

L. LEONI (\*), C. MONTOMOLI (\*), R. CAROSI (\*)

## IL METAMORFISMO DELLE UNITÀ TETTONICHE DEI MONTI PISANI (APPENNINO SETTENTRIONALE)

**Riassunto** - In questo lavoro vengono riportate le stime delle condizioni fisiche del metamorfismo subito dalle unità tettoniche del Monte Serra, di S. Maria del Giudice e della Falda Toscana affioranti nei Monti Pisani. I risultati emersi dagli studi durante gli ultimi due decenni sono stati integrati con analisi più recenti che comprendono, oltre alle metodologie classiche, anche lo studio delle inclusioni fluide intrappolate nelle vene sin-tettoniche nell'Unità di Monte Serra.

**Parole chiave** - Metamorfismo, Inclusioni fluide, Monti Pisani, Appennino Settentrionale.

**Abstract** - *Metamorphism of the tectonic units of Monti Pisani (Northern Apennines)*. In this paper we summarize the available data concerning the physical conditions of metamorphism experienced by the Monte Serra, S. Maria del Giudice and Tuscan Nappe tectonic Units cropping out in the Monti Pisani area (Northern Apennines). The data acquired along the last 20 years have been integrated with more recent acquired data as well as data gained from fluid inclusion studies in syn-tectonic veins in the Monte Serra Unit.

**Key words** - Metamorphism, Fluid inclusions, Monti Pisani, Northern Apennines.

### INTRODUZIONE

L'assetto strutturale dei Monti Pisani è determinato fondamentalmente dalla sovrapposizione tettonica di tre unità principali: l'Unità del Monte Serra (Rau & Tongiorgi, 1974) costituita dai sedimenti clastici triassici del Verrucano e l'Unità di S. Maria del Giudice, nota anche come «Falda toscana metamorfica» (Giannini & Nardi, 1965; Rau & Tongiorgi, 1974) e dalla Unità della Falda Toscana. Quest'ultima affiora essenzialmente nel settore meridionale, occidentale e nord-occidentale, e si sovrappone tettonicamente sulle Unità del M. Serra e di S. Maria del Giudice.

L'Unità del M. Serra (indicata in seguito anche come Verrucano s.l.) e l'Unità di S. Maria del Giudice sono state interessate durante l'orogenesi alpina da un metamorfismo di basso grado riferibile alla facies degli scisti verdi (Franceschelli *et al.*, 1986).

In questo lavoro vengono riportate le stime delle condizioni fisiche del metamorfismo subito dalle unità tettoniche del Monte Serra, di S. Maria del Giudice e della Falda Toscana affioranti nei Monti Pisani. I risultati emersi dagli studi durante gli ultimi due decenni sono stati integrati con analisi più recenti che comprendono, oltre alle metodologie classiche, anche lo studio delle

inclusioni fluide intrappolate nelle vene sin-tettoniche nell'Unità di Monte Serra.

Di seguito viene fatto il punto sul metamorfismo e vengono riportati i risultati emersi fino ad oggi da questi studi con un breve cenno alle metodologie sperimentali mediante le quali tali risultati sono stati conseguiti. In Figura 1 è riportata la localizzazione dei campioni analizzati.

### INQUADRAMENTO GEOLOGICO

La struttura principale dei Monti Pisani è il risultato della prolungata interazione tra i margini continentali della placca Adria e del blocco Sardo-Corso. A seguito della chiusura dell'oceano Ligure-Piemontese la deformazione ha interessato il margine continentale della placca Adria portando all'individuazione delle diverse unità tettoniche e all'attuale strutturazione della catena. Da Est verso Ovest e dal basso verso l'alto si riconoscono l'Unità del Monte Serra, quella di S. Maria del Giudice e la Falda Toscana.

L'Unità del Monte Serra è costituita da sedimenti triassici appartenenti, da un punto di vista paleogeografico, al dominio toscano dell'Unità di Massa (Rau & Tongiorgi, 1974). Questi sedimenti aprono, nell'Appennino settentrionale, il ciclo sedimentario alpino (Cassinis *et al.*, 1979) e sono caratterizzati da una successione stratigrafica (Verrucano s.s.) rappresentata prevalentemente da sedimenti terrigeni di tipo alluvionale (Formazione della Verruca, Trias medio) che evolvono nel tempo verso sedimenti costieri e di delta fluviale (Formazione del M. Serra, Carnico). Questo complesso stratigrafico giace in discordanza su di un basamento paleozoico (Carbonifero Sup.-Permiano) costituito da filladi, quarziti, scisti e metarenarie. Sui metasedimenti del Verrucano si sovrappone tettonicamente l'Unità di S. Maria del Giudice, rappresentata da una successione di metasedimenti post-triassici (Norico-Retico/Oligocene) appartenente anch'essa al Dominio Toscano. Questa successione, a composizione prevalentemente carbonatica, termina in alto con modesti spessori di depositi torbiditici («Pseudomacigno»).

L'unità della «Falda Toscana», come già ricordato, è rappresentata soltanto da piccoli lembi che si sovrappongono tettonicamente all'Unità di S. Maria del Giudice e all'Unità del Monte Serra. Questi lembi, costituiti prevalentemente dalle formazioni carbonatiche inferiori di questa unità, sono rappresentati dal

(\*) Dipartimento di Scienze della Terra, via S. Maria 53, 56126, Pisa, Italy.

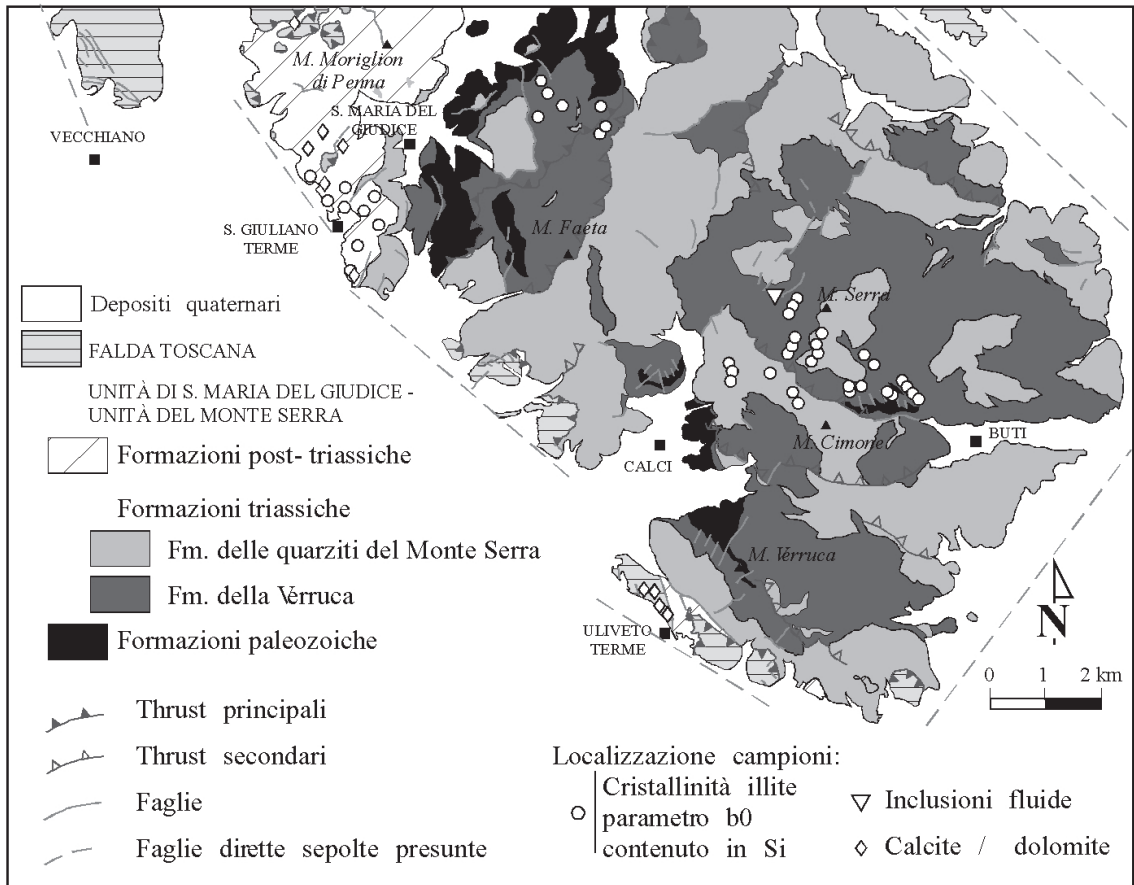


Fig. 1 - Localizzazione dei campioni analizzati nello studio del metamorfismo delle unità tettoniche dei Monti Pisani.

«Calcere Cavernoso» (Norico), dal «Calcere a *Rhaetavicula contorta*» (Retico) e dal «Calcere massiccio» (Hettangiano).

#### CARATTERI MINERALOGICI E RELAZIONI TRA DEFORMAZIONE E METAMORFISMO

##### Unità del Monte Serra

Sulla base delle indagini strutturali alla meso- e alla micro-scala è stato possibile stabilire che durante l'orogenesi alpina l'Unità del Monte Serra e l'Unità di S. Maria del Giudice hanno subito un'evoluzione tettonica polifasica, caratterizzata da tre eventi deformativi principali (D1, D2 e D3; Carosi *et al.*, 2002).

