Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Serie A, **90** (1983)
pagg. 141-163, 8 figg., 2 tavv.

G. DUCHI (*)

IL DEPOSITO ANTIMONIFERO DI MICCIANO (COMUNE DI POMARANCE - PISA)

Riassunto — Viene presentato un rilevamento geologico della parte centrale della tavoletta di Micciano nel Comune di Pomarance (PI). Si esaminano le formazioni dell'area: le prime tre fanno parte delle coltri alloctone liguri e costituiscono il basamento delle Serie neoautoctone. La zona è caratterizzata da laminazioni tettoniche (complesso ofiolitifero) e da una tettonica tardiva di stile rigido distensivo che ha originato una serie di faglie dirette. A queste faglie è associata la genesi della mineralizzazione.

Viene poi descritto l'affioramento nei suoi caratteri macroscopici e microscopici. La paragenesi a Fe, Cu, Zn, Pb, Sb e Hg presenta caratteristiche idrotermali da meso ad epitermale.

Abstract — *Antimoniferous deposits of Micciano (Pomarance - Pisa).*A geological prospecting of the central table-land in Micciano situated in the Comune of Pomarance (Pisa) is presented. From a survey of the ground strata it comes out the first three ones are part of allochthonous Ligurian layers and form the base of the neoautochthonous set. The area is caracterized by tectonic laminations (Ophiolitic set) and by a late stiff spreading shaped tectonics, which has caused a series of normal faults. The origin of mineralization is connected with these faults.

Then the macroscopic natured outcrop and mineralogical kinds, observed under a microscope, are descibed.

The paragenesis: Fe, Cu, Zn, Pb, Sb and Hg present same hydrothermal features from mesotermal to epithermal ones.

Key words — Lanciaia Formation, brittle tectonics, Hydrotermal ores, Tuscany.

(*) Prof. incaricato di «Giacimenti Minerari» - Dipartimento di Scienze della Terra - Pisa.

(1) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R. Centro di Studio per la Geologia Strutturale e Dinamica dell'Appennino. Via S. Maria 53, 56100 Pisa. Pubblicazione n. 42.

Introduzione

Tra i numerosi depositi antimoniferi affioranti nella Toscana meridionale, quello, quasi sconosciuto, di Micciano rappresenta certamente il più settentrionale.

Lo scopo di questo lavoro è quello di studiare in maniera più approfondita la mineralizzazione per ricostruirne la genesi anche alla luce della storia geologica e tettonica della zona. Per questa ragione è stato eseguito un rilievo geologico-mineralogico della parte centrale della tavoletta di Micciano nel Comune di Pomarance (Pisa) F. 119, I°-NO dell'I.G.M. Questo rilevamento ha rappresentato talvolta notevoli difficoltà a causa della fitta copertura vegetale che in certi casi ha impedito di eseguire con la voluta precisione l'esame degli affioramenti.

Tutta la Toscana meridionale fino da tempi remoti è stata oggetto di attente ricerche nel settore geologico e minerario sia dal punto di vista puramente scientifico che da quello dello sfruttamento economico.

Gli studi relativi all'area di Micciano invece sono piuttosto limitati: scarsi sono i lavori puramente geologici e questi essenzialmente di tipo stratigrafico; tra tutti il più recente è quello di Cerrina Feroni e Mazzanti (1967), contenente una carta geologica schematica al 50.000 e nel quale gli Autori rivolgono la loro attenzione principalmente allo studio della stratigrafia della Formazione di Lanciaia.

L'interesse degli studiosi (geologi e naturalisti) nella zona di Micciano può essere fatto risalire alla prima metà del secolo scorso, allorché Savi e Meneghini (1851) trattarono di Micciano a proposito degli affioramenti di rocce ofiolitiche.

Alla scoperta e allo sfruttamento del giacimento cuprifero di Montecatini Val di Cecina è dovuto l'improvviso interesse, anche industriale, che spinse i ricercatori a studiare la possibile esistenza, economicamente interessante, di minerali di rame nelle masse ofiolitifere di Micciano.

Jervis (1874) dà così notizie di queste ricerche: «Rame - Calcopirite, presso Micciano fu constatata la presenza di un giacimento nelle rocce delle pietre verdi pre-paleozoiche; ricerche eseguite molti anni addietro e rinnovate nel 1872 e 1873 non hanno presentato convenienza per l'estrazione, per cui le operazioni sono di nuovo sospese».

Anche LOTTI (1910) parla del lavoro di escavazione del rame, effettuato nel 1872 (probabilmente riferendosi alle medesime località considerate da Jervis) alla «Velandria» e al «Renaio», lavoro che si è prolungato per circa otto mesi con buoni risultati per la qualità del minerale costituito essenzialmente da calcopirite.

Quello del rame è stato un miraggio inseguito da parecchi ricercatori tanto è vero che saggi e scavi, sempre nelle Ofioliti, sono continuati fino ai primi del '900. Risale infatti al 1904 il tentativo di sfruttamento compiuto in località «La Querce» da una società francese, tentativo che non dette però risultati accettabili. La notizia mi è stata pure confermata dagli anziani del luogo che ancora ricordano chiaramente l'episodio.

La roccia esplorata è sempre stata in ogni caso il diabase.

Attualmente sia i sondaggi che le gallerie sono franati o allagati risultando perciò inaccessibili.

Nei vecchi Autori si fa poi menzione di altri minerali, visti più come curiosità mineralogiche che come possibili fonti di sfruttamento: SAVI e MENEGHINI (1851) fanno cenno alla presenza di stibina intorno alle putizze e alle esalazioni di H_2S e CO_2 a Micciano. JERVIS (1874) parla laconicamente di «antimonio», presso Micciano, ed ancora «zolfo coltivato ad intermittenza su piccola scala in un giacimento di pochissima importanza e che non può avere alcun avvenire. Lo zolfo è nativo».

Anche LOTTI (1901) parla di antimonio e zolfo collegandolo alla presenza di putizze, avanzando l'ipotesi che costituissero le ultime manifestazioni di antichi soffioni.

Infine D'ACHIARDI (1873), ricordando antimonio e zolfo, scrive: «...si trovano anche filoni quarzo-antimoniferi e cristallini di zolfo».

STRATIGRAFIA

Sul terreno è stato possibile distinguere un complesso alloctono articolato in due Unità stratigrafiche: a) il Complesso Ofiolitifero (Unità del Bracco); b) la Formazione di Lanciaia. Sopra il complesso alloctono affiorano in ampie zone i terreni del Neoautoctono.

Al contrario di quanto generalmente avviene in tutta la regio-

ne, qui non compare il substrato a Serie Toscana e nemmeno il Flysch calcareo-marnoso e l'Unità di Canetolo sui quali si estende la coltre ofiolitifera.

