatto pirite massiva-lenti solfato-carbonatiche, e livelletti di solfuri (essenzialmente pirrotina) situati nelle filladi di letto (fig. 9) in giacitura peneconcordante con la scistosità, e spesso con evidenti testimonianze di implicazione in fenomeni di metamorfismo dinamico (fig. 10).

Gli individui di pirite presentano spesso marcati caratteri di porfiroblastesi con successiva fratturazione, contengono inclusi lamellari di ematite più o meno trasformata in magnetite, e mostrano, dopo attacco strutturale, tessiture zonate di crescita con evidenti indizi di ricristallizzazione, dissoluzione e rideposizione (fig. 11). Una seconda generazione di pirite non fratturata, in aggregati granulari a tessitura pavimentosa, è associata tipicamente alla magnetite e alle tracce di calcopirite e sfalerite che si ritrovano nei corpi massivi. Il solfuro di ferro peraltro mostra una marcata continuità paragenetica,



Fig. 9. — Niccioleta, sond. 284 (zona Sud). Porzione di carota di quota —290 s.l.m. Fillade grafittosa mineralizzata a pirrotina, in livelletti concordanti con la scistosità principale, cui talora si associano venette discordanti. — Polished section of a drill core, showing near-concordant layers of pyrrhotite within graphitic phyllites; discordant veinlets are also present.

essendo presente anche come nitidi cristalliti non deformati nell'associazione polimetallica, come individui euedrali anche di cospicue dimensioni nelle geodi, e come concrezioni melnikovitchie tardive.

La magnetite compare sia come pseudomorfa su lamine di ematite, sia in individui automorfi euedrali e subeuedrali più o meno tondeggianti. L'ossido di ferro è presente in particolare nelle zone più profonde e meridionali di Niccioleta A. Gli individui automorfi sono di regola fortemente fratturati, e presentano una fenomenologia tessiturale che li indica come il prodotto di porfiroblastesi su originaria ematite lamellare attraverso stadi intermedi di pseudomorfosi e quindi di aggregazione tipo « ball textures » (fig. 12). Le fratture della magnetite sono di regola riempite da siderite e pirite pavimentosa non fratturata. Rispetto ai porfiroblasti di pirite, la magnetite appare per lo più succes-



Fig. 10. — A: foto della sezione longitudinale di una porzione di carota di Niccioletta A (N-40; sond. 205 zona Nord, quota +120 s.l.m.; dimensioni reali della zona fotografata: $3,5 \times 10$ cm), costituita da pirrotina (grigia) e ganga (nera) sericitico-cloritica. Sono evidenti tessiture a sottili livelli alterni e tessiture fluidate fra la ganga ed il solfuro di ferro. Le macchie scure tondeggianti sono dovute ai saggi di attacco chimico. — B: microfotografia della pirrotina dello stesso campione (luce riflessa, 125 x; aria, attacco chimico HI). È evidente la tessitura pavimentosa a giunzioni triple fra i granuli dell'aggregato, i quali presentano geminati di deformazione e slip-lines. — Left: polished section of a drill core showing textures between pyrrhotite and sericite-chlorite gangue. Right: photomicrograph of the same pyrrhotite sample after etching with HI. The triple-joint granoblastic texture, deformation twins and slip lines are well displayed.

siva, anche se vi sono indicazioni di sovrapposizione e contemporaneità di cristallizzazione dei due minerali.

Estremamente caratteristica è la già ricordata banda della potenza di circa 5-10 cm che frequentemente marca il contatto tra la pirite massiva e le masse solfato-carbonatiche (fig. 13). Essa è costituita in prevalenza da magnetite sia lamellare che automorfa, con piccole quantità di pirite, ematite, tracce di pirrotina, calcopirite e sfalerite, in ganga per lo più anidritica-gessosa, con subordinate calcite e clorite. La pirite tende a sviluppare individui euedrali che inglobano e sostituiscono gli altri minerali metallici. Questo arricchimento a magnetite può essere interpretato come la zona di transizione tra un ambiente relativamente riducente, ove era stabile la pirite, ed uno relativamente ossidante, ove era stabile l'anidrite.

La pirrotina, solitamente in quantità microscopiche, accompagna spesso la pirite tar-

diva, dalla quale è sostituita. Come già ricordato, localmente la pirrotina costituisce masse di una certa entità, in particolare nella zona nord (parametro $y = 2900$, quota +120; sondaggio 205), e all'estremità settentrionale della zona sud (parametro $y = 2050$, quota +175; Ponte di Legno). In questi ritrovamenti la pirrotina è associata a magnetite sia lamellare che automorfa, con minori quantità di pirite, ematite relitta, tracce di marcassite che per lo più rappresentano un prodotto di alterazione tardiva della pirrotina stessa, e poca calcopirite, la quale sostituisce più o meno marcatamente la pirrotina lungo fratture (fig. 14). La ganga è costituita da quarzo, clorite, mica e talora epidoto. Le determinazioni ottiche e diffrattometriche indicano che la pirrotina è rappresentata per lo più da un politipo monoclinico che sostituisce quello esagonale; presenta una tessitura pavimentosa con giunzioni triple, e mostra di essere stata sotto-

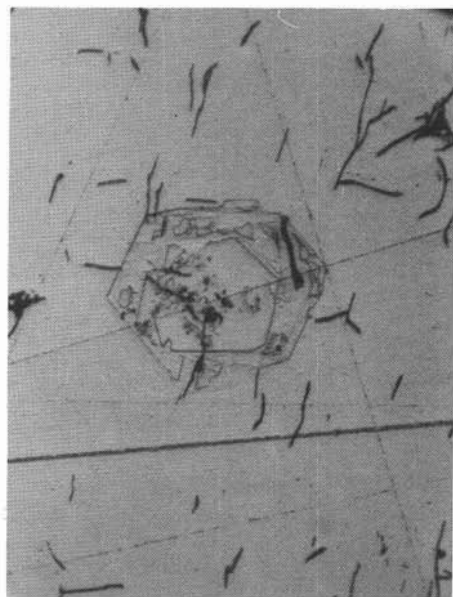
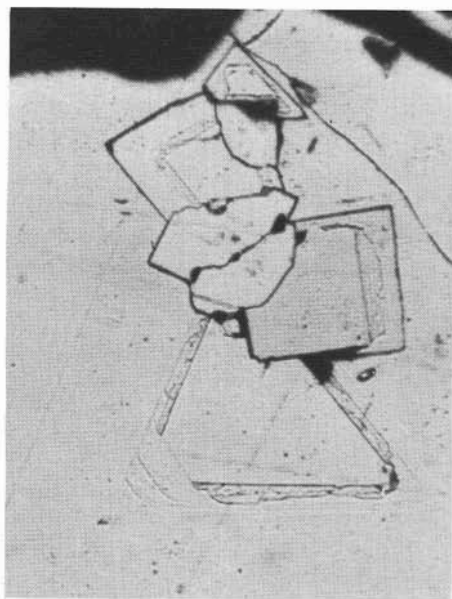
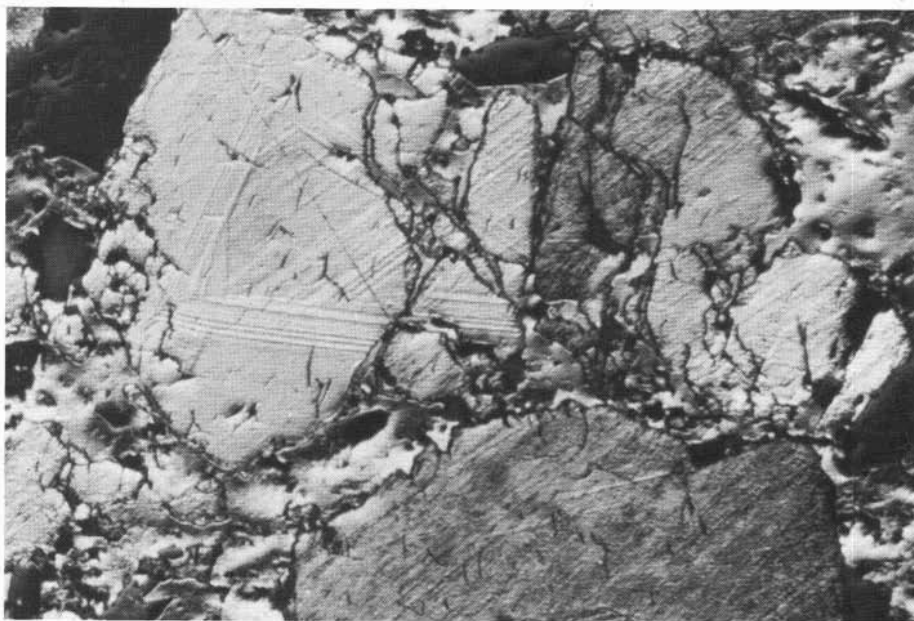