La fase deformativa D1 è stata la più intensa ed è caratterizzata dallo sviluppo di pieghe, con associata una foliazione di piano assiale penetrativa S1 di tipo «*slaty cleavage*» sin-metamorfica, con associata un'evidente ricristallizzazione sin-cinematica. Questa fase deformativa è ben visibile in tutti i litotipi, anche in quelli più grossolani ricchi in quarzo (membro delle Anagnini grossolane, Formazione della Verruca) e, ad essa,

è associata la maggior parte dei fenomeni blastici. La superficie S1 è materializzata da allineamenti di miche bianche e, talvolta, da piccoli blasti allungati di quarzo e feldspati (albite).

La seconda fase deformativa D2 è evidente, soprattutto, a scala mesoscopica e cartografica ed è sviluppata principalmente nella porzione carbonatica della sovrastante Unità di S. Maria del Giudice. È associata allo sviluppo di pieghe a piano assiale molto inclinato e, solo raramente, si osserva una foliazione di piano assiale S2 che presenta, quando riconoscibile, le caratteristiche di un *crenulation cleavage*, poco evoluto di tipo gradazionale.

La terza fase deformativa D3 è anch'essa associata allo sviluppo di pieghe con foliazione di piano assiale S3 che, a seconda delle litologie, può assumere un carattere più o meno penetrativo tipo *crenulation cleavage*, più o meno evoluto. Alla superficie S3 raramente è associata una blastesi metamorfica significativa, anche nei litotipi a grana più fine e ricchi in fillosilicati.

Nei metasedimenti del Verrucano l'associazione mineralogica più comune è data da quarzo + muscovite ± clorite ± paragonite ± pirofillite ± feldspati (K-feldspa-

to + plagioclasio). Accessori comuni sono tormalina, ematite, magnetite, ilmenite, rutilo, apatite, zirconio, goethite e lepidocrocite, questi ultimi presenti come prodotti di alterazione superficiale di ossidi di ferro preesistenti (Franceschelli *et al.*, 1986; Baldelli *et al.*, 1989; Franzini *et al.*, 2001).

Sulla base delle osservazioni ottiche in sezione sottile e di quelle al microscopio elettronico a scansione (SEM) è stato possibile distinguere i minerali clastici (pre-metamorfici) da quelli metamorfici. I minerali pre-metamorfici sono rappresentati da quarzo, fillosilicati (muscovite, clorite e rari cristalli molto alterati di biotite), minori quantità di feldspati (plagioclasio + K-feldspato) e tormalina. Il plagioclasio è trasformato, quasi interamente, in albite, mentre il K-feldspato è rappresentato da ortoclasio e microclino. L'ortoclasio è stato rinvenuto, soprattutto, nel membro delle Quarziti bianco-rosa (Schiaffino & Tongiorgi, 1962), in quello delle Quarziti viola zonate e più raramente in quello delle Quarziti verdi appartenenti tutti alla Formazione delle Quarziti del Monte Serra.

I principali minerali metamorfici sin- o post-tettonici rispetto alla foliazione S1 sono rappresentati da quarzo + muscovite ± pirofillite ± paragonite ± clorite ± albite ± K-feldspato. Tra i minerali metamorfici è stata segnalata anche la sporadica presenza della biotite (Descamps *et al.*, 1983) e di quella dubbia del cloritoide (Franceschelli *et al.*, 1986). La presenza di questi due minerali rimane a tutt'oggi, tuttavia, ancora incerta, non essendo mai stata più segnalata in studi successivi. I feldspati di neoformazione sono rappresentati da albite pura e raro microclino (Franceschelli *et al.*, 1986). Tra i fillosilicati, ad eccezione di muscovite e clorite, la cui ricristallizzazione sin-cinematica può essere messa in relazione sia alla prima fase deformativa (D1) sia alla terza fase (D3), la paragonite e la pirofillite risultano sempre associate alla fase deformativa D1, e si sviluppano parallelamente alla superficie S1 (Graziani, 1984; Franceschelli *et al.*, 1986; Franceschi, 2001). La muscovite e il quarzo sono ubiquitari e, da soli, costituiscono generalmente più dell'80% dei campioni analizzati. Tra i fillosilicati anche la clorite è molto diffusa, ma quasi sempre in quantità modeste (< 2-15%). La pirofillite è assai meno diffusa della clorite e anch'essa in quantità modeste (< 2-15%). Nella Formazione della Verruca questo minerale è abbastanza frequente nel membro delle Anageniti grossolane e, sporadicamente, in quello degli Scisti Violetti (Franceschelli *et al.*, 1987). Con minore frequenza è stata rinvenuta anche nei membri delle Quarziti viola zonate, delle Quarziti verdi e Quarziti bianco-rosa della Unità del Monte Serra (Franzini *et al.*, 2001; Franzini & Lezzerini, 2002). La paragonite presenta una distribuzione e contenuti (< 2-15%) abbastanza simili a quelli della pirofillite, minerale con il quale è spesso associata. Tra i minerali accessori di neoformazione la tormalina è piuttosto frequente e si ritrova sia sotto forma di piccoli cristalli idroblastici sia come bordi di crescita attorno a granuli di origine clastica, noti comunemente come tormalinoliti, (rappresentati sia da singoli granuli sia da aggregati microcristallini); meno frequenti epidoti, ossidi opachi (ematite, magnetite e ilmenite) e pirite. L'ematite,

all'interno del membro delle Anageniti Minute, degli Scisti Violetti e delle Quarziti viola zonate può raggiungere anche concentrazioni di qualche unità percentuale (< 1-4%) (Graziani, 1984; Franceschelli *et al.*, 1987).

### Unità di S. Maria del Giudice

Anche in questa unità tettonica sono state riconosciute le tre fase deformative distinte nell'Unità del Monte Serra. Le due foliazioni penetrative principali sono rappresentate anche in questa unità tettonica dalla S1 e dalla S3 (Carosi *et al.*, 1993; 2002). La foliazione S1 è una foliazione di piano assiale penetrativa di tipo *slaty cleavage*, sin-metamorfica, caratterizzata da un'evidente ricristallizzazione sin-cinematica. La foliazione S3 è rappresentata da un clivaggio di crenulazione spaziato. La foliazione S1 è ben visibile in tutti i litotipi contenenti un'importante componente pelitica, più raramente nelle rocce a prevalente composizione carbonatica nelle quali, solo raramente, i cristalli dei carbonati risultano morfologicamente appiattiti ed allungati lungo la foliazione S1. Nei marmi della formazione dei Calcari ceroidi la componente carbonatica rappresenta la quasi totalità della roccia. In queste rocce la ricristallizzazione di calcite e/o dolomite è pressoché completa, con tessiture variabili da granoblastiche a subpoligonali.

Uno studio dettagliato dei caratteri mineralogici delle rocce appartenenti alle formazioni dell'Unità di S. Maria del Giudice è stato effettuato soltanto sui marmi della formazione dei Calcari ceroidi (Franzini & Lezzerini, 2003) e sui calcescisti della formazione del Calcare Selcifero (Franzini & Lezzerini, 1998). Sulle rocce appartenenti alle altre formazioni non esistono studi specifici e sistematici, fatta eccezione di alcuni campioni raccolti nella formazione degli Scisti Sericitici (Carosi *et al.*, 1993).

I marmi della formazione dei Calcari Ceroidi sono costituiti per circa il 90-99% da calcite e dolomite in proporzioni variabili. La dolomite risulta abbastanza diffusa lungo tutta la formazione, con contenuti variabili da < 2% a ~ 99% (Franzini & Lezzerini, 2003). I termini più ricchi in dolomite si ritrovano prevalentemente nella parte inferiore della formazione, dove si alternano strati calcarei e strati dolomitici, quelli meno ricchi nella parte alta della formazione (Franzini & Lezzerini, 2003). Le dimensioni medie dei granuli di dolomite variano da 50 a 100 µm, quelli della calcite da 35 a 80 µm. I minerali non carbonatici sono rappresentati da muscovite, quarzo e albite neogenica. Tra i minerali accessori sono presenti ossidi ed idrossidi di ferro che frequentemente bordano i cristalli di dolomite o formano sottili vene che attraversano la matrice carbonatica (Franzini & Lezzerini, 2003).

I calcescisti della formazione del Calcare selcifero sono costituiti in prevalenza da calcite. La dolomite è rara e, quando presente, sempre in piccole quantità. Fatta eccezione delle liste di selce (costituite quasi interamente da quarzo) gli altri componenti sono quarzo (< 1-8%), mica bianca potassica (< 1-15%), clorite (< 1-2%), albite (1-2%) e tracce di K-feldspato rinvenuto soltanto in alcuni campioni. I minerali accessori più comuni sono ossidi e idrossidi di ferro; nel residuo insolubile sono stati identificati otticamente anche piccoli granuli di

tormalina (Franzini & Lezzerini, 1998). Nei livelli più marnosi la muscovite, dopo la calcite, è il componente mineralogico più abbondante e può raggiungere fino al 35% del campione globale, mentre la clorite non supera mai il 3-4%. La mica bianca potassica e la clorite sono presenti sia come minerali detritici pre-metamorfici sia come minerali metamorfici sin-S1. Tra i feldspati l'albite è neogenica, mentre nessuna indicazione viene data circa la possibile genesi del K-feldspato (Franzini & Lezzerini, 1998).