L'ALLOCTONO

a) *Complesso Ofiolitifero*

Affiora per un'estensione notevole, ma generalmente, a causa di laminazioni tettoniche, non presenta un'esposizione regolare e completa della serie. Questo complesso, per interposizione della formazione di Lanciaia, può essere suddiviso in due Unità: una inferiore e l'altra superiore che tuttavia presentano caratteri litologici identici.

I) *Serpentina - Gabbro - Diabase*

Tutti e tre gli elementi sono presenti, ma con netta prevalenza della serpentina rispetto agli altri. La serpentina occupa l'angolo N-W della carta dove costituisce la massa del Monte Aneo, forma una striscia ad Est dell'Abetina con andamento circa N-S ed infine compare nei pressi di Micciano.

Questa roccia in superficie è notevolmente alterata, tuttavia in alcuni tagli recenti (Podere Treggiaia) è stato possibile osservarla nel suo aspetto inalterato, accompagnata da filoncelli di crisotilo a fibra corta e dura.

Il gabbro si ritrova in affioramenti di estensione limitata disseminati in tutta la zona, e nei casi in cui è inalterato rivela grana da media a grossa.

I più importanti affioramenti di diabase costituiscono lo sperone roccioso su cui sorge l'abitato di Micciano; anche qui, superficialmente, la roccia è molto alterata e di colore marrone per la presenza di ossidi di ferro.

Il diabase manifesta forme sia massicce che filoniane con frequenti «Pillow-lavas».

La potenza di questi ammassi ofiolitici è limitata a causa delle dislocazioni tettoniche di cui sono state oggetto. Nella zona di contatto tra il gabbro ed il diabase sono state eseguite in passato ricerche per minerali di Cu, certamente per l'identica giacitura riscontrata nella vicina Montecatini Val di Cecina, dove agli inizi

del secolo si erano sviluppati lavori minerari che ne avevano fatto la più importante miniera di Cu italiana.

II) *Diaspri*

Presentano colore rosso cupo, straterelli con spessore di circa 10 cm con frattura ortogonale alla stratificazione, spesso separati tra loro da sottili veli argillosi. La formazione giace generalmente sul diabase ed è interessata da piccole pieghe; altre volte foma minimi affioramenti al contatto con gabbro e serpentina.

Il diaspro appare talvolta mineralizzato con sottili straterelli di ossido di Mn specie in località Poggio al Quattrino, dove sono stati compiuti in passato tentativi di sfruttamento. Gli affioramenti di Diaspro sono limitati, tra questi il più importante è quello sopra citato di Poggio al Quattrino.

Il fatto che i diaspri, costituenti parte della copertura delle Ofioliti, siano così scarsamente rappresentati in affioramento, potrebbe anche esser dovuto all'intensa laminazione subita da tutto il complesso Ofiolitifero ed in modo particolare dalla coltre sedimentaria.

L'età è riferibile al Malm LAZZAROTTO e MAZZANTI (1976), anche per correlazione con i Diaspri della Serie Toscana.

III) *Calcari a calpionelle*

Sono calcari a grana finissima, con strati separati da veli argillosi, a frattura concoide, di colore grigio chiaro tendente al rosa, spesso attraversati da vene molto sottili di calcite secondaria.

L'età è compresa fra Berriasiano e Valanginiano (DALLAN e Al., 1968; LAZZAROTTO e MAZZANTI 1976).

Di questa formazione restano solo dei brandelli che affiorano nei pressi di Macchion del Lupo (lato Sud).

IV) *Argille con calcari palombini*

Questa formazione è caratterizzata da argille finemente fogliettate di colore grigio con intercalazioni di strati calcareo-silicei pure grigi, a grana fine ma ruvidi al tatto. Talvolta compaiono delle arenarie quarzose in banchi di spessore molto variabile e con un colore che va dal marrone scuro nelle superfici alterate al grigio nelle fratture fresche. Le Argille con calcari palom-

bini affiorano in una vasta area della carta, con morfologia tipica caratterizzata da rotture di pendio e vaste spianate leggermente ondulate. L'età della formazione è riferibile al periodo che dal Titonico va ai primi piani del Cretaceo inferiore (LAZZAROTTO e MAZZANTI, 1976).

b) *Formazione di Lanciaia*

È costituita da tre membri che procedendo dall'alto al basso sono:

I) Conglomerati e brecce ad elementi in gran parte ofiolitici;

II) Siltiti, arenarie e marne, con livelli di brecce intercalate

III) Arenarie quarzose, calcari marnosi e marne («Membro del Podere Taucci»).

La formazione alloctona poggia sul Complesso ofiolitifero inferiore (Unità del Bracco) in particolar modo sulle Argille con calcari palombini, anche se non mancano contatti con la serpentina o il gabbro ed il diabase.

L'affioramento presenta estensione notevole ed una successione completa dei tre membri un poco a N-E della località detta Sorgente Sulfurea sulle sponde del Torrente Adio, e all'entrata del paese di Micciano dal lato di casa Renaio.

I) *Conglomerati e brecce*

Sono formati da elementi arrotondati, ma talvolta anche spigolosi, per la maggior parte provenienti da rocce ofiolitiche ed in quantità minore dal calcari, dalle arenarie e anche dai diaspri.

Gli elementi hanno dimensioni comprese tra 1 e 20 cm, mentre il cemento è prevalentemente arenaceo.

La parte più minuta della breccia, che è anche la più abbondante, si trova in alto rispetto a quella più grossolana mostrando così una certa classazione nella deposizione. Spesso questo membro sostituisce completamente gli altri due della formazione, raggiungendo talvolta potenze notevoli, e rappresenta sempre il termine di passaggio del Complesso ofiolitico ai membri arenacei e calcarei della Formazione di Lanciaia. Il contatto per faglia tra la formazione delle brecce ed il «Membro del Podere Taucci» (Località Sorgente Sulfurea) è sede della mineralizzazione ad antimonite oggetto di questa ricerca.

II) *Siltiti, Arenarie e Marne*

Questo termine compare nella zona con un paio di affioramenti di estensione limitata nei pressi del paese di Micciano e sulle sponde del Torrente Adio dove si presenta in successione completa.

La maggior parte del sedimento è costituito da strati arenacei talvolta marnosi con spessore oscillante tra 10 e 15 cm che passano a calcari arenacei di spessore maggiore. La parte basale di questo sedimento si apre con livelli di argille siltose stratificate, a frattura ortogonale alla stratificazione. L'alternanza di livelli siltosi ed arenacei si ripete più volte ritmicamente per sfumare infine in strati decisamente argillosi.

L'età di questo termine si ritiene compresa fra il Paleocene medio e l'Eocene inferiore, CERRINA FERONI e MAZZANTI (1967).