Fig. 11. — Microfotografia di campioni di Niccioleta A (liv. 67, zona Sud). - *Alto* (luce riflessa; 120 x; aria; N //; attacco chimico HNO_3 1:1): pirite con zone di accrescimento secondo (111) fratturata e cementata da calcopirite e quarzo. *Basso sin.* (luce riflessa; 260 x; olio; N //; attacco chimico HNO_3 1:1): aggregato di cristalli di pirite con strutture zonali di crescita secondo (111) e (100) inglobati in una plaga dello stesso minerale. *Basso destra* (luce riflessa, 360 x; olio; N //; attacco chimico HNO_3 1:1): pirite con evidenti strutture di crescita ed azioni di dissoluzione e rideposizione. — Photomicrographs of pyrite samples from Niccioleta A. *Top*: pyrite etched with HNO_3 1:1, fractured and cemented by chalcopirite and quartz. *Bottom left*: pyrite etched with HNO_3 1:1 showing growth zoning along (111) and (100). *Bottom right*: pyrite etched with HNO_3 1:1 showing growth and dissolution textures.

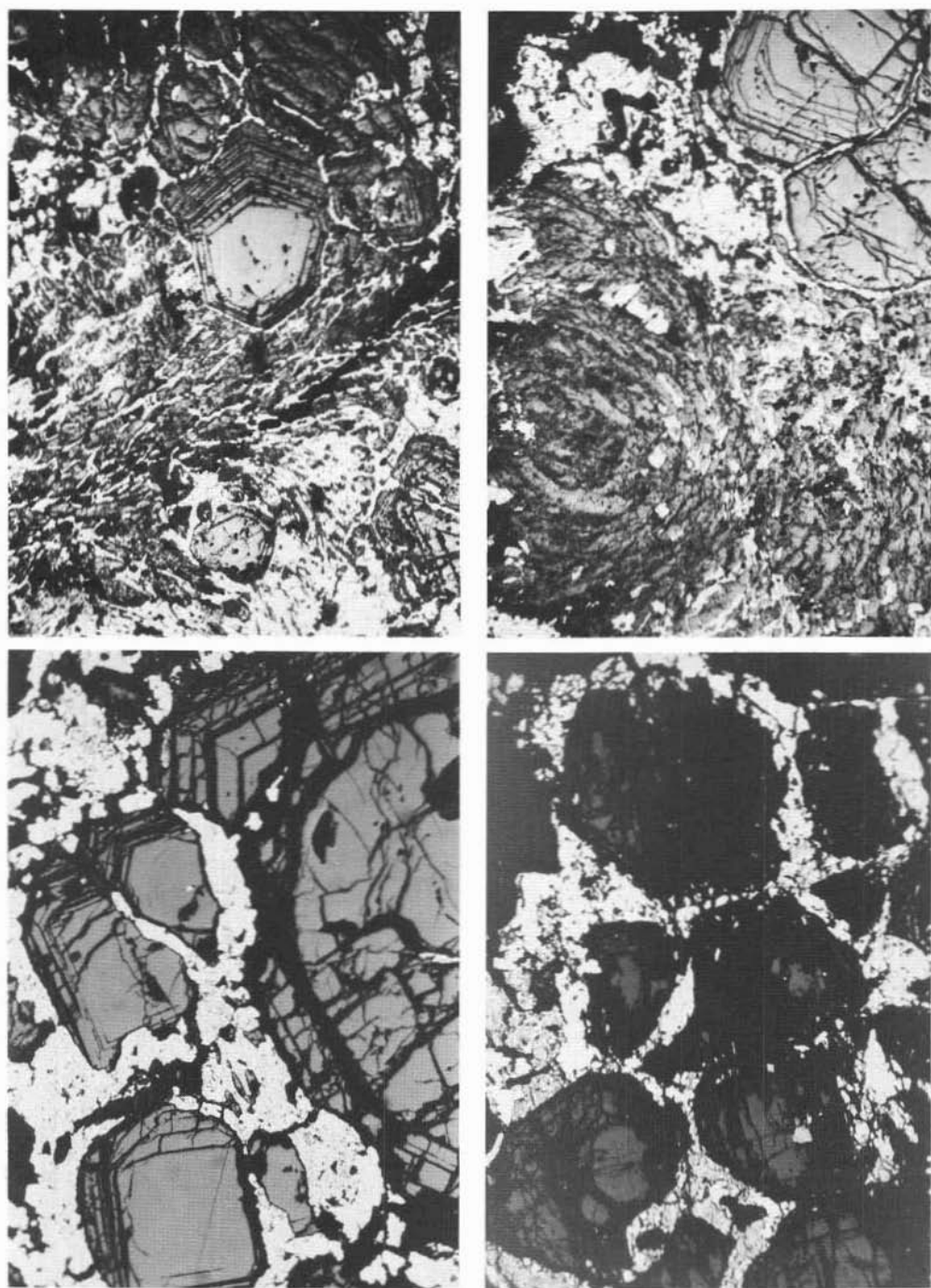


Fig. 12. — Microfotografie di campioni di Niccioleta A (N-21, liv. 175, zona Mezzena) (luce riflessa; 50 x; aria; N //): magnetite (grigia) pseudomorfa su ematite, in aggregati lamellari ed in blasti più o meno fratturati. È evidente la blastesi della magnetite, imputabile a fenomeni metamorfici, a partire dagli aggregati lamellari ed attraverso uno stato intermedio di «aggregato a palla». L'ossido di ferro è manifestamente sostituito da solfuri di ferro (pirite e pirrotina - bianco) e da siderite (nero). — Photomicrographs of textures involving magnetite from Niccioleta A. The magnetite porphyroblasts grew during metamorphism, and were subsequently fractured and replaced by iron sulfides and siderite.