Per quanto concerne la formazione degli Scisti Sericitici, le osservazioni ottiche in sezione sottile di alcuni campioni e le analisi in diffrattometria di polvere a raggi-X, effettuate sul campione globale e su vetrini orientati della frazione < 2 µm indicano che l'associazione mineralogica più comune è rappresentata da calcite, quarzo, mica bianca potassica, clorite e feldspati (tracce); accessori comuni sono ossidi di ferro (ematite), rari cristalli di apatite e pirite.

Nelle sezioni sottili esaminate è possibile riconoscere sulla foliazione S1 una ricristallizzazione sin-cinetica di calcite, quarzo, albite, clorite e ossidi opachi (pirite?). La mica bianca potassica e la clorite sono presenti anche come minerali detritici pre-metamorfici.

#### GLI INDICATORI METAMORFICI E LE CONDIZIONI FISICHE DEL METAMORFISMO

Le condizioni termiche e bariche corrispondenti al picco del metamorfismo delle unità tettoniche affioranti nei Monti Pisani sono state stimate sia attraverso le relazioni di fase tra i minerali metamorfici legati alla prima e più intensa fase deformativa sia attraverso alcuni indicatori del basso grado metamorfico quali l'indice di cristallinità, il parametro  $b_0$ , il contenuto di Si della muscovite, e il geotermometro calcite-dolomite e lo studio delle inclusioni fluide in vene sin-tettoniche. Di seguito viene data una breve descrizione delle principali caratteristiche degli indicatori metamorfici utilizzati e della loro misura sperimentale.

#### Indicatori metamorfici: sintesi delle metodologie

##### Indice di cristallinità dell'illite

L'indice di cristallinità dell'illite o indice di Kubler (IK) (Kubler, 1984; 1990) è stato ampiamente usato per valutare il grado di maturazione di un sedimento durante il passaggio dalla diagenesi all'epizona e consiste nella misura della larghezza a metà altezza del picco a 10 Å dell'illite, espresso in unità  $^{\circ}\Delta 2\theta$ . Tale indice diminuisce all'aumentare del grado di cristallinità del minerale e, quindi, con l'aumentare del grado metamorfico. Normalmente la sua misura viene effettuata su preparati orientati della frazione < 2 µm, essiccati all'aria. Questo indicatore è molto utile per valutare variazioni anche modeste di grado metamorfico nel caso in cui venga applicato a formazioni caratterizzate da litologie molto simili, ma in ogni caso fornisce solo una stima molto grossolana delle temperature. Esso, infatti, risulta largamente influenzato, oltre che dalla temperatura, da molti altri fattori quali caratteristiche litologiche e chimiche della roccia, composizione chi-

mica del minerale, maggiore o minore presenza di fluidi, stress tettonico, presenza di miche detritiche con una cristallinità diversa dall'illite (muscovite) di neoformazione, ecc. (Frey, 1987 con bibliografia, Carosi *et al.*, 2003). Assumendo come limiti diagenesi/anchizona e anchizona/epizona rispettivamente i valori di IK di 0,42 e 0,25 $^{\circ}\Delta 2\theta$  (Kubler, 1984; 1990), le temperature corrispondenti a questi limiti risultano approssimativamente di 200-250 $^{\circ}\text{C}$  per il limite diagenesi/anchizona (Kisch, 1987) e di circa 300-350 $^{\circ}\text{C}$  per il limite anchizona/epizona (Weaver & Broekstra, 1984; Niedemayr *et al.*, 1984). Poiché la determinazione della larghezza a metà altezza del picco a 10 Å dell'illite dipende dalle condizioni sperimentali di misura, i valori di questo parametro devono essere normalizzati rispetto ad alcuni *standards* internazionali. I dati riportati in questa nota posteriori al 1990, sono stati tutti normalizzati agli *standards* di Kubler (32, 34 e 35) che sono stati utilizzati come riferimento da questo autore per definire anche i limiti diagenesi/anchizona e anchizona/epizona.

##### Contenuto di Si e parametro $b_0$ della muscovite

Nella muscovite il contenuto di Si è legato principalmente dalla sostituzione tschermakitica:



Questa sostituzione controlla oltre al contenuto di Si anche quello di  $(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$  (molecola celadonitica). Velde (1965, 1967) e Massonne & Schreyer (1987) hanno mostrato che il contenuto di Si nella muscovite presente in rocce metamorfiche di basso grado, caratterizzate dall'associazione mineralogica limitante muscovite + quarzo + K-feldspato + biotite, è influenzato prevalentemente dalla pressione. Per quanto concerne il Verrucano s.l. dei Monti Pisani, poiché la presenza di biotite risulta incerta, può considerarsi associazione limitante nel senso di Velde (1965, 1967) e di Massonne & Schreyer (1987) quella a muscovite + quarzo + K-feldspato + clorite.

Il parametro  $b_0$  della muscovite è stato usato per molti anni, nella regione del basso e bassissimo grado metamorfico (250-400 $^{\circ}\text{C}$ ), per una stima qualitativa della pressione (Sassi & Scolari, 1974; Guidotti & Sassi, 1976). Il valore di questo parametro, che dipende prevalentemente dal contenuto di  $(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ , analogamente al contenuto di Si, è correlato alla sostituzione tschermakitica (1) e, quindi, come quest'ultimo influenzato prevalentemente dalla pressione. Franceschelli *et al.* (1986, 1989, 1991), hanno mostrato, attraverso numerosi dati raccolti sulle muscoviti del Verrucano affiorante nell'Appennino settentrionale, che il parametro  $b_0$  (come del resto anche il contenuto di Si della muscovite) risulta largamente influenzato anche dalle caratteristiche chimiche e dal tipo di associazione mineralogica, in particolare dal grado di saturazione in Al della roccia madre. Per una corretta applicazione del parametro  $b_0$  è, inoltre, necessario che le rocce siano prive di ematite e/o magnetite (Guidotti & Sassi, 1976), cioè che le rocce siano state metamorfosate in condizioni di bassa fugacità di ossigeno, in modo da poter escludere una significativa sostituzione dell'alluminio ottaedrico da

parte di  $Fe^{3+}$ . L'applicazione del parametro  $b_0$  come geobarometro richiede, quindi, un preventivo controllo chimico e mineralogico delle rocce alle quali viene applicato.

Il valore di questo parametro viene normalmente determinato in diffrattometria di polveri a raggi-X misurando la distanza interplanare del riflesso 060 [ $b_0 = 6 \times d_{(060, \bar{3}31)}$ ] sia su polveri disorientate sia su fettine di roccia tagliate perpendicolarmente alla foliazione.

#### *Geotermometro calcite - dolomite*

Questo geotermometro si basa sul contenuto di  $MgCO_3$  (moli%) nella calcite coesistente con dolomite (Goldsmith & Graf, 1958; Bike & Powell, 1977). Esso dipende sostanzialmente dalla temperatura ed è praticamente indipendente dalla pressione. Nell'intervallo compreso tra 1 e 10 kbar, per un incremento della pressione di 1 kbar le temperature calcolate, a parità di contenuto di  $MgCO_3$ , diminuiscono, infatti, soltanto di circa 5-6 gradi. Questo geotermometro può essere applicato anche a calciti e dolomiti contenenti  $Fe^{2+}$  purché sia noto il contenuto di questo elemento nei due carbonati (Bike & Powell, 1977). La composizione chimica della calcite e della dolomite viene normalmente determinata in microanalisi. Se il contenuto di  $Fe^{2+}$  nelle calciti è trascurabile, la determinazione del contenuto di  $MgCO_3$  può essere effettuata con una buona precisione ( $\pm 0,2$  moli %) anche in diffrattometria di polvere a raggi-X mediante la misura della distanza interplanare del riflesso (104) della calcite (Goldsmith & Graf, 1958). Questo geotermometro, sebbene possa essere utilizzato fino a  $-250^\circ C$ , fornisce buoni risultati per temperature superiori a  $300^\circ C$ .

#### **Studio delle inclusioni fluide**

Le inclusioni fluide rappresentano piccole porzioni dei fluidi circolanti nella roccia durante la loro formazione o successiva deformazione. Il loro studio può fornire importanti indicazioni sulla composizione e sulle condizioni di pressione e temperatura dei paleo-fluidi circolanti al momento del loro intrappolamento e, quindi, sulle condizioni termo-bariche.

In ogni studio sulle inclusioni fluide è necessario stabilire le relazioni cronologiche tra l'intrappolamento delle inclusioni fluide stesse e le fasi deformative presenti oltre che le relazioni temporali tra le inclusioni fluide e il minerale che le ospita.

Analisi petrografiche, svolte su sezioni lucidate su entrambe le facce, con spessore variabile in base alla dimensione delle inclusioni, vengono condotte attraverso l'uso di un microscopio da petrografia. È possibile distinguere inclusioni fluide primarie, cioè intrappolate durante la crescita del cristallo che le ospita, o secondarie, il cui intrappolamento è legato a deformazioni subite dal cristallo dopo la sua formazione, per esempio lungo piani di frattura.

A seconda che si studino inclusioni fluide primarie o secondarie, si possono quindi ottenere informazioni su diversi momenti della storia deformativa di una certa unità tettonica.

Lo studio petrografico è seguito da analisi microtermometriche. Le analisi microtermometriche, non

distruttive, vengono eseguite mediante una piattaforma riscaldante-raffreddante montata su un microscopio da petrografia, dotato di obiettivi a lunga distanza focale. Esse sono finalizzate a definire la composizione delle inclusioni fluide in base all'osservazione, al loro interno, di passaggi di fase durante cicli di raffreddamento e riscaldamento ( $-180^\circ C/+600^\circ C$ ).