III) *«Membro del Podere Taucci»*

È formato per la maggior parte da arenarie quarzose, calcari arenacei e marnosi e sottili veli di marne. Nella zona esaminata, all'interno della Formazione di Lanciaia, come estensione risulta minore solo alle brecce e costituisce generalmente la parte sommitale della formazione.

Quando prevale la formazione arenacea il complesso si mostra stratificato e gradato, quando prevale la formazione marnosa la parte arenacea è alla base delle sovrastanti bancate marnose: È proprio la frequenza ed anche il maggior spessore con cui le marne si presentano nella parte sommitale del termine, che ci permette la distinzione tra il «Membro del Podere Taucci» e le Arenarie, Siltiti e Marne.

Alla base delle brecce vi è una certa discordanza con il complesso ofiolitifero inferiore dato che questo era già dislocato al momento della deposizione della Formazione di Lanciaia. Il «Membro del Podere Taucci» supera raramente, nella pendenza degli strati, i 35°.

L'età complessiva della Formazione di Lanciaia risale al periodo compreso tra il Paleocene superiore e l'Eocene inferiore e medio (SIGNORINI, 1962; LAZZAROTTO, 1966; LAZZAROTTO e MAZZANTI, 1976).

Le caratteristiche litologiche però hanno reso problematico

l'inquadramento ed il rapporto della Formazione di Lanciaia con le altre nell'ambito delle coltri liguri.

Neoautoctono

I sedimenti neoautoctoni occupano tutta la zona settentrionale della carta geologica. I termini principali del complesso, procedendo dal basso versi l'alto sono:

d) Formazione lacustre (Miocene superiore)
e) Formazione marino-lagunare (Miocene superiore)
f) Sedimenti marini (Pliocene inferiore)

d) *Formazione lacustre*

È rappresentata essenzialmente da conglomerati poligenici, nei quali i ciottoli con dimensioni comprese tra 2 e 20 cm e appartenenti alle formazioni alloctone liguri sono compresi in un cemento argilloso e con matrice sabbiosa dello stesso colore. Nella parte sommitale si incontrano livelletti di argille sabbiose. Questi conglomerati sono disposti in serie di bancate di potenza variabile. L'età viene riferita al Tortoniano sup.-Messiniano medio (Lazzarotto e Mazzanti, 1976).

e) *Formazione marino-lagunare*

Questa Formazione è costituita da due tipi litologici diversi: I) Argille con *Pycnodonta navicularis*; II) Gessi. Alla base compaiono le Argille a *Pycnodonta* che si distinguono dalla sovrastante formazione gessifera per una forte presenza del termine argilloso e sabbioso, con intercalazioni di livelli non molto potenti di gesso. Verso il tetto compaiono pure lenti di ciottoli. La potenza di questo complesso è notevole. La Formazione dei gessi è costituita da alternanze di argille e arenarie con bancate di gesso di spessore notevole (10 m).

f) *Sedimenti marini*

I sedimenti appartenenti a questo ciclo affiorano per un ampio tratto nella zona a Nord di Micciano sul fianco destro del Botro Fiascolla, ed in misura molto minore sulla sinistra del Botro

del Rio. Nell'area suddetta è stato possibile distinguere: Argille azzurre con *Pycnodonta navicularis* (Pliocene inf.) e Calcari con detriti organogeni e sabbia (Pliocene medio) MAZZANTI, 1966a, 1966b.

TETTONICA

I lineamenti di questa zona si inquadrano nella complessa problematica rappresentata dall'impilamento delle Unità Liguri a Sud dell'Arno.

Come già detto affiorano l'Unità del Bracco e la Formazione di Lanciaia, comprensiva di vari membri, con rapporti intercorrenti non sempre chiari, e ciò anche a causa dell'estesa copertura, dei depositi neogenici.

Dalla sezione B risulta che la Formazione di Lanciaia appare interposta tra due elementi strutturali: uno inferiore costituito dalle Argille a Palombini ed uno superiore rappresentato da Ofioliti in senso lato ed ancora Argille e Palombini.

Sull'unità superiore si osservano affioramenti della stessa formazione di Lanciaia, pizzicati nelle strutture della stessa Unità.

Dalla letteratura geologica risulta che la Formazione di Lanciaia, del Paleocene-Eocene inferiore, ha sedimentato i suoi vari termini sull'Unità ofiolitifera che chiamiamo qui Unità del Bracco, dopo che questa aveva subito la fase tettonica del Paleocene.

Il fatto che la Formazione di Lanciaia sia interposta tra un elemento inferiore ed uno superiore della stessa Unità del Bracco, porta a concludere che l'elemento tettonico superiore abbia raggiunto l'attuale posizione in fasi tettogenetiche più tardive.

L'elemento tettonico superiore dell'Unità del Bracco potrebbe rappresentare o una diverticolazione tardiva dell'elemento strutturale inferiore, oppure il fianco normale di una grande piega coricata, di cui però mancherebbe il fianco rovescio, e del quale, dati i limiti e gli interessi di questo lavoro, non conosciamo né la posizione della cerniera e neppure la vergenza del movimento.

Questa fase tardiva sembra comunque precedente alla formazione del bacino neogenico della Valle della Trossa, in quanto le faglie a direzione NW-SE, responsabili della formazione di questo bacino, non sono interessate dai piegamenti di questa fase.

In definitiva il piegamento tardivo dovrebbe essere limitato

ad un intervallo ristretto di tempo, compreso fra l'età dell'impilamento principale appenninico (Tortoniano) e l'età dei primi depositi neogenici.

La giacitura dei sedimenti neogenici sembra infatti piuttosto tranquilla, e non mostra di aver subito disturbi dovuti a movimenti traslativi.

La mineralizzazione

L'affioramento è localizzato nei pressi della Sorgente Solfurea, lungo la faglia che porta a contatto le marne e calcari del «Membro del Podere Taucci» con le brecce poligeniche della Formazione di Lanciaia.

La mineralizzazione compare quasi esclusivamente lungo le pareti della faglia diretta, penetrando solo limitatamente nei due tipi litologici, ma in misura maggiore nelle brecce rispetto ai calcari marnosi. Questa preferenza è senza dubbio da imputare alla maggiore permeabilità della formazione brecciata.

La faglia è da riferirsi alle manifestazioni della tettonica tardiva che ha interessato tutta la zona, favorendo talvolta l'instaurarsi di episodi idrotermali di temperatura medio-bassa.