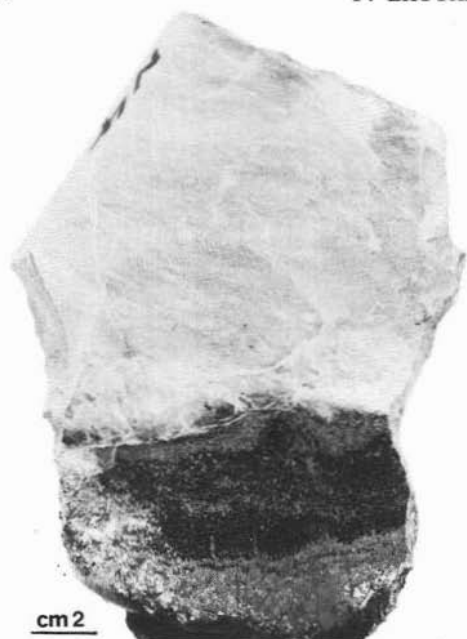


Fig. 13. — Niccioleto A (N-4; liv. 175, zona Mezzena) - Foto di un campione rappresentativo del contatto di tetto fra i corpi a pirite massiva e l'anidrite. Il contatto è segnato da una banda nera arricchita in magnetite. In questa banda la magnetite è rappresentata sia da lamelle pseudomorfe su ematite sia da porfiroblasti, ed appare sostituita da pirrotina e da pirite la quale tende a sviluppare una marcata blastesi. La ganga è quasi esclusivamente rappresentata da anidrite e minori quantità di clorite e carbonato. — Roof contact between massive pyrite and massive anhydrite. The contact is marked by a 5 cm-wide band enriched in magnetite, partly replaced by pyrite and pyrrhotite.

posta a sollecitazioni meccaniche con risposte sia fragili (fratture) che duttili (geminati di deformazione, slip-lines, kink-bands, tessiture fluidate: fig. 10).

Per quanto riguarda l'associazione polimetallica a solfuri di Cu-Fe-Pb-Zn(Ag,As,Sb), il minerale più abbondante e quello che testualmente appare prioritario nella sequenza paragenetica è la sfalerite (INNOCENTI et al., 1984). Il solfuro di zinco mostra evidenze di ripetuti fenomeni di dissoluzione e rideposizione (GREGORIO et al., 1980; LATTANZI 1982; BELKIN et al., 1983), nonché fratturazione; l'attacco strutturale con HI 57 % rivela inoltre strutture di deformazione plastica e un incipiente annealing. Alla sfalerite seguono la pirite e la calcopirite, che non presentano marcati fenomeni deformativi. In particolare nella calcopirite solo raramente

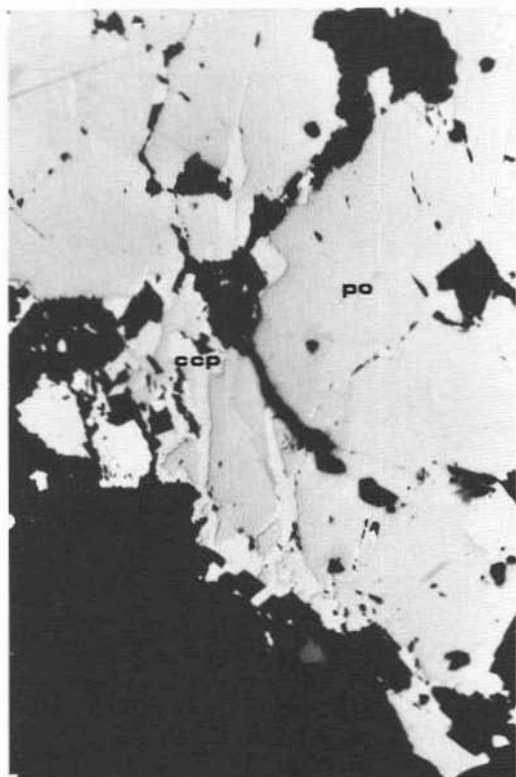


Fig. 14. — Microfotografia di un campione di Niccioleto A (N22a, liv. 175, zona Nord). Luce riflessa, 125 x, aria, N // . Calcopirite (ccp) che sostituisce pirrotina (po) lungo fratture. In nero, ganga quarzoso-carbonatica. — Photomicrographs showing replacement of pyrrhotite (po) by chalcopyrite (ccp) along fractures.

l'attacco strutturale con $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ evidenzia tessiture dubitativamente interpretabili come geminati di deformazione e « slip lines » mentre tessiture tipo « lentic twinning » sono piuttosto frequenti (INNOCENTI et al., 1984).

A questi minerali sono quindi associati galena, tetraedrite, tennantite, arsenopirite, stibina, vari solfosali di Cu-Pb e modestissime quantità di pirrotina, marcassite e minerali supergenici (covellina, bornite, luzonite). La ganga è prevalentemente quarzosa, calcitica o gessosa; si incontrano anche dolomite, ankerite e clorite.

I carbonati che accompagnano questa associazione hanno composizioni isotopiche di C e O (fig. 4) interpretabili come il risultato di mescolamento di carbonato essenzialmente

derivato dalle lenti solfato-carbonatiche entro le Filladi di Boccheggiano e un carbonato isotopicamente molto più « leggero », la cui origine potrebbe essere almeno in parte ascritta a fluidi « magmatici » (CORTECCI et al., 1984 b). La composizione isotopica del gesso di ganga e geode e il suo possibile significato genetico sono stati descritti da CORTECCI et al. (1984 a). Le temperature di omogeneizzazione delle inclusioni fluide nella sfalerite e nella calcite variano tra circa 200° e 320° C (LATTANZI, 1982; BELKIN et al., 1983; CORTECCI et al., 1984 b). Una possibile evoluzione dell'ambiente durante la deposizione dell'associazione polimetallica, basata su informazioni tessuturali e termometriche, è stata proposta da INNOCENTI et al. (1984).

Per quanto riguarda studi di carattere geochimico, BRALIA et al. (1979) hanno studiato il rapporto Co/Ni nella pirite, ottenendo valori del tutto simili a quelli caratteristici di molti giacimenti massivi vulcanogenici, e nettamente distinti da quelli propri delle mineralizzazioni della Toscana meridionale in giacitura discordante; inoltre, AA.VV. (1980) hanno messo in rilievo una chiara distinzione tra il contenuto di Co nella pirite porfiroblastica fratturata e quello della successiva generazione di pirite non deformata (fig. 15).

Infine, gli studi di CORTECCI et al. (1980, 1983) hanno dimostrato una notevole omogeneità di composizione isotopica dello zolfo nei solfuri caratterizzata da valori di $\delta^{34}\text{S}$ nettamente positivi (in particolare, per la pirite, $\delta^{34}\text{S}$ medio = $9,7 \pm 1,3$ ‰), indicativi di un'unica sorgente principale dello zolfo, verosimilmente solfato marino (fig. 16).