Le analisi microtermometriche sono state eseguite mediante una piattaforma di tipo Linkam e l'accuratezza delle misure è stata di  $\pm 0,2^\circ C$ , nei cicli di raffreddamento, e di  $\pm 1^\circ C$  in quelli di riscaldamento. I rapporti volumetrici tra fase gassosa e liquida sono stati stimati otticamente a temperatura ambiente.

Analisi Raman sono necessarie per determinare l'esatta composizione della fase gassosa e vengono condotte su singole inclusioni fluide (Burke, 1994 con bibliografia). Le composizioni delle fasi gassose delle inclusioni fluide campionate per questo studio sono state analizzate con uno spettrometro Raman DILOR X-Y situato presso i laboratori del CREGU- GR2 (CNRS) a Nancy (Francia).

Una volta stabilita la composizione totale delle inclusioni e la loro densità, è possibile calcolare le isocore rappresentative delle singole inclusioni, che contribuiscono a definire il percorso P-T dei campioni studiati. Durante questo lavoro le isocore sono state calcolate usando il metodo di Bakker (1999) basato sull'equazione di stato di Bowers & Helgeson (1983).

#### CONDIZIONI FISICHE DEL METAMORFISMO

##### **Unità del Monte Serra**

Nel diagramma P-T di Figura 2 viene mostrato, per l'associazione limitante muscovite-biotite-K-feldspato-quarzo, l'andamento delle curve relative al contenuto di Si della muscovite (espresso in atomi p.f.u. calcolati su 22 ossigeni) calcolate da Velde (V) (1965, 1967) e da Massone & Schreyer (M) (1987). Nella stessa figura sono riportate anche alcune reazioni metamorfiche relative ai silicati di alluminio, sulla base delle quali Franceschelli *et al.* (1989) hanno suddiviso il Verrucano toscano s.s. in quattro zone a grado metamorfico crescente: 1) zona a caolinite + quarzo (pozzo Perugia 2); 2) zona a caolinite + pirofillite + quarzo (Monte Argentario, parte del Verrucano affiorante nelle aree dei Monti Leoni e di Monticiano-Roccastrada); 3) zona a pirofillite + quarzo (Monti Pisani, Iano, parte degli affioramenti dei Monti Leoni e di Monticiano-Roccastrada e Isola d'Elba); 4) zona a cianite + quarzo (Unità di Massa e alcuni pozzi di Larderello). Per il Verrucano dei Monti Pisani, caratterizzato dall'associazione pirofillite + quarzo di particolare interesse, in Figura 2, sono le reazioni caolinite + quarzo = pirofillite +  $H_2O$  e pirofillite = cianite + quarzo +  $H_2O$  che delimitano il campo di pressioni e temperature entro il quale è stabile l'associazione pirofillite + quarzo. Sulla base dei contenuti più alti di Si (~ 6,7 atomi p.f.u. su 22 ossigeni) determinati nelle muscoviti presenti in associazioni a bassa varianza del tipo  $Ms \pm Chl \pm Ab \pm K\text{-feld}$  (sottosature o prossime alla sottosaturazione in Al) (Franceschelli *et al.*, 1986) dalla Figura 2 (area a tratteggio) si stimano con le curve di Velde

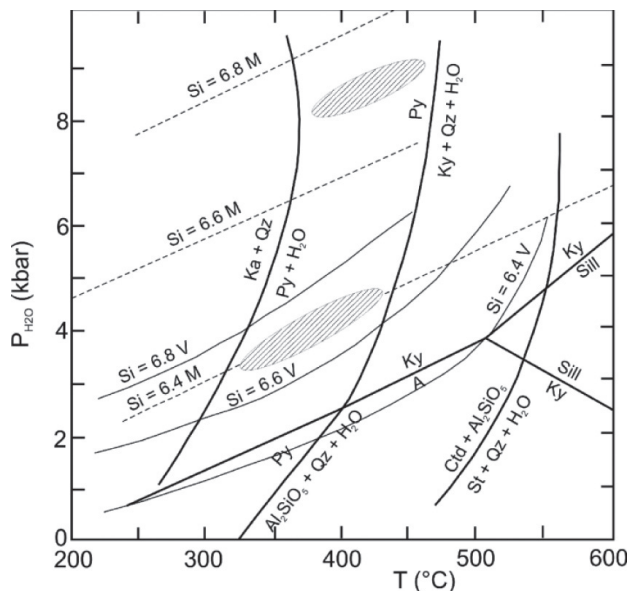


Fig. 2 - Diagramma Pressione - Temperatura e curve relative al contenuto di Si nella muscovite calcolate da Velde (1965, 1967), linea continua indicata con V, e da Massone & Schreyer (1987), linea indicata con M a tratteggio, per l'associazione limitante muscovite - biotite - K-feldspato - quarzo. I campi in grigio rappresentano le pressioni stimate da Franceschelli *et al.* (1986) per il Verrucano s.l. dei Monti Pisani sulla base dei contenuti di Si (~ 6,7 atomi p.f.u. su 22 ossigeni) determinati nelle muscoviti presenti in associazioni a bassa varianza del tipo  $Ms \pm Chl \pm Ab \pm K\text{-feld}$  utilizzando i due tipi di curve. Abbreviazione dei minerali secondo Kretz (1983).

(1965, 1967) pressioni di ~ 3-4 kbar per temperature comprese nell'intervallo  $300 < T^{\circ}C < 400$ , mentre con le curve di Massone & Schreyer (1987) pressioni di ~ 8-9 kbar, per temperature comprese nell'intervallo  $350 < T^{\circ}C < 450$ . Sulla base dello spessore dei sedimenti appartenenti alle Unità liguri e toscane sovrastanti il Verrucano s.l., il cui valore è stato stimato da Carmignani *et al.* (1978) e da Kligfield (1979) di ~ 12 km, Franceschelli *et al.* (1986) hanno ritenuto più plausibili per il Verrucano s.l. dei M. Pisani pressioni di ~ 3-4 kbar, molto prossime cioè a quelle determinate con le curve di Velde (1965, 1967), sulla base del carico litostatico delle unità tettoniche sovrastanti.

Dati più recenti, raccolti in altri affioramenti di Verrucano s.s. dell'Appennino Settentrionale (Argentario, Monti Leoni, Iano, Unità di Massa), sembrano, tuttavia, suggerire pressioni più elevate (8-10 kbar), più vicine cioè a quelle calcolate con le curve di Massone & Schreyer (1987). Il ritrovamento della carpholite ricca in Mg (associata a vene di quarzo sin-D1) negli affioramenti di Verrucano s.s. del M. Argentario (Theye *et al.*, 1997) e in quelli della sotto-unità di Montepescali-Monte Quoio-Iano (Giorgetti *et al.*, 1998) (Toscana meridionale) e lo studio sugli equilibri di fase tra quarzo - muscovite -  $H_2O$  - pirofillite - cloritoide - clorite sembrano, infatti, indicare per questi affioramenti valori di pressione di circa 8-10 kbar. I dati raccolti

da questi autori modificano sostanzialmente anche la zoneografia metamorfica proposta da Franceschelli *et al.* (1986), inserendo tutti gli affioramenti della Toscana meridionale, compresi quelli del M. Argentario e parte degli affioramenti dei Monti Leoni e di Monticiano-Roccastrada) nella zona a pirofillite + quarzo, in quanto la caolinite viene considerata legata a processi retro-metamorfici. Pressioni analoghe vengono suggerite da Molli *et al.* (2001) anche per il Verrucano dell'Unità di Massa (zona a cianite + quarzo) affiorante sul versante occidentale delle Alpi Apuane. Alla luce di questi nuovi dati è quindi probabile che, anche per il Verrucano s.s. dei Monti Pisani, le pressioni corrispondenti al picco del metamorfismo, possano essere state più alte e simili a quelle determinate con le curve di Massone & Schreyer (1987) (Montomoli, 2002) (Fig. 2).

Per il Verrucano s.l. dei Monti Pisani una stima qualitativa della pressione è stata effettuata anche attraverso il parametro  $b_0$  della muscovite (Franceschelli *et al.*, 1986, 1989). I dati raccolti da questi autori indicano che questo parametro varia in un intervallo molto ampio compreso tra 8,995 e 9,065 Å e che il suo valore è fortemente influenzato dalle caratteristiche chimiche e mineralogiche delle rocce. Nelle associazioni mineralogiche a bassa varianza caratteristiche di sistemi ricchi in Al ( $Ms + Qtz + Prl \pm Su \pm Chl$ ) il parametro  $b_0$  varia da 8,995 a 9,015 Å (valore medio = 9,001 Å), nelle associazioni a bassa varianza povere in Al ( $Ms + Qtz + Chl \pm Ab + K\text{-feld}$  tra 9,04 a 9,065 Å, valore medio = 9,056 Å), mentre nelle associazioni ad alta varianza muscovite + quarzo ± albite ± clorite ± paragonite (prive cioè di pirofillite e K-feldspato) tra 9,00 e 9,055 Å (valore medio = 9,04 Å). Sulla base della scala geobarometrica proposta da Sassi & Guidotti (1986) per le associazioni a più alta varianza muscovite + quarzo ± albite ± clorite, il valore medio del parametro  $b$  (9,04 Å) indica condizioni geobarometriche al limite tra le alte e le medie pressioni (~ 4-6 kbar). Per le associazioni a bassa varianza ricche in Al-muscovite + quarzo ± paragonite ± pirofillite ± clorite (o sudoite) il valore medio di questo parametro ( $b_0 = 9,001$  Å), prendendo come riferimento la scala geobarometrica proposta da Franceschelli *et al.* (1989), indica condizioni geobarometriche leggermente più basse, corrispondenti a pressioni intermedie (~ 3-5 kbar).