In tutti i giacimenti antimoniferi della Toscana meridionale l'antimonio è legato a fenomeni distensivi pliocenici, Arisi Rota e Vighi (1972), Dessau (1952), Dessau e De Stefanis (1969) e Dessau, Duchi e Stea (1972); le soluzioni sono risalite per faglie attraverso rocce porose o permeabili, fermandosi poi al contatto di pacchi di rocce impermeabili o semipermeabili come le argille o i flysch cretaceo-eocenici dando origine a masserelle o sottili lenti mineralizzate. A Micciano la situazione tettonica si presenta identica agli altri depositi, mentre diversa è la situazione litologica. Mancando qui il «tetto» impermeabile, la mineralizzazione non ha avuto modo di concentrarsi e si è dispersa interessando la faglia diretta per tutta la sua lunghezza, formando degli aggregati di discrete dimensioni (cristalli di alcuni cm) soltanto nelle cavità o nelle spaccature della roccia.

La zona è interessata da sorgenti solfuree di temperatura bassa e da putizze con forte sviluppo di H_2S. Questi fenomeni, ancora attuali, hanno sbiancato in maniera evidente le rocce circostanti, solfatizzandole e silicizzandole. Alla base della putizza mag-

giore la roccia è alteratissima e contiene tracce di un minerale di colore verde: probabilmente smaragdite. In questa zona l'antimonite è a diretto contatto con lenti di pirite.

Quasi ovunque, dove è presente l'antimonite, si incontrano veli di ossisolfuro di Sb, la kermesite, che ricopre i cristalli di antimonite con una patina di colore dal rosso mattone al viola. L'alterazione è così estesa che talvolta la kermesite sostituisce totalmente l'antimonite. Questo minerale viene ricordato sia da D'Achiardi (1873) che però non ne conosceva la provenienza da Micciano, sia da Coquard (1848-49); che ne parla a proposito dell'antimonio di Pereta attribuendone la formazione ai «solfuri delle mofete».

Talvolta è presente pure l'altro ossisolfuro di Sb: la cervantite, in patine, e in croste spugnose o masserelle di colore bianco giallastro chiaro, piuttosto lucenti, come già descritte nel secolo scorso da D'Achiardi (1873).

Strettamente legata a questa mineralizzazione è la presenza dello zolfo, ancora in via di deposizione, da sorgenti solfuree ed esalazioni gassose.

Queste manifestazioni sono tutte allineate lungo il piano di faglia testimoniando così la stretta connessione tra gli episodi tettonici e la genesi del giacimento.

Lo zolfo e prodotti di alterazione ricoprono con patine di color giallo o verde o celeste chiaro le rocce circostanti, e talvolta anche il minerale di antimonio.

Quello dello zolfo non è un fenomeno limitato alla sola località di cui stiamo parlando, si è potuto infatti verificare la presenza di questo elemento anche in altre località, distanti però dal paese di Micciano. Jervis (1874) ricorda che nel secolo scorso sono stati compiuti tentativi di sfruttamento dello zolfo, fatto del resto confermato dagli anziani abitanti del luogo; tentativi compiuti a più riprese anche in epoche recenti hanno però sempre sortito esito negativo.

Su tutta l'area mineralizzata è stata eseguita un'attenta campionatura. Dall'esame microscopico delle sezioni lucide ricavate dai campioni raccolti è stato possibile ricostruire la paragenesi del deposito costituita dalle seguenti specie mineralogiche: antimonite, pirite, melnicovite-pirite, blenda, calcopirite, teraedrite, galena, bournonite, boulangerite, berthierite, cinabro, marcasite, bornite, covellina, cerussite, anglesite, kermesite, cervantite, pere-

taite (segnalatami dal prof. P. ORLANDI che su questo minerale ha un lavoro in corso di pubblicazione).

Senza dubbio il minerale più abbondante è l'antimonite che ingloba frequentemente cristalli di quarzo; spesso è in rapporto diretto con galena, calcopirite, cinabro. Frequenti sono pure aghetti di antimonite immersi in ganga quarzosa e riuniti tra loro a formare piccoli ciuffi raggiati (Fig. 1).

Fig. 1 - Aghetti di antimonite inclusi nel quarzo; luce naturale; x 200.

L'antimonite penetra, insieme al quarzo, anche in fratture della galena (Fig. 2).

Certe volte l'antimonite è pseudomorfa della galena, della quale eredita pure i caratteristici «triangular pits».

In alcuni campioni il minerale mostra a nicols incrociati estinzione ondulata (Fig. 3), altre volte invece si presenta fratturato, sminuzzato e penetrato lungo le fratture da veli di kermesite. Questi fatti dimostrano che sul deposito hanno agito stress tettonici di diversa intensità, e che quindi sarebbero da imputare ai movimenti distensivi verificatisi sia durante che dopo la deposizione del minerale (il minerale si deponeva mentre era ancora in atto il movimento tettonico).

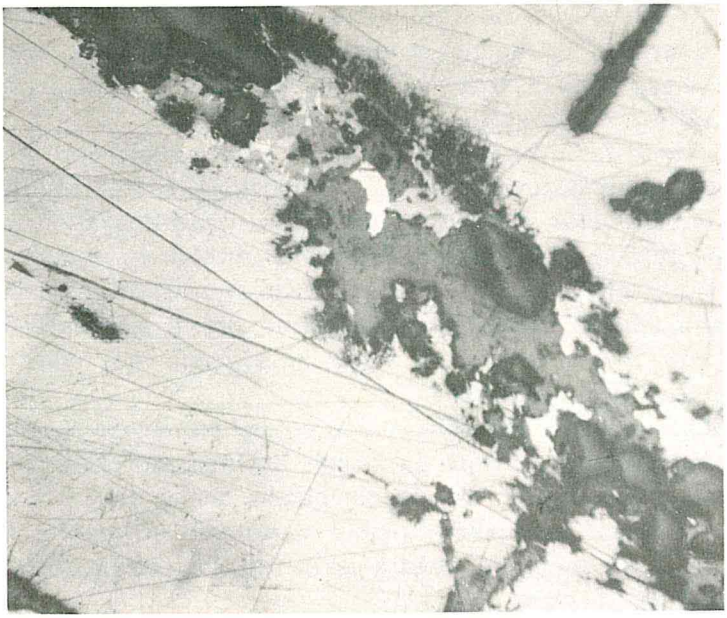


Fig. 2 - Antimonite (grigio di varie tonalità fino al bianco) riempie insieme al quarzo (grigio scuro) una frattura nella galena (grigio chiaro); luce naturale; x 200.