Minerogenesi

Le mineralizzazioni a pirite di Niccioletta, come definite dalle caratteristiche morfologiche e tessuturali, al di là di ogni interpretazione genetica, rappresentano dei giacimenti a solfuri massivi ospitati in sequenza prevalentemente sedimentaria. Questa classe di giacimenti comprende alcuni dei più importanti giacimenti a Pb-Zn del mondo, ed è stata recentemente oggetto, insieme alle mineralizzazioni a giacitura consimile ospitate in terreni vulcanici, di una vastissima produzione scientifica tesa a descriverne gli aspetti

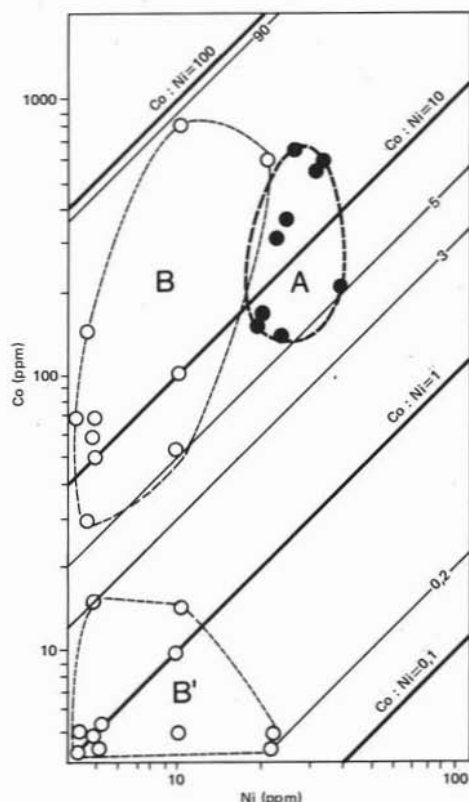


Fig. 15. — Contenuto in Ni e Co della pirite di Niccioletta A (orizzonte inferiore). Il campo indicato con la lettera A delimita i valori di BRALIA et al. (1979); quelli indicati con B e B' i valori di AA.VV. (1980). Il campo B si riferisce a campioni di pirite fratturata dei corpi massivi e quello B' a campioni di pirite non fratturata associabile alla minerogenesi idrotermale appenninica. Secondo BRALIA et al. (1979) un rapporto Co/Ni > 5 tende a caratterizzare la stragrande maggioranza della pirite dei giacimenti con affiliazione vulcanogenica. — Co and Ni contents of pyrite from Niccioletta A. A = values from BRALIA et al. (1972); B, B' = values from AA.VV. (1980) referring to early fractured pyrite (B) and late post-deformation pyrite (B').

generali, a fornire una classificazione ed ad elucidarne la genesi (cfr. p.es. FRANKLIN et al., 1981; GUSTAFSON & WILLIAMS, 1981; LARGE, 1983; LYDON, 1983; RUSSELL, 1983).

Secondo alcuni autori (ad es., KLAU & LARGE, 1980; LARGE, 1980), i giacimenti a solfuri massivi entro sequenze sedimentarie

formano una classe nettamente distinta dai tipi analoghi ospitati in litotipi vulcanici non solo per la natura delle rocce incassanti, ma anche per l'ambiente geodinamico (bacini epi- o intracontinentali anziché margini distruttivi o accrescitivi di placca).

Geneticamente, l'opinione accettata per la grande maggioranza di essi prevede un'origine da soluzioni altamente saline effluenti sul fondo del bacino di sedimentazione (« submarine-exhalative » nel senso di LARGE, 1980, 1981) o, almeno in alcuni casi, introdotte nel corso della diagenesi (cfr. p.e. WILLIAMS, 1978). Numerose ipotesi sono state formulate riguardo all'origine di queste soluzioni e degli elementi (metalli e zolfo) in esse contenuti (cfr. p.es. GUSTAFSON & WILLIAMS, 1981; LYDON, 1983; RUSSELL, 1983), ed è invero possibile che meccanismi diversi debbano essere considerati per depositi diversi.

Da un punto di vista descrittivo, alcune caratteristiche delle mineralizzazioni a pirite tipo Niccioleta A sono alquanto simili a quelle considerate tipiche dei giacimenti

massivi ospitati in sedimenti, mentre altre appaiono del tutto peculiari. Le affinità più o meno marcate includono:

- l'associazione con sequenze sedimentarie deposte in bacini epi- o intracontinentali caratterizzati da tettonica distensiva (rifting; cfr. p.es. HUTCHINSON, 1980, ed in particolare SAWKINS & BURKE, 1980, per numerosi giacimenti europei);
- l'associazione con subordinato vulcanismo basico (HUTCHINSON, 1980);
- la presenza di evaporiti nella sequenza sedimentaria, caratteristica di alcuni depositi di questa classe (p.es. McArthur River, Mt. Isa, Lady Loretta: GUSTAFSON & WILLIAMS, 1981; LARGE, 1983);
- la natura dei sedimenti associati (scisti grafittici con pirite e/o pirrotina disseminata; cfr. p.es. LARGE, 1983);
- il carattere massiccio ed essenzialmente concordante della mineralizzazione, con estensione laterale nettamente superiore allo spessore, con presenza di tessiture

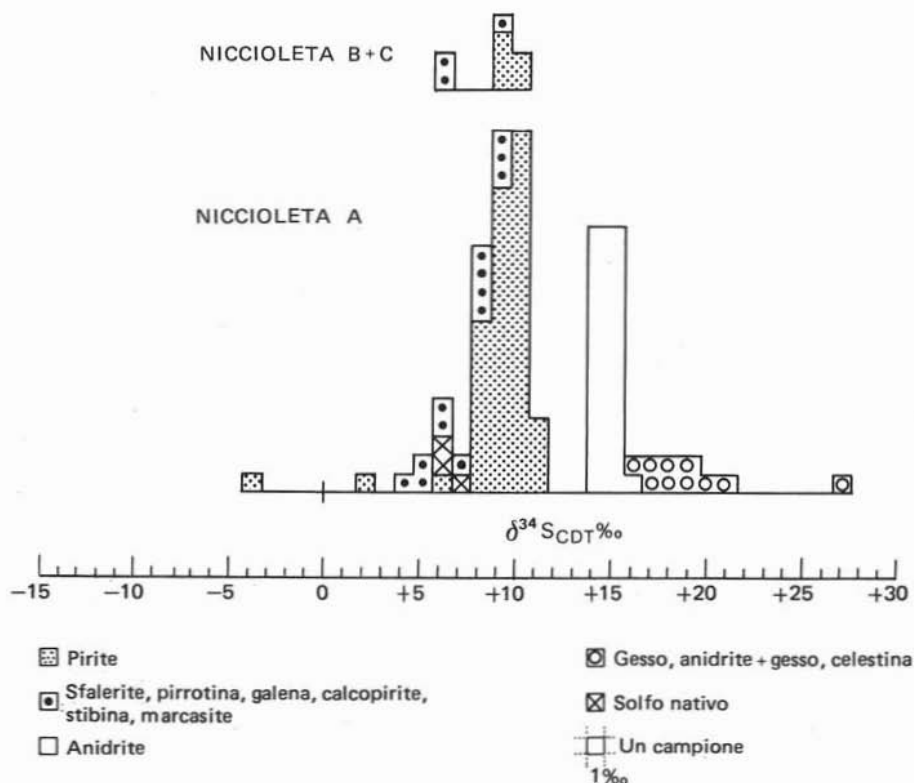


Fig. 16. — Composizione isotopica dello zolfo dei solfuri, solfati e solfo nativi di Niccioleta (cfr. CORTECCI et al., 1983). — S-isotope composition of sulfides, sulfates and native sulfur from Niccioleta.