Per quanto concerne le temperature di metamorfismo per l'Unità del Monte Serra, non esistono, al momento, altre stime se non quelle (molto grossolane) basate sui valori della cristallinità dell'illite (Graziani, 1984; Franceschelli *et al.*, 1991). Nei metasedimenti di questa unità, il valore dell'indice IK varia da 0,20 a  $0,32^{\circ}\Delta 2\theta$ , con un valore medio di  $0,26 \pm 0,025$  (Franceschelli *et al.*, 1991) (Tab. 1). I dati riportati da questi autori si riferiscono a campioni contenenti prevalentemente muscoviti sin-S1 (privi o quasi di miche detritiche e/o di muscoviti sin-S3) e privi o contenenti piccole quantità, di paragonite. Questo fillosilicato, infatti, se presente in quantità significative, può disturbare la misura dell'indice IK in quanto il picco basale a ~ 9,66 Å della paragonite interferisce con quello a ~ 10 Å della muscovite. Questi valori, che dovrebbero corrispondere

Tab. 1 - Distribuzione dell'indice di cristallinità dell'illite nel Verrucano s.l. dei Monti Pisani.				
Tipo litologico	n	°Δ2θ intervallo	Media	Deviazione standard
quarziti viola-zonate (QMS4) quarziti bianco-rosa (QMS3) quarziti verdi (QMS1)	11	0,20-0,29	0,25	0,030
Scisti Verdi (QMS1)	4	0,25-0,32	0,27	0,030
Anageniti minute (VEU3)	5	0,24-0,27	0,25	0,015
Scisti viola (VEU2)	4	0,22-0,29	0,26	0,030
Anageniti grossolane (VEU1)	5	0,26-0,29	0,28	0,015
	<b>29</b>	<b>0,20-0,32</b>	<b>0,26</b>	<b>0,025</b>

a muscoviti sin-S1, si collocano al limite anchizona-epizona, con temperature massime intorno a ~ 350°C. Nell'istogramma di Figura 3a, vengono anche mostrati i valori di IK misurati su 14 campioni provenienti dal membro degli Scisti violetti (Formazione della Verruca), quattro dei quali raccolti in piccole scaglie tettoniche contenute all'interno della formazione del Calcere cavernoso della Falda Toscana (Franceschi, 2001). In questi campioni l'indice di Kubler è stato misurato anche su campioni contenenti quantità significative di paragonite, in quanto è stato impiegato un programma di deconvoluzione (WINFIT) che consente di separare il picco basale della mica potassica da quello della mica sodica. Nell'istogramma di Figura 3a, i quattro campioni provenienti dalle scaglie tettoniche sono stati distinti dagli altri in grisé. Nel loro insieme i dati raccolti risultano molto simili a quelli raccolti da Franceschelli *et al.* (1991), con valori di IK compresi tra 0,22 e 0,33°Δ2θ ed un valore medio di  $0,27 \pm 0,03^\circ\Delta 2\theta$ . Il grafico mostra anche come i valori di IK dei campioni provenienti dalle scaglie siano in media

leggermente più bassi degli altri 10 raccolti nel membro degli Scisti violetti (0,25 contro 0,27°Δ2θ). Sebbene il numero complessivo di questi campioni non sia elevato e le variazioni di IK osservate rientrano ampiamente nella normale variabilità che questo indice presenta in campioni provenienti dalla stessa formazione, i più bassi valori osservati nelle scaglie contenute nel Calcere cavernoso potrebbero essere messi in relazione anche ad una parziale ri-cristallizzazione della mica bianca potassica durante il sovrascorrimento tettonico della Falda Toscana sopra le successioni triassiche silico-clastiche del Verrucano. Infatti, un incremento della cristallinità dell'illite in corrispondenza di sovrascorimenti tettonici è stato osservato in molte altre aree (Kubler, 1967; Frey *et al.*, 1973; Aldhan & Morad, 1986, Franceschelli *et al.*, 1994).

#### Analisi delle inclusioni fluide

Sui Monti Pisani sono presenti numerose fratture e vene riempite da quarzo e clorite sviluppatesi durante vari stadi della storia deformativa in seguito a fenomeni di

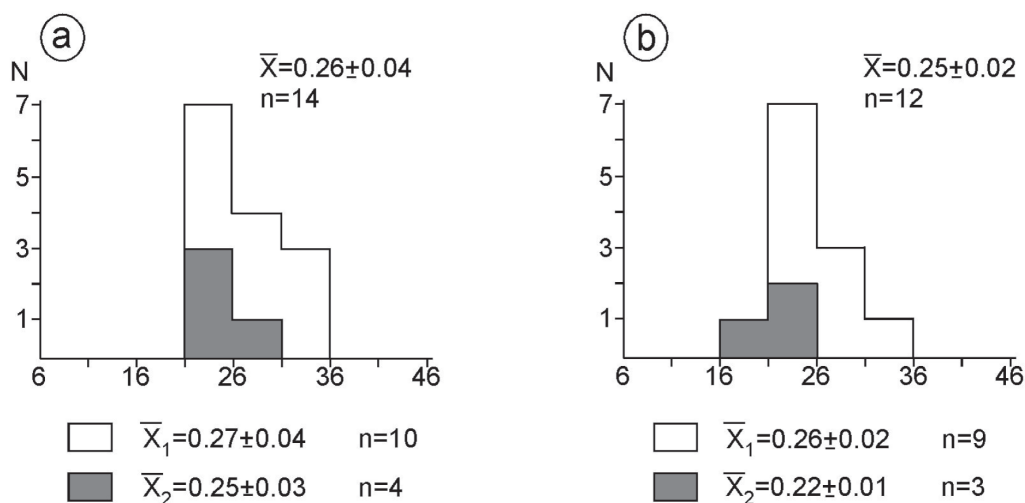


Fig. 3 - Iistogrammi dei valori di cristallinità dell'illite (IK) per campioni provenienti dall'Unità del Monte Serra (Membro degli Scisti Violetti [Franceschi, 2001]) (a) e dall'Unità di S. Maria del Giudice (Formazione degli Scisti sericitici [Freschi, 2001]) (b).

*boudinage* e piegamento di strati spessi e competenti. Il quarzo, molto spesso, riesce a intrappolare, durante la sua crescita, i fluidi metamorfici che circolano durante la deformazione. Inclusioni fluide nel quarzo dei Monti Pisani sono state segnalate e studiate da Dini *et al.* (1998) e Montomoli (2002).

Lo studio delle inclusioni fluide finalizzato ad indagare le condizioni termo-bariche delle unità tettoniche è stato condotto nell'Unità del Monte Serra. Le inclusioni fluide analizzate sono state intrappolate in vene sin tettoniche, sviluppatesi durante la prima fase deformativa D1, affioranti sul versante meridionale del Monte Cascetto (Fig. 4a) nel membro delle Anageniti minute della Formazione della Verruca (Montomoli, 2002).

Il sistema di vene fa parte di uno dei più importanti sistemi di vene riconosciuti nei Monti Pisani, sia per dimensioni sia per ampiezza dell'area interessata, ed appartiene al sistema di vene M. Cascetto-Costa Moriglione (Dini *et al.*, 1998).

Le vene hanno alcuni metri di lunghezza e circa un metro di spessore e presentano una composizione prevalentemente quarzosa con rari aggregati di pirofillite (Dini *et al.*, 1998).

Analisi petrografiche, microtermometriche e Raman, condotte su sezioni doppie lucide spesse circa 200-250  $\mu\text{m}$ , hanno messo in evidenza la presenza di un solo tipo di inclusioni fluide che, a temperatura ambiente, si presentano trifasiche con la presenza di un liquido acquoso e di una fase carbonica sia allo stato liquido che gassoso (Fig. 4).

Le inclusioni mostrano rapporti volumetrici tra le diverse fasi costanti, hanno dimensioni variabili, comprese tra 5 e 50  $\mu\text{m}$  e si presentano spesso in aggregati isolati. Nonostante non siano presenti chiare relazioni tra l'intrappolamento delle inclusioni e le direzioni di crescita dei cristalli possono essere classificate come *early fluid inclusion* sensu Touret (2001). Le inclusioni hanno forme molto variabili, da regolari, a cristallo negativo, a molto irregolari con tessiture di tipo dendritico. In alcuni casi sono presenti forme e tessiture di riequilibrio in condizioni di sovrappressione interna (Sterner & Bodnar, 1989; Vitik & Bodnar, 1995) e strutture tipo *hooklike* (Vitik & Bodnar, 1995).