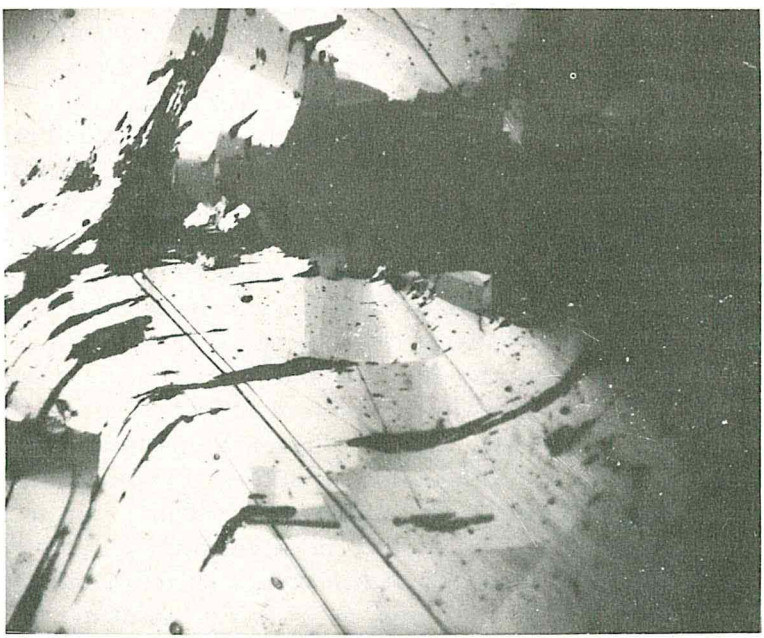


Fig. 3 - Antimonite piegata e con estinzione ondulata; nicol incrociati; x 100.

La pirite si ritrova sotto forma di minutissimi granelli nella ganga quarzosa ed anche in plaghette all'interno di insenature lungo i margini dei cristalli di quarzo. In altre zone si presenta in minuscoli grani con abito cristallino idiomorfo.

La pirite la incontriamo anche in associazione con la blenda ed in aggregati costituiti da galena, calcopirite, bournonite e covellina. Certe volte la pirite segue i piani cristallografici della barite (che sarà menzionata in seguito), o avvolge in maniera continua cristalli di blenda. Frequenti sono le alterazioni della pirite in marcasite, che si distingue dalla prima per il suo colore nettamente più bianco e per la forte anisotropia nei colori: bleu, giallo-verde, grigio-violetto.

Anche la melnicovite-pirite, con colore più bruno rispetto alla pirite, leggermente anisotropa e con durezza variabile, è abbondantemente disseminata in piccole plaghe anche dentro il quarzo, ma con maggior frequenza lungo i bordi dell'antimonite (Fig. 4). Generalmente comunque mostra struttura criptocristallina ed avvolge cristalli di pirite.

La blenda, a nicols incrociati, presenta struttura zonata con riflessi interni che variano dal rosso al marrone scuro al marrone chiaro ed al giallo, a seconda delle zone. Frequentemente questo minerale contiene inclusi di calcopirite di varia forma ma sempre di dimensioni limitate. Altre volte la calcopirite attraversa completamente, con venette secondarie, elementi di blenda.

La calcopirite si trova principalmente in associazione con galena, bournonite e tetraedrite. Molto spesso tra galena e calcopirite si frappongono orli di bournonite. Minutissime «gocce» di calcopirite sono state osservate incluse nell'antimonite. Con ogni probabilità le generazioni di calcopirite sono almeno due: la prima deposta sotto forma di inclusi nella blenda; la seconda è quella che forma venuzze secondarie nella blenda e che si associa con tetraedrite, galena e bournonite, alle quali è circa contemporanea.

La tetraedrite è generalmente eteromorfa ed ha grana fine, si ritrova sempre a contatto con la calcopirite. Identica giacitura presenta la bornite, che compare però soltanto in tracce minime.

La bournonite, abbastanza frequente, si incontra sia in grani isolati nel quarzo che come incluso nella calcopirite; nella galena la troviamo sia sotto forma di inclusi che come bordi più o meno continui intorno ai vari grani (Fig. 5). Da queste strutture si deduce abbastanza chiaramente che la bournonite ha iniziato a cristal-

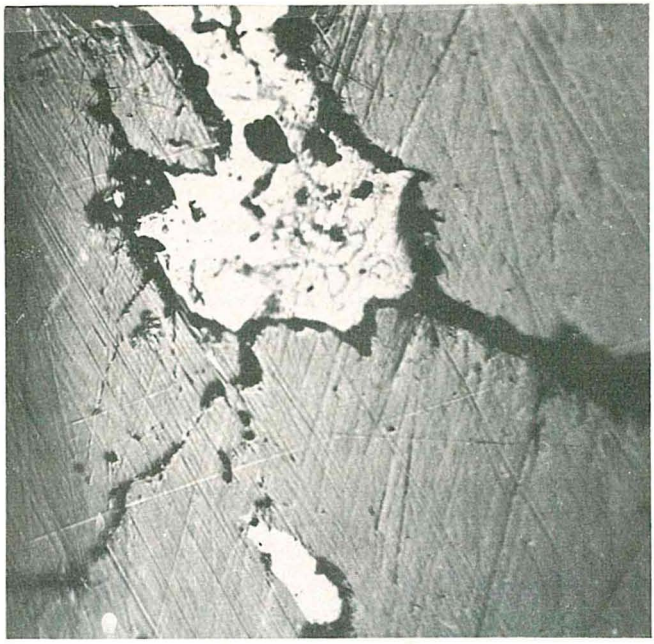


Fig. 4 - Plaga di melnicovite-pirite (grigio chiaro) nella antimonite (grigio scuro); luce naturale; x 150.

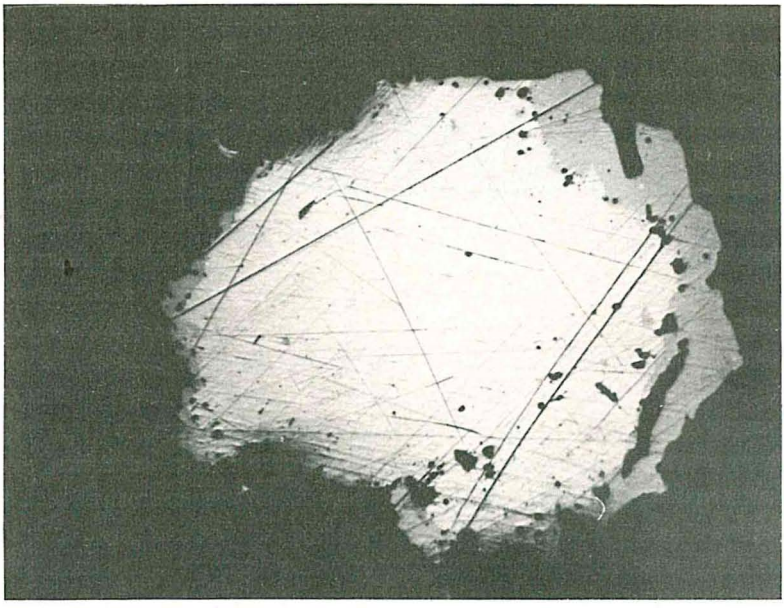


Fig. 5 - Galena (bianco) circondata da un bordo di bournonite (grigio scuro) nella barite (nero); luce naturale; x 150.

lizzare con la galena continuando poi anche dopo che questa aveva cessato di deporsi.