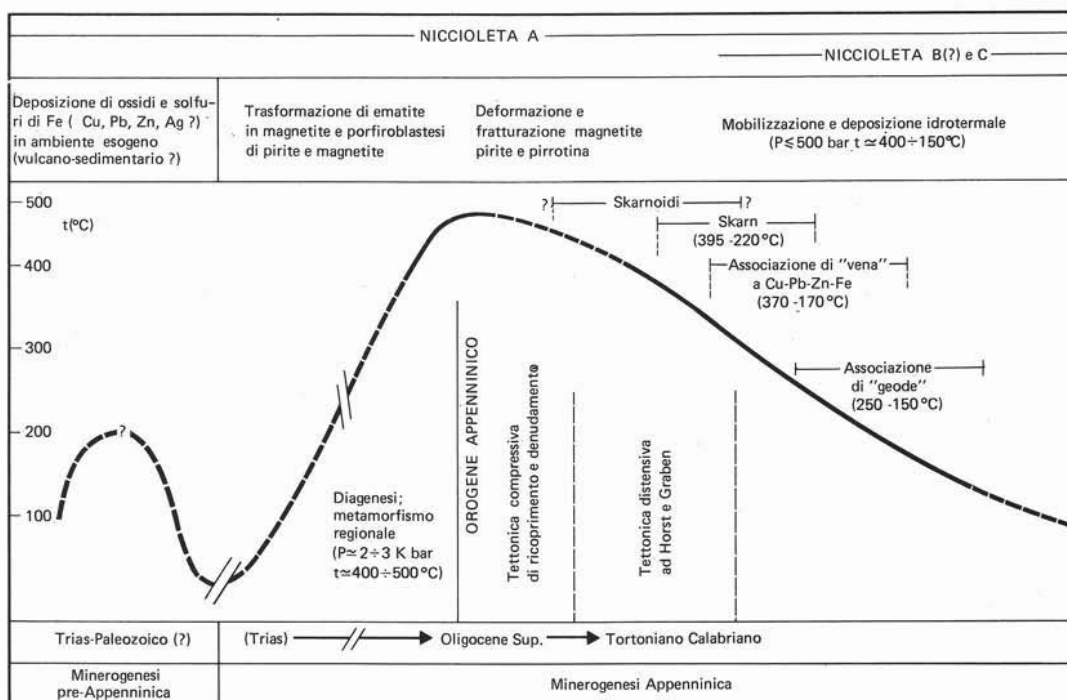


Fig. 17. — Rappresentazione schematica del processo minerogenico di Niccioleta. — Schematic representation of the mineral-forming events at Niccioleta.

(peraltro rare a Niccioleta) a bande, laminate e gradate.

Altre caratteristiche delle mineralizzazioni di Niccioleta appaiono peraltro maggiormente simili a quelle tipiche dei giacimenti a solfuri massivi ospitati in sequenze prevalentemente vulcaniche:

- la già citata rarità di tessiture a bande, laminate e gradate, e la presenza di microstrutture nella pirite molto simili a quelle di giacimenti in ospite vulcanico (cintura a pirite iberica: ARNOLD, 1973; Kieslager alpini: NATALE, 1974; Kuroko: ELDRIDGE et al., 1983; Besshi: YUI, 1983);
- la distribuzione dei valori della composizione isotopica dei solfuri molto ristretta e marcatamente positiva (RUSSELL et al., 1981);
- i valori del rapporto Co/Ni nella pirite (BRALIA et al., 1979).

Caratteristiche del tutto peculiari a Niccioleta A appaiono infine essere:

- l'assenza di tenori economici di Pb,Zn (Cu,Ba). Tale caratteristica è chiaramente espressa dal valore del rapporto medio $Fe/(Fe+Zn+Pb)$ nel minerale: per i giacimenti massivi nei sedimenti tale valore oscilla, secondo i dati forniti da LYDON (1983), tra circa 0,2 (Broken Hill, Australia) e 0,9 (Big Syn, Sudafrica), mentre a Niccioleta esso è superiore a 0,90. È da notare che le abbondanze relative dei metalli di base ($Zn+Pb > Cu$) sono a Niccioleta tipiche dei giacimenti massivi nei sedimenti; tuttavia, tale rapporto potrebbe essere influenzato dall'evento idrotermale appenninico (v. oltre);
- l'assenza (peraltro osservata in alcuni giacimenti massivi nei sedimenti) di una vera e propria « stringer zone » di mineralizzazione disseminata a letto della mineralizzazione massiva, ritrovandosi a Niccioleta solo sporadiche venette di pirite entro le Filladi di Boccheggiano;
- l'associazione con considerevoli masse di skarn, che rappresenta uno dei principali argomenti a sostegno dell'ipotesi genetica pirometasomatica.

D'altra parte, come già discusso in LATTANZI & TANELLI (1981) e TANELLI & LATTANZI (1983), vi è sufficiente evidenza, a scala sia del deposito che regionale, per rendere plausibile l'ipotesi di una genesi pre-appenninica, presumibilmente esalativa-sedimentaria, dei maggiori corpi a pirite massiva della Toscana meridionale, incluse in particolare le mineralizzazioni di Niccioleta A:

- la giacitura delle masse piritiche è marcatamente subconcordante, con scarse fenomenologie interpretabili come sostituzione dell'incassante; livelli concordanti di solfuri sono peraltro diffusi entro le Filladi di Boccheggiano;
 - l'associazione con masse di silicati metasomatici appare alquanto erratica: largamente rappresentata a Niccioleta, essa è assai più incerta a Campiano (GREGORIO et al., 1980; TANELLI & LATTANZI, 1983) e del tutto insignificante a Gavorrano (DALLEGNO et al., 1979);
 - a Niccioleta A in particolare, le tessiture mineralogiche descritte per i corpi a pirite massiva sono interpretabili come il risultato del metamorfismo;
 - a livello regionale, le mineralizzazioni piritose discordanti, quantitativamente assai modeste, sono spesso correlabili, e a volte — p.es. Ritorto: TANELLI & LATTANZI, 1983 — in continuità spaziale con mineralizzazioni subconcordanti;
 - il rapporto Co/Ni nella pirite marca una chiara distinzione tra mineralizzazioni concordanti e mineralizzazioni discordanti (BRALIA et al., 1979);
 - la composizione isotopica dei solfuri indica un massiccio apporto di solfato di origine marina, ed è interpretabile nel quadro di un'ipotesi genetica esalativa-sedimentaria (CORTECCI et al., 1980, 1983).
- alcuni autori (p.es. LARGE, 1977; FINLOW-BATES & LARGE, 1978; SOLOMON & WALSHE, 1979; FINLOW-BATES, 1980) hanno associato, talora con enfasi forse eccessiva, la « stringer zone » presente a letto di molti giacimenti a solfuri massivi con fenomeni di ebollizione dei fluidi idrotermali. L'assenza di una « stringer zone » vera e propria a Niccioleta, semprechè essa non venga individuata da successivi lavori minerari, potrebbe pertanto indicare la mancata ebollizione dei fluidi. Poichè la profondità del bacino ove si depositavano le Filladi di Boccheggiano era piuttosto modesta, l'assenza di ebollizione potrebbe essere spiegata con una temperatura relativamente bassa ($\sim 200^\circ\text{C}$) e/o una salinità particolarmente elevata dei fluidi;
- la prima generazione di magnetite è pseudomorfa di ematite; ciò potrebbe indicare che quest'ultima era la fase stabile nell'ambiente originario di deposizione, che verrebbe così caratterizzato da una fugacità di O_2 relativamente elevata. È da osservare che valori elevati di f_{O_2} nell'ambiente di deposizione sono poco favorevoli alla precipitazione di sfalerite e galena (LARGE, 1977), e potrebbe essere questa la spiegazione dell'assenza di tenori economici di Zn-Pb a Niccioleta;
 - tenuto conto della presenza di barite nelle Filladi di Boccheggiano (FRANCESCHELLI, 1980), l'assenza di Ba nelle mineralizzazioni di Niccioleta potrebbe riflettere un carattere relativamente ossidato delle soluzioni idrotermali stesse, poco favorevole al trasporto di Ba (LYDON, 1983);
 - le concentrazioni di pirrotina a Niccioleta possono rappresentare:
 - a) il prodotto del metamorfismo, presumibilmente contemporaneamente alla formazione dei porfiroblasti di magnetite e comunque precedentemente all'esaurirsi dei fenomeni deformativi;
 - b) una fase primaria deposta in limitati sottosistemi caratterizzati da valori più bassi di $f_{\text{S}_2}/f_{\text{O}_2}$ di quelli ove si depositavano pirite ed ematite.

In particolare secondo TANELLI (1983), la genesi dei corpi massivi a pirite tipo Niccioleta A è associabile ad una fase triassica pre-tetidea di rift abortito.

A causa dei successivi metamorfismo e rimobilizzazione appenninici, le condizioni di deposizione originali delle mineralizzazioni rimangono altamente speculative. Si possono peraltro avanzare alcune ragionevoli ipotesi:

Queste pre-esistenti concentrazioni avrebbero quindi subito il metamorfismo termico

e dinamico e la rimobilizzazione idrotermale in connessione con l'evento appenninico. A questo stadio sono da attribuire la ricristallizzazione e la deformazione dei corpi a pirite massiva, e quindi la formazione degli skarn e la messa in posto dell'associazione polimetallica di vena a Niccioleta A, la formazione di concentrazioni di solfuri misti entro il Calcare Cavernoso (Niccioleta C) come pure, tentativamente e sulla base delle limitate informazioni in nostro possesso, la messa in posto delle mineralizzazioni al contatto Filladi di Boccheggiano-Calcare Cavernoso (Niccioleta B), almeno per le zone più settentrionali. Sulla base di dati isotopici, CORTECCI et al. (1983) hanno suggerito che lo zolfo in queste mineralizzazioni appenniniche derivi essenzialmente dalla rimobilizzazione parziale dei giacimenti massivi preesistenti, mentre elementi quali Cu, Pb, Zn (As, Ag, Sb) potrebbero a loro volta derivare da questo processo di rimobilizzazione, o essere stati introdotti, almeno in parte, da una sorgente esterna (magmatismo e/o rocce incassanti). La fig. 17 schematizza in sintesi il modello genetico di formazione ed evoluzione delle mineralizzazioni a Niccioleta; è da notare che per semplicità la temperatura nel corso del processo appenninico è stata considerata decrescente in modo monotono, mentre è verosimile che si abbiano avute periodiche oscillazioni di questo parametro, dovute a ripetuti impulsi di fluidi idrotermali nell'ambiente (BELKIN et al., 1983). L'ultima fase della minerogenesi a Niccioleta comprende fenomeni di alterazione superficiale, che hanno dato origine ai minerali supergenici e in particolare alle « masse calaminari ». La presenza di relitte associazioni a solfuri entro le masse limonitiche delle mineralizzazioni a idrossidi di ferro potrebbe indicare un'origine di queste per ossidazione spinta di mineralizzazioni a solfuri non dissimili da Niccioleta C.

Conclusioni

I quattro tipi di mineralizzazioni presenti nell'area di Niccioleta possono essere ragionevolmente interpretati come il risultato di una complessa sequenza di eventi minerogenici:

- formazione, contemporanea alla sedimentazione delle Filladi di Boccheggiano (Paleozoico-Trias?), di mineralizzazioni massive essenzialmente piritose di origine esalativa-sedimentaria, rappresentate principalmente dai corpi massivi a pirite « tipo Niccioleta A ». Le caratteristiche chimico-fisiche dell'ambiente di formazione di queste mineralizzazioni restano altamente speculative, tuttavia si possono formulare alcune ipotesi: la f_{O_2} nell'ambiente di formazione era sufficientemente elevata da determinare la stabilità di pirite (+ematite), salvo forse locali sottosistemi ove precipitava pirrotina; i fluidi idrotermali erano caratterizzati da basse temperature ($\sim 200^\circ\text{C}$) e/o alte salinità, e valori elevati di f_{O_2} ;
- metamorfismo termico e dinamico durante l'orogenesi appenninica ($P=2-3\text{ Kb}$, $T=400-450^\circ\text{C}$, con massiccia porfiroblastesi di pirite, pseudomorfosi di magnetite su ematite e successiva porfiroblastesi dello spinello di ferro, formazione o almeno ricristallizzazione della pirrotina e successiva deformazione di questi minerali);
- metasomatismo, idrotermalizzazione, rimobilizzazione (in particolare di Zn-Pb-Cu) tardo-appenninici, con formazione dei silicati di skarn e quindi delle associazioni di vena e geode a Niccioleta A, nonché messa in posto delle concentrazioni a solfuri entro il Calcare cavernoso (Niccioleta C) e, almeno in parte, delle mineralizzazioni al contatto Filladi di Boccheggiano-Calcare cavernoso (Niccioleta B), a temperature generalmente in progressiva diminuzione da circa $400-450^\circ$ a meno di 200°C ; non è da escludere un ulteriore apporto di elementi metallici in questo stadio da una sorgente esterna (magmatismo e/o rocce incassanti);
- alterazione esogena delle mineralizzazioni di Niccioleta C, e formazione, sempre in ambiente esogeno, delle mineralizzazioni a idrossidi di Fe, forse per ossidazione spinta di concentrazioni non dissimili da Niccioleta C.