L'omogeneizzazione della fase carbonica avviene allo stato liquido con temperature comprese tra 30,5 e 31°C. La temperatura di fusione della  $\text{CO}_2$  è compresa tra -57

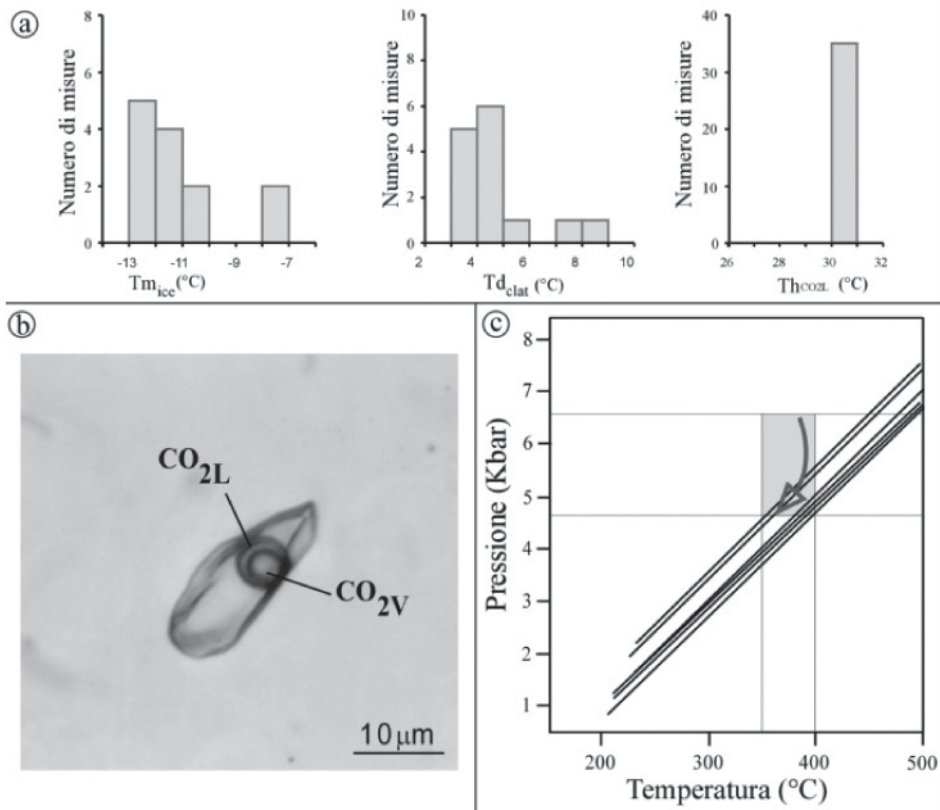


Fig. 4 - a) Istogrammi relativi ai dati microtermometrici delle inclusioni fluide analizzate. Le temperature riportate sono in gradi centigradi ( $T_{m_{ice}}$ : temperatura di fusione del ghiaccio;  $T_{d_{clat}}$ : temperatura di dissociazione del clatrato;  $T_{h_{CO_2}}$ : temperatura di omogeneizzazione della  $\text{CO}_2$ ); b) esempio di inclusione fluida trifasica dove è visibile il doppio menisco dovuto alla presenza di  $\text{CO}_2$ ; c) Isocore rappresentative delle inclusioni fluide studiate. L'area grigia corrisponde alle possibili condizioni di intrappolamento delle inclusioni e la freccia indica il percorso P-T subitito.



e -56,6°C. La temperatura di fusione del ghiaccio varia tra -7,5 e -12,8°C. Nei cicli di raffreddamento è presente clatrato con valori di dissociazione compresi tra 3,9 e 8,5°C (Fig. 4). Le temperature di omogenizzazione totale delle inclusioni variano tra 235 e 259°C.

Le analisi Raman, condotte su singole inclusioni, hanno messo in evidenza che la fase gassosa è costituita prevalentemente da CO<sub>2</sub> (99,3-100 mol%) con rare tracce di N<sub>2</sub> (0,01-0,70 mol%).

La composizione totale delle inclusioni fluide è risultata abbastanza omogenea ed è costituita da circa il 90% in moli di H<sub>2</sub>O, 6% in moli di CO<sub>2</sub>, 4% in moli di NaCl e rare tracce di N<sub>2</sub>. La salinità espressa in % in peso equivalente di NaCl varia tra 12,6 e 13,1.

Le isocore sono state tracciate utilizzando il metodo di Bakker (1999) basato sull'equazione di stato di Bowers & Helgeson (1983) (Fig. 4)

Vincolando il limite massimo di pressione con il valore di temperatura massima stimata attraverso il geotermometro calcite-dolomite (Carosi *et al.*, 1993) e corrispondente a circa 400°C, dall'andamento delle isocore si ottiene un range di valori di pressione corrispondenti comprese tra 4,8 e 5,5 kbar.

Tuttavia, la presenza di tessiture di riequilibrio (Vitik & Bodnar, 1995), specialmente nel caso delle inclusioni fluide di dimensioni maggiori, implica che la composizione e la densità delle inclusioni analizzate non riflettono esattamente quelle iniziali esistenti al momento del loro intrappolamento. Le inclusioni studiate non sono, quindi, rappresentative delle condizioni di pressione e temperature massime alle quali l'unità tettonica è stata sottoposta, ma rappresentano piuttosto una parte retrograda del suo percorso P-T.

Il tipo di tessiture riconosciute nei campioni analizzati possono essere acquisite dalle inclusioni in seguito ad una sovrappressione interna dovuta, o ad una decompressione isoterma o ad un riscaldamento isobaro delle rocce ospiti (Vitik & Bodnar, 1995). Dal momento che le inclusioni studiate sono state intrappolate durante la prima fase deformativa, coeva con il picco metamorfico (Franceschelli *et al.*, 1986), e che non esistono evidenze di un ulteriore riscaldamento, posteriore alla fase D1, è più probabile che le inclusioni abbiano acquisito le loro tessiture in seguito ad una decompressione isoterma. Gli studi sperimentali (Sternner & Bodnar, 1989; Vitik

& Bodnar, 1995) hanno evidenziato anche che inclusioni sottoposte a decompressione isoterma possono mantenere la loro densità e tessitura originarie, anche per sovrappressioni interne di almeno 1 kbar.

Da ciò è possibile dedurre che, durante la fase D1, l'Unità del Monte Serra potrebbe aver raggiunto pressioni più elevate di quelle stimate dalle isocore calcolate (comprese tra circa 5 e 6 kbar) che potrebbero essere state almeno dell'ordine di circa 6-7 kbar, in accordo con le stime proposte nel paragrafo precedente.

### Unità di S. Maria del Giudice

Le conoscenze sulle condizioni metamorfiche di questa Unità riguardano essenzialmente le temperature determinate nei marmi della formazione dei Calcari ceroidi attraverso il geotermometro calcite-dolomite. Stime più grossolane di questa variabile sono deducibili anche dall'indice di cristallinità dell'illite misurato nelle metapeliti appartenenti alle formazioni del Calcare Selcifero, delle Marne a Posidonia e degli Scisti Sericitici. Il contenuto di MgCO<sub>3</sub> (moli%) nella calcite utilizzato per calcolare le temperature di metamorfismo nei marmi (Bike & Powell, 1977), è stato determinato in diffrattometria a raggi-X su circa 23 campioni da Carosi *et al.* (1993) e su circa 59 campioni da Franzini & Lezzerini (1998). Su alcuni campioni il contenuto di MgCO<sub>3</sub> è stato determinato anche in microanalisi (Carosi *et al.*, 1993). I risultati delle analisi diffrattometriche e di quelle microanalitiche sono sintetizzati in Tabella 2. In questa tabella, per tutti i campioni analizzati, è riportato l'intervallo del contenuto di MgCO<sub>3</sub> misurato e le relative temperature calcolate ad una pressione di 4 kbar. Per i campioni esaminati da Carosi *et al.* (1993) viene riportato, separatamente, anche l'intervallo delle temperature e il valore medio pesato di questo parametro calcolato con i contenuti più alti di MgCO<sub>3</sub>, normalmente presi come riferimento per il calcolo delle temperature massime raggiunte durante il metamorfismo. Il valore medio relativo ai valori più alti di MgCO<sub>3</sub> è di circa 2,2 (moli%) per i dati diffrattometrici e di circa 1,90 (moli%) per i dati microanalitici ai quali corrispondono temperature rispettivamente di ~ 380 ± 30°C e di ~ 360 ± 20°C. Per quanto concerne i dati raccolti da Franzini & Lezzerini (1998), è disponibile solo l'intervallo di variazione del contenuto di MgCO<sub>3</sub> (0,8 e 2,4 moli%)

Tab. 2 - Contenuti di MgCO<sub>3</sub> nella calcite (coesistente con dolomite) e temperature di metamorfismo nei marmi della formazione dei Calcari ceroidi (CCE).

	Diffrattometria a raggi-X						Microanalisi					
	n	MgCO <sub>3</sub> (moli%)	T°C	n	MgCO <sub>3</sub> (moli%) max	T°C <sub>max</sub>	n	MgCO <sub>3</sub> (moli%)	T°C	n	MgCO <sub>3</sub> (moli%) max	T°C <sub>max</sub>
Carosi <i>et al.</i> (1993)	23	1,0-2,6	285-400	7	1,8-2,6 (2,0)	350-400 (380)	6	1,54 -1,97	320-360	4	180-1,97 (1,90)	350-380 (360)
Franzini & Lezzerini (1998)	59	0,8-2,4	250-390									

n: numero campioni; (moli%)<sub>max</sub>: contenuti massimi di MgCO<sub>3</sub>; T°C<sub>max</sub>: temperature massime.

osservato sull'insieme di tutti i campioni. I valori che delimitano questo intervallo (0,8-2,4 mol%) non differiscono sostanzialmente da quelli riportati da Carosi *et al.*, (1993) (1,0-2,6 mol%). L'ampia variabilità dei contenuti di  $MgCO_3$  delle calciti osservata nei marmi dell'Unità di S. Maria del Giudice è piuttosto comune in rocce carbonatiche che hanno subito un metamorfismo regionale. Generalmente i valori più bassi di  $MgCO_3$  non vengono considerati per il calcolo delle temperature perché sono interpretati come dovuti ad una perdita di Mg da parte della calcite durante i processi deformativi successivi al picco del metamorfismo (Kretz, 1988) e/o ad un non perfetto riequilibrio dei carbonati al picco del metamorfismo (Di Pisa *et al.*, 1985; Fairchild, 1985) e/o dovuti a possibili smescolamenti di dolomite durante i processi retrometamorfici. Nel caso dei marmi dell'Unità di S. Maria del Giudice l'assenza di zonature e di smescolamenti di dolomite risultante dalle osservazioni eseguite al microscopio elettronico a scansione sembrano suggerire che la perdita di  $MgCO_3$  da parte delle calciti sia imputabile principalmente a processi di ri-cristallizzazione, avvenuti a temperature più basse di quelle del picco di metamorfismo, durante le fasi tardive di deformazione.