In stretta associazione con la bournonite, ma in quantità minore, compare la boulangerite che si distingue dalla precedente per il suo netto pleocroismo di riflessione e per l'anisotropia più marcata.

Abbastanza interessante è la presenza di qualche cristallino di berthierite, la cui presenza nei giacimenti antimoniferi toscani è stata segnalata solo una volta FORNASERI M. (1941). Il minerale, nettamente idiomorfo, presenta un colore bianco-grigio, ed anisotropia forte e simile a quella dell'antimonite, ma rispetto a questa mostra colori d'interferenza più vividi (Fig. 6).

Fig. 6 - Cristallo di berthierite (grigio chiaro) nella antimonite (grigio scuro); luce naturale; x 250.

La galena è abbondante e non presenta caratteri ottici particolari. Spesso i suoi bordi sono alterati in cerussite; più spesso la ritroviamo immersa nella ganga baritica, mentre in alcuni campioni si presenta sotto forma di minutissimi cubetti nel quarzo.

Grani di pochi micron di un minerale grigio con potere riflettente medio basso, anisotropo, ma con effetti mascherati da forti riflessi interni rossi, fanno pensare che si tratti di cinabro, ma date le ridotte dimensioni e l'abbondante presenza di kermesite in questi campioni, lasciano qualche margine di dubbio nella deter-

minazione. Questi grani sono immersi nel quarzo in prossimità dei già citati ciuffetti di aghi di antimonite.

La ganga è costituita da barite e quarzo entrambi molto abbondanti. Il quarzo contiene vari minerali e si ritrova in brandelli, come residuo di sostituzione, lungo i piani di sfaldatura della barite (Fig. 7). Altre volte il quarzo presenta abito cristallino idiomorfo, specie nei campioni più ricchi di antimonite, altre invece, come già detto, include aghetti d'antimonite e granelli di cinabro.

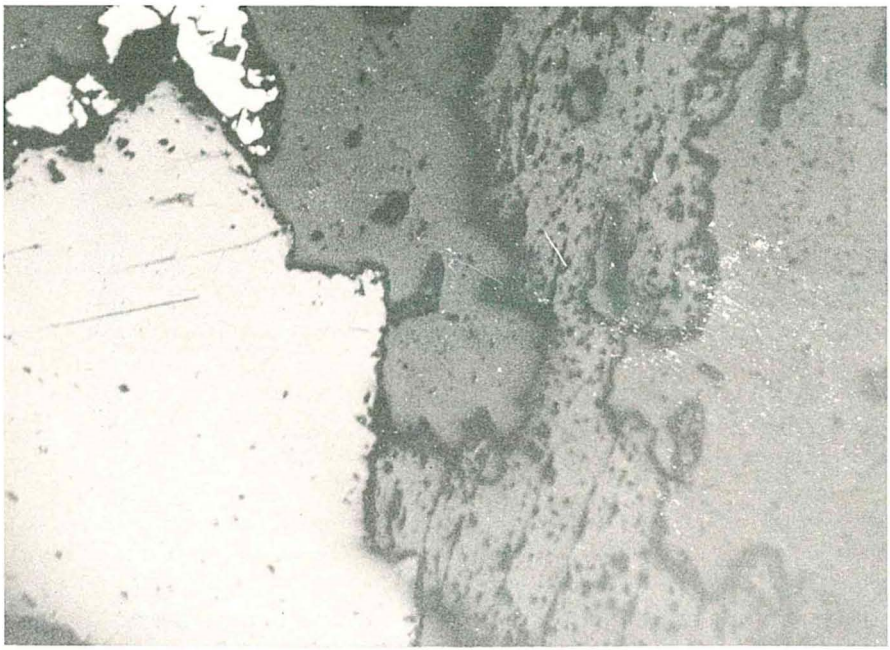
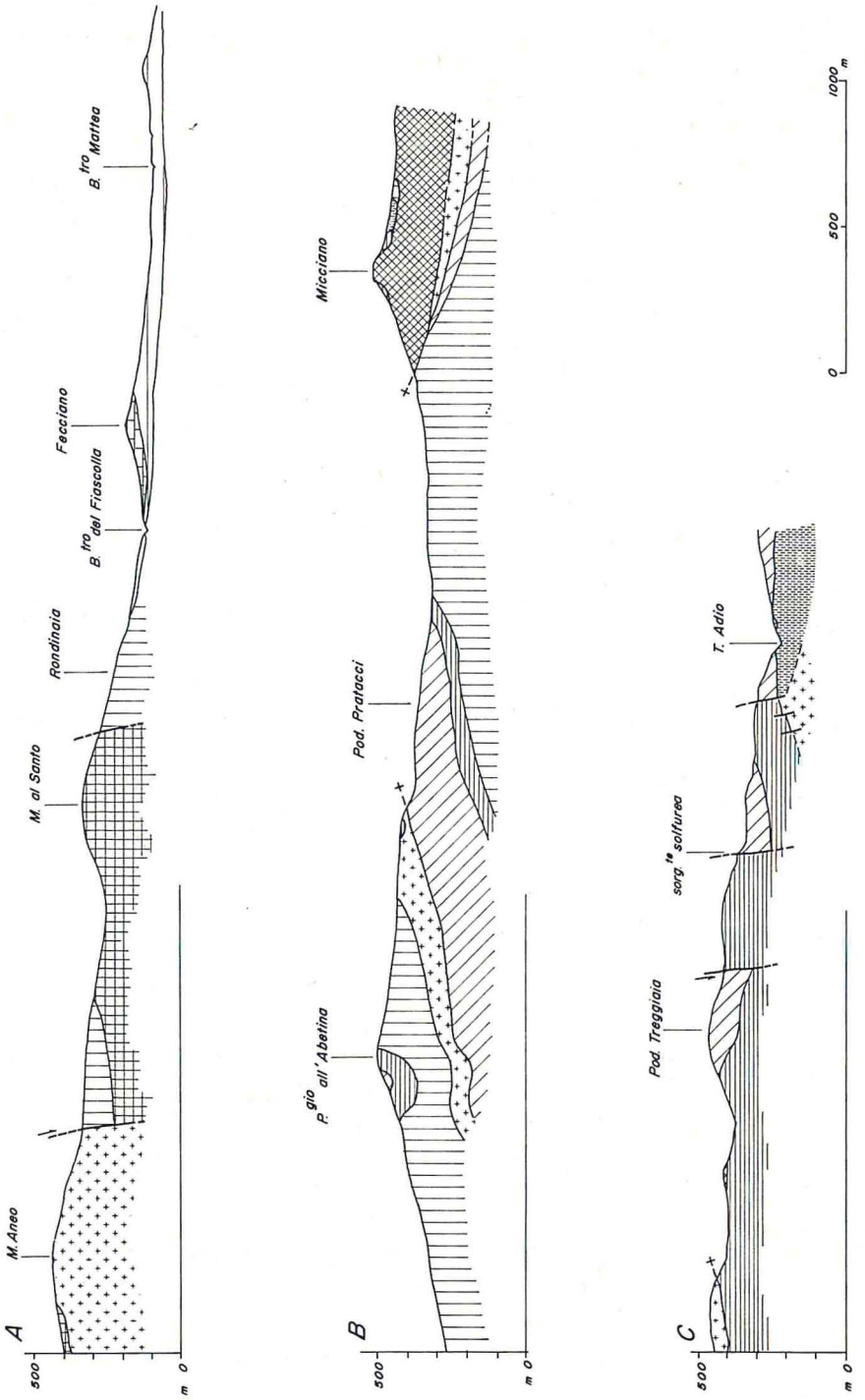