Ringraziamenti. — Questo lavoro ha potuto essere realizzato grazie alla fattiva collaborazione delle

Società SOLMINE e RIMIN le quali hanno fornito la più completa assistenza durante il lavoro di campagna mettendo altresì a disposizione degli AA. i documenti di miniera raccolti nei loro archivi.

Un vivo ringraziamento a M.T. EINAUDI per i consigli e le proficue discussioni inerenti in particolare la petrologia degli skarn, e per l'ospitalità concessa a P. LATTANZI, presso il Dep. Applied

Earth Sciences, Stanford University, ove fruiva di una borsa NATO Senior Fellowship.

Il lavoro è stato realizzato con il supporto finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche, attraverso il Centro di Mineralogia e Geochimica dei sedimenti di Firenze e del Ministero della Pubblica Istruzione (Univ. Firenze, contributi nn.: 690100029; 090100071; G. TANELLI).

BIBLIOGRAFIA

- AA.VV. (1980) - *Relazione conclusiva sui lavori a seguito della convenzione stipulata tra il Ministero dell'Industria e l'ENI per l'esecuzione di un programma di ricerche in Toscana*. All. n. 19, Rimin.
- ARNOLD M. (1973) - *Etude préliminaire des sulfures des gisements de Niccioleto et de Gavorrano*. C.R. Acad. Sci. Paris, 276, D, 445-447.
- ARISI ROTA F., VIGHI L. (1971) - *Le mineralizzazioni a pirite e a solfuri misti*. In: *La Toscana Meridionale*. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 27 (fasc. spec.), 370-420.
- BAGNOLI G., GIANELLI G., PUXEDDU M., RAU A., SQUARCI P., TONGIORGI G. (1980) - *A tentative stratigraphic reconstruction of the Tuscan Paleozoic Basement*. Mem. Soc. Geol. Ital., 20, 99-116.
- BELKIN H., DE VIVO B., LATTANZI P. (1983) - *Fluid inclusion studies on ore deposits of Tuscan Maremma, Italy*. Mem. Soc. Geol. It., 25, 275-284.
- BODECHTEL J. (1965) - *Zur Genesis der Eisenerze der Toskana und der Insel Elba*. Neues Jb. Mineral. Abh., 103, 147-162.
- BRALIA A., SABATINI G., TROJA F. (1979) - *A reevaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problem*. Mineral. Deposita, 14, 353-374.
- CIPRIANI C., TANELLI G. (1983) - *Risorse minerarie ed industria estrattiva in Toscana. Note storiche ed economiche*. Atti Acc. Tosc. Sci. Lett. «La Colombaria», 48 (n.s.), 241-283.
- COCOZZA T., COSTANTINI A., LAZZAROTTO A., SANDRELLI F. (1978) - *Continental permian in Southern Tuscany (Italy)*. In: *Report on Tuscan Paleozoic Basement* (Ed. M. Tongiorgi), C.N.R., Pisa.
- CORTECCI G., LATTANZI P., LEONE G., POCHINI A., TANELLI G. (1980) - *Gli isotopi dello zolfo dei giacimenti a pirite di Niccioleto, Gavorrano, Boccheggiano e Ritorto (Toscana Meridionale). Dati preliminari*. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 36, 261-277.
- CORTECCI G., KLEMM D.D., LATTANZI P., TANELLI G., WAGNER J. (1983) - *A sulfur isotope study on pyrite deposits of southern Tuscany, Italy*. Mineral. Deposita, 18, 285-297.
- CORTECCI G., LATTANZI P., TANELLI G. (1984 a) - *The O-isotopic composition of sulfates from the massive pyrite deposit of Niccioleto and associated country rocks, Southern Tuscany, Italy*. Chem. Erde, 43, 57-64.
- CORTECCI G., LATTANZI P., TANELLI G. (1984 b) - *C- and O-isotope and fluid inclusion studies on carbonates from pyrite and polymetallic mineralizations and associated country rocks, Southern Tuscany, Italy*. Chem. Geol. Is. Sc. (in stampa).
- COSTANTINI A., GANDIN A., MARTINI R. (1983) - *Prima segnalazione di foraminiferi del Trias nelle Evaporiti di Boccheggiano*. Mem. Soc. Geol. It., 25, 159-164.
- DALLEGNO A., GIANELLI G., LATTANZI P., TANELLI G. (1979) - *Pyrite deposits of the Gavorrano area, Grosseto*. Atti Soc. Toscana Sci. Nat. (A), 86, 127-165.
- DECHOMETS R. (1983 a) - *Particularités chimiques et minéralogiques de la série meta-éaporitique paléozoïque du gisement de pyrite de Niccioleto, Toscane, Italie*. Bull. Soc. Geol. Fr., 25, 411-419.
- DECHOMETS R. (1983 b) - *Etude des inclusions fluides (microthermometrie et microsonde MOLE à effet Raman) du gisement de pyrite de Niccioleto*. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. (in stampa).
- DE WIJKERSLOOTH P. (1934) - *Bau und Entwicklung des Apennins besonders der Gebirge Toskanas*. Geol. Instituut, Amsterdam.
- EINAUDI M.T. (1982) - *Skarns associated with porphyry plutons. II. General features and origin*. In: *Advances in the geology of the porphyry copper deposits of southwestern North America*, S.R. Titley ed., Univ. Arizona Press, Tucson.
- EINAUDI M.T., MEINERT L.D., NEWBERRY R.J. (1981) - *Skarn deposits*. Econ. Geol., 75 Ann. Vol., 317-391.
- ELDRIDGE C.S., BARTON P.B., OHMOTO H. (1983) - *Mineral textures and their bearing on formation of the Kuroko orebodies*. In: *The Kuroko and related volcanogenic massive sulfide deposits*, H. Ohmoto & B.J. Skinner eds., Econ. Geol. Monogr., 5, 241-281.
- FINLOW-BATES T. (1980) - *The chemical and physical controls on the genesis of submarine exhalative orebodies and their implications for formulating exploration concepts*. Geol. Jahrb., D. 40, 131-168.
- FINLOW-BATES T., LARGE D.E. (1978) - *Water depth as major control on the formation of submarine exhalative ore deposits*. Geol. Jahrb., D. 30, 27-39.
- FRANCESCHELLI M. (1980) - *Lineamenti geologico-petrografici delle formazioni metamorfiche paleozoiche affioranti nell'area di Boccheggiano (Toscana Meridionale)*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., 87 (A), 65-92.
- FRANKLIN J.M., LYDON J.W., SANGSTER D.F. (1981) - *Volcanic-associated massive sulfide deposits*. Econ. Geol., 75th Ann. Vol., 485-627.
- GIANELLI G., PUXEDDU M. (1978) - *Some observations on the age and genesis of the sulphide*