L'indice di cristallinità dell'illite misurato sui metasedimenti appartenenti ad alcune formazioni di questa unità è riportato in Tabella 3 (Carosi *et al.*, 1993; Franzini & Lezzerini, 1998). La distribuzione dei valori dell'indice IK nelle tre formazioni campionate risulta, in generale, abbastanza simile con valori medi di  $0,22 \pm 0,02^\circ\Delta 2\theta$  nella formazione degli Scisti Sericitici, di  $0,23 \pm 0,02^\circ\Delta 2\theta$  nella formazione delle Marne a Posidonia e di  $0,24 \pm 0,03^\circ\Delta 2\theta$  nella formazione del Calcare Selcifero, valore quest'ultimo che è lo stesso sia per i dati raccolti da Carosi *et al.* (1993) che per quelli raccolti da Franzini & Lezzerini (1998). Se si prescinde dal tipo di formazione i valori di IK variano da  $0,17$  a  $0,29^\circ\Delta 2\theta$ , con un valore medio di  $0,23 \pm 0,02$ , leggermente al di sotto del limite anchizona-epizona ( $0,25^\circ\Delta 2\theta$ ) che, pur considerando il significato semiquantitativo di questo indicatore, è coerente con le temperature determinate nei marmi. Il valore di IK, determinato nelle metapeliti di questa unità, risulta mediamente un po' più basso di quello misurato nei campioni del Verrucano s.l. (Unità del Monte Serra) ( $0,26^\circ\Delta 2\theta$ ). Tenuto conto dei numerosi fattori che oltre alla temperatura possono influenzare questo indicatore, a parità di grado metamorfico, differenze simili (o anche maggiori) a quelle osservate tra le due unità, molto diverse per quanto concerne i

loro caratteri litostratigrafici, sono da ritenersi possibili. Differenze analoghe, non di rado, caratterizzano anche serie di campioni di una stessa formazione, raccolti in periodi diversi e distanti nel tempo.

Il confronto tra i valori di IK, misurati negli Scisti Sericitici da Carosi *et al.* (1993), e quelli misurati più recentemente su 14 campioni di questa stessa formazione, molto ricchi in frazione pelitica, evidenzia bene queste possibili variazioni. Come mostrato nell'istogramma di Figura 3b, i valori dell'indice di cristallinità dell'illite misurati sono compresi tra  $0,21$  e  $0,28^\circ\Delta 2\theta$ , con un valore medio di  $0,25 \pm 0,02^\circ\Delta 2\theta$  (Freschi, 2001), che risulta significativamente più alto di quello riportato da Carosi *et al.* (1993:  $0,22 \pm 0,02^\circ\Delta 2\theta$ ) e più vicino, ad esempio, al valore medio di  $0,26^\circ\Delta 2\theta$  misurato nei metasedimenti del Verrucano s.l.. Se si considera, inoltre, che i tre valori più bassi di IK misurati ( $0,20$ ,  $0,22$  e  $0,23^\circ\Delta 2\theta$ ) si riferiscono, come mostrato in grisè in Figura 3b, a campioni raccolti in prossimità di una zona che è stata interessata da un elevato stress tettonico, a causa del sovrascorrimento della Falda Toscana sull'unità di S. Maria del Giudice e, quindi, suscettibili di contenere illite con una cristallinità migliore, il valore medio di IK, senza questi campioni, risulta addirittura di  $0,26^\circ\Delta 2\theta$ .

#### Falda Toscana

Su questa Unità non esistono dati sul metamorfismo se non alcune determinazioni di temperatura effettuate su campioni di rocce carbonatiche provenienti da alcuni affioramenti situati nel versante meridionale dei Monti Pisani, nei pressi dei paesi di Caprona e Uliveto. Questi affioramenti, costituiti per lo più da calcari dolomitici associati a modesti spessori di dolomie in strati e banchi, sebbene siano stati attribuiti alla formazione dei Grezzoni e, quindi, all'Unità di S. Maria del Giudice (Rau & Tongiorgi, 1974), presentano caratteri stratigrafici assimilabili alla porzione inferiore della formazione dei Calcari a *Rhaetavicula contorta* della Falda Toscana che, rispetto all'unità di S. Maria del Giudice, è caratterizzata da un metamorfismo significativamente più basso (Reutter *et al.*, 1983, Cerrina *et al.*, 1983; Montomoli *et al.*, 2001). Per stabilire l'appartenenza di questi affioramenti ad una delle due unità, su 9 campioni sono state determinate, mediante il geotermometro calcite-dolomite, le temperature di metamorfismo (Grava, 2002). L'intervallo dei valori del contenuto di  $MgCO_3$  (mol%) nella calcite, determinati in diffrattometria a raggi-X, e le temperature, calcolate per una pressione di 3 kb, sono riportate in Tabella 4. Nelle rocce carbona-

Tab. 3 - Distribuzione dell'indice di cristallinità dell'illite in alcune formazioni appartenenti all'Unità di S. Maria del Giudice.

Formazione	n	$^\circ\Delta 2\theta$ intervallo	media	deviazione standard
Calcario selcifero (CLF)*	3	0,25-0,23	0,24	0,01
Calcario grigio con selce**	24	0,19-0,29	0,24	0,03
Marne a Posidonia (POD)	7	0,18-0,25	0,23	0,02
Scisti sericitici (SSR)	10	0,17-0,23	0,22	0,02
	44	<b>0,17-0,29</b>	<b>0,23</b>	<b>0,02</b>

\*: Carosi *et al.* (1993); \*\*: Franzini & Lezzerini (1998).

Tab. 4 - Contenuti di MgCO<sub>3</sub> nella calcite (coesistente con dolomite) e temperature di metamorfismo nelle rocce attribuite alla formazione dei Grezzoni (GRE) affiorante nei pressi di Uliveto Terme (Pi).

<i>n</i>	MgCO <sub>3</sub> (moli%)	T°C	<i>n</i>	MgCO <sub>3</sub> (moli%) <sub>max</sub>	T°C <sub>max</sub>
9	0,6-1,4	220-315	5	0,9-1,4 (1,2)	265-315 (290)

*n*: numero campioni; (moli)<sub>max</sub>: contenuti massimi di MgCO<sub>3</sub>; T°C<sub>max</sub>: temperature massime.

tiche esaminate, il contenuto di MgCO<sub>3</sub> (moli%) varia da 0,6 a 1,4 moli%, con temperature comprese tra 220 e 315°C. Considerando i 5 campioni con i contenuti più alti di MgCO<sub>3</sub>, il valore medio calcolato si aggira intorno a  $1,2 \pm 0,2$  moli%, cui corrisponde una temperatura di  $\sim 290 \pm 30^\circ\text{C}$ , significativamente più bassa di quella determinata nei marmi dell'Unità di S. Maria del Giudice ( $\sim 380^\circ\text{C}$ ). Questo dato geotermometrico sembra quindi confermare una attribuzione di questi affioramenti carbonatici alla formazione del Calcare a *Rhaetavicula contorta* e, quindi, alla Falda Toscana, con conseguente cambiamento di posizione in carta del contatto tettonico tra le due unità rispetto a quanto proposto da Rau & Tongiorgi (1974).

Le temperature stimate per questa unità, tuttavia appaiono, apparentemente troppo alte rispetto al valore medio dell'indice di cristallinità dell'illite ( $0,40^\circ \pm 0,10^\circ\Delta 2\theta$ ) misurato su quattro campioni raccolti nella stessa formazione, affiorante nei Monti d'oltre Serchio, (circa 10 km più ad Ovest, in prossimità del paese di Avane) (Cerrina *et al.*, 1983), che indica condizioni metamorfiche corrispondenti al limite diagenesi anchizona ( $200-250^\circ\text{C}$ ). Va comunque sottolineato che questo valore (come risulta anche dall'alta deviazione standard calcolata) si riferisce a 4 misure eseguite su campioni di colore molto diverso. Sebbene prelevati a pochi metri di distanza, due di questi erano stati raccolti in rocce pelitiche color avana mentre gli altri due in peliti molto scure. Ai due campioni di colore avana, privi o quasi di carbonio organico ( $\sim 0,07\%$  in peso) erano associati i più bassi valori di IK ( $\sim 0,30^\circ\Delta 2\theta$ ), mentre ai due campioni di colore scuro, più ricchi in carbonio organico ( $\sim 2,21\%$ ) i più alti valori ( $\sim 0,50^\circ\Delta 2\theta$ ) di questo indice. La presenza di quantità significative di materiale organico, che come è noto inibisce il processo di ricristallizzazione dell'illite (Frey, 1987), era stata invocata da Cerrina *et al.* (1983) per giustificare gli elevati valori di IK osservati in questi ultimi campioni, ritenuti anomali non solo per le loro particolari caratteristiche litologiche, ma anche per la posizione strutturale degli affioramenti dai quali essi provenivano. Valori dell'indice di cristallinità così elevati ( $\sim 0,50^\circ\Delta 2\theta$ ) apparivano, infatti, in forte contrasto con la distribuzione di questo indicatore metamorfico che, a scala regionale, mostrava un progressivo aumento, passando dagli affioramenti delle zone più interne (situati a SO) a quelli delle zone più esterne (situati a NE) della catena Appenninica. In questo contesto gli affioramenti dei Monti d'oltre Serchio, ubicati in posizione piuttosto occidentale, avrebbero dovuto presentare un valore dell'indice di cristallinità molto più vicino a quello di  $0,30^\circ\Delta 2\theta$  misurato proprio nei due campioni privi o

quasi di sostanza organica. Questo ultimo valore appare più consistente anche con le temperature ( $\sim 290^\circ\text{C}$ ) stimate per gli affioramenti (attualmente attribuiti alla formazione del Calcare a *Rhaetavicula contorta*) presenti nella parte meridionale dei Monti Pisani nei pressi del paese di Caprona (Grava, 2002), la posizione strutturale dei quali è da considerarsi la stessa di quella degli affioramenti dei Monti D'oltre Serchio.