Fig. 7 - Pirite (bianco), blenda (grigio chiaro), barite con tracce di sfaldatura (grigio medio) e brandelli di quarzo (grigio scuro) in rilievo; luce naturale; x 100.

Il quarzo con i bordi riassobiti è il minerale che si è deposto per primo, mentre quello idiomorfo e senza tracce d'attacco costituisce una seconda generazione, ma con ogni probabilità il quarzo ha continuato a depositarsi durante tutta la fase mineralizzante fino a costituire insieme all'antimonite e allo zolfo nativo l'ultima «coda» della mineralizzazione stessa.

Quasi tutti i minerali della paragenesi si trovano disseminati


A
M. Aneo
M. al Santo
Rondinaia
B.tra del Fiascolla
Facciano
B.tra Mattea
500
m 0
B
P.gio all'Abetina
Pod. Pratacci
Micciano
500
m 0
C
Pod. Treggiaia
sorg.te solfurea
T. Adio
500
m 0
0
500
1000 m

LEGENDA

1. Alluvioni e Detriti (Quaternario) - 2. Calcari arenacei con detriti organogeni e sabbia (Pliocene medio) - 3. Argille azzurre marine con *Pycnodonta navicularis* (Pliocene inf.) - 4. Gessi argille e arenarie (Miocene sup.) - 5. Argille con *Pycnodonta navicularis* (Miocene sup.) - 6. Conglomerati lacustri Miocene sup.) - 7. Calcari marnosi ed arenarie (Membro «Podere Taucci») - 8. Lenti di brecce intercalate alla Formazione di Lanciaia - 9. Arenarie, silt e marne - 10. Brecce e conglomerati (Formazione di Lanciaia 7, 8, 9, 10: Paleocene sup./Eocene Medio) - 11. Argille e Calcari a Palombini (Cretaceo inf.) - 13. Diaspri (Giurese sup.) - 14. Diabase - 15. Gabbro - 17. Serpentina (Complesso Ofiolitifero: 11, 12, 13, 14, 15, 16) - 17. Faglie - 18. Contatti tettonici.

ed in quantità limitate nella barite o nel quarzo, e se si eccettua la galena sono raramente associati con l'antimonite, che costituisce il minerale di gran lunga più abbondante del deposito.

Dai rapporti morfologici delle varie specie mineralogiche riconosciute è possibile ricostruire una successione, che inizia con il quarzo e prosegue con pirite, blenda, calcopirite I, tetraedrite, calcopirite II, galena, boulangerite, bournonite, barite, antimonite, berthierite, cinabro, quarzo e zolfo.

L'insieme dei caratteri riconosciuti al microscopio e descritti in precedenza, le strutture e le tessiture dei minerali, l'attività ancora attuale delle manifestazioni fumaroliche nelle quali è stata riscontrata la presenza di CO_2, quindi con caratteristiche acide, e la contemporanea presenza di antimonite, cinabro e zolfo ci consentono di concludere che la deposizione è avvenuta in fase idrotermale con temperature da medie a basse.

Quest'ipotesi trova conferma anche nel lavoro di MANUCHRYANTS e Al. (1971) che riporta numerosi dati di depositi idrotermali di Sb e Hg asiatici. Questi Autori attraverso studi sulle inclusioni fluide e su analisi termodinamiche di equilibrio affermano:

— che la temperatura di formazione di antimonite e cinabro nei depositi idrotermali non supera i 250°C, e nella maggior parte dei casi è compresa tra 75° e 200°C;

— la pressione delle soluzioni durante la cristallizzazione di Sb e Hg va da poche decine a 1500 atm.;

— la presenza di CO_2 nelle inclusioni fluide dimostra il loro carattere leggermente acido;

— le analisi termodinamiche di equilibrio nei sistemi Sb - S - H_2O e Hg - S - H_2O mostrano che le temperature basse e soluzioni acide fevoriscono la cristallizzazione di antimonite e cinabro (Fig. 8).

Nel caso di Micciano qualche dubbio esiste caso mai sulla localizzazione precisa della provenienza dei fluidi mineralizzatori.

AUBERT, BOULADON e MARINELLI (1968) sostengono per l'antimonio toscano un'età pliocenica, suggerendo un collegamento tra episodi di vulcanismo acido, messa in posto di intrusioni granitiche dell'Elba e delle altre isole vicine, e la ridistribuzione dell'Sb e dell'Hg. La distribuzione dei giacimenti antimoniferi toscani è in-

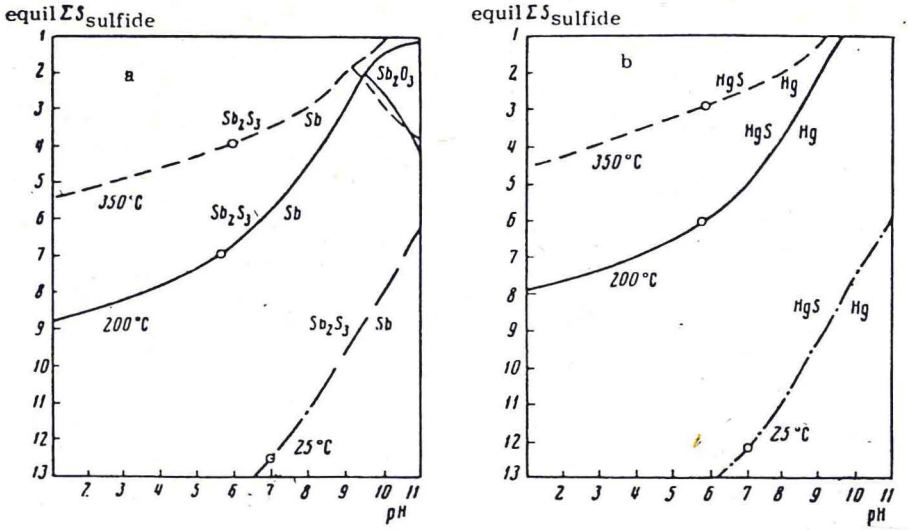


Fig. 8 - Campi di stabilità dei componenti nei sistemi: Sb - S - H_2O (a) e Hg - S - H_2O con $S_{solfato}$ = 1.10^{-5} mome/1000 g H_2O) punto neutro (a_{M^+} = a_{OH^-}) (Da Manucharyants, 1971).

fatti periferica rispetto a tali intrusioni, con un raggio di 70 Km dove si assiste ad una netta diminuzione di termalità degli affioramenti mineralizzati man mano che ci si allontana dalle intrusioni e cioè da W ad E.