- deposits within the «Boccheggiano Group» (Southern Tuscany). Mem. Soc. Geol. It., 19, 705-711.
- GIANELLI G., PUXEDDU M. (1979) - *An attempt at classifying the Tuscan Paleozoic: geochemical data*. Mem. Soc. Geol. It., 20, 435-446.
- GIANNINI E., LAZZAROTTO A., SIGNORINI R. (1971) - *Lineamenti di stratigrafia e di tettonica*. In: La Toscana Meridionale, Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 27 (fasc. spec.), 33-168.
- GISTRI D. (1983) - *Studio giacimentologico della zona di Nicciolella (Grosseto)*. Tesi di laurea in Sc. Geologiche, Univ. di Firenze.
- GREGORIO F., LATTANZI P., TANELLI G. (1980) - *Contributo alla definizione degli ambienti di formazione dei giacimenti toscani di Nicciolella, Gavorrano, Boccheggiano e Campiano: studio della sfalerite*. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 36, 279-294.
- GUSTAFSON L.B., WILLIAMS N. (1981) - *Sediment-hosted stratiform deposits of copper, lead and zinc*. Econ. Geol., 75 Anniv. Vol., 139-178.
- HUTCHINSON R.W. (1980) - *Massive base metal sulphide deposits as guides to tectonic evolution*. In: The continental crust and its mineral deposits, D.W. Strangway ed., Geol. Ass. Canada Spec. Pap., 20, 659-684.
- INNOCENTI M., LATTANZI P., TANELLI G. (1984) - *Mineralogy and environment of formation of the Cu-Pb-Zn (Ag, Sb, As) mineralizations in the Nicciolella deposits*. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 39, 657-667.
- JENKS W.F. (1975) - *Origin of some massive pyritic ore deposits of Western Europe*. Econ. Geol., 70, 488-498.
- KLAU W., LARGE D.E. (1980) - *Submarine exhalative Cu-Pb-Zn deposits, a discussion of their classification and metallogenesis*. Geol. Jahrb., D. 40, 13-58.
- LARGE R.R. (1977) - *Chemical evolution and zonation of massive sulfide deposits in volcanic terranes*. Econ. Geol., 72, 549-572.
- LARGE D.E. (1980) - *Geological parameters associated with sediment-hosted, submarine-exhalative Pb-Zn deposits: an empirical model for mineral exploration*. Geol. Jahrb., D. 40, 59-129.
- LARGE D.E. (1981) - *Sediment-hosted submarine exhalative lead-zinc deposits. A review of their geological characteristics and genesis*. In: Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits, K.H. Wolf ed., Elsevier, Amsterdam, v. 9, 469-507.
- LARGE D.E. (1983) - *Sediment-hosted massive sulphide lead-zinc deposits: an empirical model*. In: Sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits, D.F. Sangster ed., Mineral. Ass. Canada Short Course, 8, 1-30.
- LATTANZI P. (1982) - *Fluid inclusions in sphalerite from southern Tuscany, Italy: a reconnaissance study*. Coll. Abstr. VI IAGOD Symp., Tbilisi, p. 204.
- LATTANZI P., TANELLI G. (1978) - *Considerazioni genetiche sulla cotunnite del giacimento a pirite di Nicciolella (Toscana)*. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 34, 37-44.
- LATTANZI P., TANELLI G. (1980) - *A berthierite-related mineral from the pyrite deposit of Nicciolella, Tuscany*. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 36, 788-789.
- LATTANZI P., TANELLI G. (1981) - *Alcune considerazioni sulla genesi dei giacimenti a pirite della Maremma Toscana*. Mem. Soc. Geol. It., 22, 159-164.
- LOTTI B. (1893) - *Descrizione geologico-mineraria dei dintorni di Massa Marittima in Toscana*. R. Uff. Geologico, Roma.
- LOTTI B. (1910) - *Geologia della Toscana*. Mem. Descr. Carta Geol. d'Italia, 13.
- LYDON J.W. (1983) - *Chemical parameters controlling the origin and deposition of sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits*. In: Sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits, D. F. Sangster ed., Miner. Ass. Canada Short Course, 8, 175-250.
- MARINELLI G. (1983) - *Il magmatismo recente in Toscana e le sue implicazioni minerogenetiche*. In: Atti Giornate studi geol., petrol., giacim.: B. Lotti. Mem. Soc. Geol. It., 24, 111-124.
- NATALE P. (1974) - *Relitti di bassa temperatura nelle pirite di alcuni giacimenti della Toscana*. Boll. Ass. Mineraria Subalp., 2, 1-12.
- PUXEDDU M., SAUPÉ F., DECHOMETS R., GIANELLI G., MOINE B. (1984) - *Geochemistry and stratigraphic correlations - Application to the investigation of geothermal and mineral resources of Tuscany, Italy*. Chem. Geol., 43, 77-113.
- QUATTROCIOCCI T. (1951) - *Nota sul ritrovamento di pirite entro scisti di letto della miniera di Nicciolella*. Boll. Serv. Geol. It., 73, 79-84.
- RUSSELL M.J. (1983) - *Major sediment-hosted exhalative lead-zinc deposits: formation from hydrothermal convection cells that deepen during crustal extension*. In: Sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits, D.F. Sangster ed., Mineral. Ass. Canada Short Course, 8, 251-282.
- RUSSELL M.J., SOLOMON M., WALSH J.L. (1981) - *The genesis of sediment-hosted, exhalative zinc-lead deposits*. Mineral. Deposita, 16, 113-127.
- SAWKINS F.J., BURKE K. (1980) - *Extensional tectonics and mid-Paleozoic massive sulphide occurrences in Europe*. Geol. Rundsch., 69, 349-360.
- SIGNORINI R. (1966) - *Il Verrucano della Toscana Meridionale*. Soc. Tosc. Sc. Nat., Atti Symp. sul Verrucano, 55-71.
- SOLOMON M., WALSH J.L. (1979) - *The formation of massive sulphide deposits on the sea floor*. Econ. Geol., 74, 797-813.
- STELLA A. (1921) - *Le miniere di limonite del Massetano*. In: Le miniere di ferro dell'Italia, Lattes & C., Torino-Genova, 281-290.
- TANELLI G. (1977) - *I giacimenti a skarn della Toscana*. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 33, 875-903.
- TANELLI G. (1983) - *Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi in Toscana*. Mem. Soc. Geol. It., 25, 91-109.
- TANELLI G., LATTANZI P. (1983) - *Pyritic ores of southern Tuscany, Italy*. Spec. Publ. Geol. Soc. S. Afr., 7, 315-323.
- TREVISAN L. (1955) - *Il Trias della Toscana e il problema del Verrucano triassico*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., 62 (A), 1-30.
- VIGHI L. (1966) - *Descrizione di alcuni sondaggi*

- che hanno attraversato lenti anidritico-dolomitiche intercalate alle Filladi triassiche (Verrucano) dei dintorni di Massa Marittima (Grosseto, Toscana). Soc. Tosc. Sci. Nat., Atti Symp. sul Verrucano, 72-95.*
- WILLIAMS N. (1978) - *Studies of the base-metal sulphide deposits at McArthur River, Northern Territory, Australia.* Econ. Geol., 73, 1005-1035 e 1036-1056.
- YUI S. (1983) - *Textures of some Japanese Besshi-type ores and their implications for Kuroko deposits.* In: The Kuroko and related volcanogenic massive sulfide deposits, H. Ohmoto & B.J. Skinner eds., Econ. Geol. Monogr., 5, 231-240.
- ZUFFARDI P. (1974) - *La metallogenesi italiana in relazione alla evoluzione del Mediterraneo.* Mem. Soc. Geol. Ital., 13, 359-365.