Anche Micciano può con facilità essere collocato in questo quadro, ma vista la vicinanza geografica sia ai fenomeni vulcanici effusivi che alla regione boracifera il collegamento con quest'ulrima è certamente più immediato e credibile. L'origine idrotermale risulta così inequivocabile ed è appena il caso di ricordare che le acque (come per i vicini soffioni) sono in buona parte di origine vadosa.

RINGRAZIAMENTI

Mi è gradito ringraziare il Dr. C. Baldacci ed il Sig. Braga che con l'Ing. G. Dessau mi hanno accompagnato sul terreno. A Dessau ed al Dr. A. Cerrina Feroni va inoltre un particolare ringraziamento per la lettura critica di questo lavoro.

BIBLIOGRAFIA

ARISI ROTA F., VIGHI L. (1972) - Le mineralizzazioni a pirite e solfuri misti. *Rend. Soc. It. Min. e Petr.*, **27**, Fasc. spec., 370-422.

AUBERT G., BOULADON J., MARINELLI G. (1968) - Deposition des gites d'antimoine de Corse et de Toscana par rapport aux granites de l'Ile de Elbe. Inedito.

BRANDI G.P., DALLAN L., LAZZAROTTO A., MAZZANTI R., SQUARCI P., TAFFI L., TREVISAN L. (1968) - Note illustrative alla carta geologica d'Italia (1:100.000) F. 119 (Massa Marittima). *Serv. Geol. d'Italia.*

CERRINA FERONI A., MAZZANTI R. (1967) - Stratigrafia delle formazioni alloctone della Toscana meridionale. 4): La Formazione di Lanciaia nella zona di Querceto, Micciano, Libbiano e Monterufoli in Val di Cecina.*Boll. Soc. Geol. It.*, **86**, (4), 673-685.

CERRINA FERONI A., PATACCA E., PLESI G. (1973) - La zona di Lanciaia fra il Cretaceo inferiore e l'Eocene inferiore. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, ser. A, **80**, 162-187.

CORPO DELLE MINIERE (1880-1970) - Relazione sul servizio minerario e statistica delle industrie estrattive (inedito).

COQUAND H. (1848-49) - Sur un filon antimonifère, les solfatares, les alumières et les lagoni de la Toscane, et sur l'accroissement de la temperature en profondeur. *Bull. Soc. Geol. Fr.*, **6**, 91-160.

D'ACHIARDI A. (1873) - Mineralogia della Toscana. *Ed. Nistri, Pisa.*

DALLAN L., GIANNINI E., SQUARCI P., TAFFI L. (1968) - Calcare a calpionelle Ligure. *Studi illustrativi della Carta Geol. d'It. Formaz. Geol. I°*, 131-144.

DESSAU G. (1952) - Antimony deposits of Tuscany. *Econ. Geol.*, **47** (4), 397-413.

DESSAU G., DE STEFANIS A. (1969) - Studio geologico della zona mercurifera di Cerreto Piano (Scansano - Grosseto). *Mem. Soc. Geol. It.*, **7** (3), 289-323.

DESSAU G., DUCHI G., STEA B. (1972) - Geologia e depositi minerari della zona dei Monti Romani-Monteti. *Mem. Soc. Geol. It.*, **11**, 217-260.

FORNASERI M. (1941) - Berthierite nell'antimonite a Marchi di Ravi. *Rend. Soc. Min. e Petr.*, **00**, (1), p. 59.

LERVIS G. (1874) - I tesori sotterranei d'Italia. *Ed. Loescher, Torino.*

LAZZAROTTO A. (1966) - Studio di una microfauna paleocenica nella Formazione di Lanciaia. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, ser. A, **73** (2).

LAZZAROTTO A., MAZZANTI R. (1976) - Geologia dell'alta Val di Cecina. *Boll. Soc. Geol. It.*, **95** (6), 1365-1487, 3 ff., 1 tab., 3 tav.

LOTTI B. (1901) - I giacimenti cinabriferi e antimoniferi della Toscana e la loro relazione con le rocce eruttive quaternarie. *Rass. Miner.*, **7**, 117-119 e 136-138.

LOTTI B. (1910) - Geologia della Toscana. *Mem. Descr. alla carta geol. d'It.*, **13**.

MANUCHARYNTS B.O., NAUMOV V.B., KHODAKOVSKIY I.L., VERNADSKIY V.I. (1971) - Physicochemical Conditions of Formation of Hydrotermal Deposits of Antimony and Mercury. *Geochemistry International*, **1970** (11-12), 911-923.

MAZZANTI R. (1966a) - Geologia della zona di Pomarance-Larderello (Provincia di pisa). *Mem. Soc. Geol. It.*, **5** (2), 105-138.

MAZZANTI R. (1966b) - Geologia della zona di Monteverdi Marittimo e Canneto in Provincia di Pisa. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, ser. A, **73** (2), 1-24.

RODOLICO F., CAROBBI G. (1976) - I minerali della Toscana. *Ed. Olschki, Firenze.*

SAVI P., MENEGHINI G. (1851) - Considerazioni sulla geologia della Toscana. In Murchison R.I.: Memoria sulla struttura delle Alpi, degli Appennini e dei Carpazi. Stamperia Granducale.

SIGNORINI R. (1962) - Descrizione geologica della Toscana a Sud dell'Arno. *Mem. Soc. Geol. It.*, **4** (1).

SIGNORINI R., CENTAMORE E., CONATO V. (1963) - La Formazione di Lanciaia in Val di Cecina. *Boll. Serv. Geol. It.*, **82** (2), 83-100.

SQUARCI P., TAFFI L. (1963) - Geologia della zona di Chianni, Laiatico e Orciatico. *Boll. Soc. Geol. It.*, **82** (2), 219-290.

TREVISAN L. (1952) - Sul complesso del Miocene superiore e del Pliocene della Val di Cecina e sui movimenti tettonici tardivi in rapporto ai giacimenti di lignite e salgemma. *Boll. Soc. Geol. It.*, **70** (1), 65-78.

(ms. pres. il 30 settembre 1983; ult. bozze il 31 dicembre 1983)