## CONCLUSIONI

La revisione dei dati riguardanti il metamorfismo delle unità tettoniche dei Monti Pisani indica che esse sono state sottoposte a diverse condizioni metamorfiche. L'Unità della Falda Toscana è rimasta, durante la fase di ispessimento crostale, a livelli alto strutturali come testimoniato dal metamorfismo di grado molto basso che essa ha registrato. Le unità tettoniche di Monte Serra e S. Maria del Giudice hanno condiviso la stessa storia tettono-metamorfica ma, nella fase di ispessimento della catena, sono state sottoposte a metamorfismo nella facies degli scisti verdi con temperature intorno ai  $\sim 400^\circ\text{C}$ . Tuttavia, i valori di pressione ricavati dallo studio delle inclusioni fluide indicano che tali unità sono state sottoposte a pressioni non del tutto compatibili con il carico litostatico causato dalle unità tettoniche sovrastanti. Le pressioni stimate indicano un seppellimento delle due unità tettoniche conseguente ad un significativo sottoscorrimento durante la fase di ispessimento della catena.

Il confronto delle pressioni registrate dall'Unità di Monte Serra con quelle registrate da altri affioramenti appartenenti all'Unità di Massa evidenzia il fatto che questa unità è costituita da più sottounità tettoniche che hanno registrato diversi valori di pressione in conseguenza delle diverse entità di *underthrusting* subite durante la fase collisionale (Carosi *et al.*, 1997, 2002; 2004).

## RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Dr. M. Lezzerini per la lettura critica del manoscritto.

## BIBLIOGRAFIA

- Aldhan A.A., Morad S., 1986. Mineralogy and chemistry of diagenetic clay minerals in Proterozoic sandstones from Sweden. *Am. J. Sci.* 286: 29-80.

- Bakker R.J., 1999. Adaptation of the Bowers and Helgeson (1983) equation of state to the  $H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl$  system. *Chem. Geol.* 154: 225-236.
- Baldelli C., Franceschelli M., Leoni L., Memmi I., (1989). Ferri-muscovite and celadonite substitutions in muscovite from  $Fe^{3+}$ -rich low-grade psammitic rocks (Northern Apennines, Italy). *Lithos* 23: 201-208.
- Bicke M., Powell R., 1977. Calcite-dolomite geothermometry for iron-bearing carbonates. *Contrib. Mineral. Petrol.* 59: 281-292.
- Bowers T.S., Helgeson, H.C., 1983. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system  $H_2O-CO_2-NaCl$  on phase relations in geologic systems: equation of state for  $H_2O-CO_2-NaCl$  fluids at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 1247-1275.
- Burke E., 1994. Raman microspectrometry of fluid inclusions: the daily practice. In: De Vivo B., Frezzotti M.L. (eds.), Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Virginia Polytechnic Institute and State Univ., Blacksburg, VA, USA, pp. 25-44.
- Carmignani L., Giglia G., Kligfield R., 1978. Structural evolution of the Apuane Alps: an example of continental margin deformation in the Northern Apennines, Italy., *Journ. of Geology* 86: 487-504.
- Carosi R., Cerbai N., Montomoli C., 1997. Deformation history of the Verrucano of Pisani Mounts (Northern Apennines, Italy). *An. Tecton.* 9: 55-75.
- Carosi R., Leoni L., Tamponi M., 1993. Temperature del metamorfismo nell'Unità di S. Maria del Giudice (Monti Pisani, Appennino Settentrionale). *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem. Ser. A* 99: 161-173.
- Carosi R., Montomoli C., Pertusati P.C., 2002. Late orogenic structures and orogen-parallel compression in the Northern Apennines. *Boll. Soc. Geol. It.* Volume speciale n. 1: 167-180.
- Carosi R., Montomoli C., Pertusati P.C., 2004. Late tectonic evolution of the Northern Apennines, the role of contractional tectonics in the exhumation of the Tuscan unit. *Geod. Acta* 17: 253-273.
- Cassinis G., Elter G., Rau A., Tongiorgi M., 1979. Verrucano: a tectofacies of the Alpine Mediterranean Southern Europe. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 20: 135-148.
- Cerrina Feroni A., Plesi G., Fanelli G., Leoni L., Martinelli P., 1983. Contributo alla conoscenza dei processi metamorfici di grado molto basso (anchimetamorfismo) a carico della Falda Toscana nell'area di ricoprimento apuano. *Boll. Soc. Geol. It.* 102: 269-280.
- Deschamps Y., Dagallier G., Macaudière J., Marignac C., Moine B., Saupé F., 1983. Le gisement de pyrite-hématite de Valle Giove (Rio Marina, Ile d'Elbe-Italie. Contribution à la connaissance des gisements de Toscane. *I. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 63: 149-165.
- Di Pisa A., Franceschelli M., Leoni L., Meccheri M., 1985. Regional variation of the metamorphic temperature across the Tuscanid I Unit and its implication on the alpine metamorphism (Apuan Alps, N. Tuscany). *Neues Jahrbuch Miner. Ab.* 151: 197-211
- Dini A., Orlandi P., Protano G., Riccobono F., 1998. Le vene di quarzo del complesso metamorfico dei Monti Pisani (Toscana): caratterizzazione strutturale, mineralogica ed inclusioni fluide. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Serie A* 105: 113-136.
- Fairchild I.J., 1985. Petrography and carbonate chemistry of some Dalradian dolomitic metasediments: preservation of diagenetic textures. *J. Geol. Soc. London* 143: 167-185.
- Franceschelli M., Leoni L., Memmi I., 1989.  $b_0$  of muscovite in low and high variance assemblages from low grade Verrucano rocks, Northern Apennines, Italy. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 69: 107-115.
- Franceschelli M., Leoni L., Memmi I., Puxeddu M., 1986. Regional distribution of Al-silicates and metamorphic zonation in low-grade Verrucano metasediments from the Northern Apennines, Italy. *J. Metam. Geol.* 4: 309-321.
- Franceschelli M., Leoni L., Sartori F., 1987. Geochemistry and mineralogy of detritic rocks from Verrucano type-sequences of Northern Apennines (Monti Pisani and Punta Bianca). *Rend. Soc. It. Min. Petrol.* 42: 13-31.
- Franceschelli M., Leoni L., Sartori F., 1991. Crystallinity distribution and crystallinity-  $b_0$  relationships in white K-micas of Verrucano metasediments (Northern Apennines, Italy). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 71: 161-167.
- Franceschelli M., Memmi I., Gianelli G., 1991. Re-equilibration of detritic muscovite and the formation of interleaved phyllosilicate grains in low temperature metamorphism, Northern Apennines, Italy. *Contrib. Mineral. Petrol.* 109: 151-158.
- Franceschelli M., Pandeli E., Puxeddu M., Porcu R., Fadda S., 1994. Illite crystallinity in pelitic and marly rocks from northern Apennines (southern Tuscany and Umbria, Italy). *N. Jb. Miner. Mh.* 8: 367-384.
- Franceschi M., 2001. Indice di cristallinità di illite e clorite nel membro degli «Scisti violetti» nel settore nord-occidentale dei Monti Pisani ad Est della Valle del Guappero. Università di Pisa, sottotese di laurea inedita, pp.18.
- Franzini M., Lezzerini M., 1998. Le pietre dell'edilizia medievale pisana e lucchese (Toscana occidentale). 2 - I calcari selciferi del Monte Pisano. *Atti soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Serie A* 105: 1-8.
- Franzini M., Lezzerini M., 2002. The stones of medieval buildings in Pisa and Lucca (western Tuscany, Italy). 4 - «Agnano breccias» from Mt. Pisano. *Eur. J. Mineral.* 14: 447-451.
- Franzini M., Lezzerini M., 2003. The stones of medieval buildings in Pisa and Lucca provinces (western Tuscany). 1 - The Monte Pisano marble. *Eur. J. Miner.* 15: 217-224.
- Franzini M., Lezzerini M., Mannella L., 2001. The stones of medieval buildings in Pisa and Lucca provinces (western Tuscany, Italy). 3 - Green and white quartzites from the Mt. Pisano. *Eur. J. Mineral.* 13: 187-195.
- Freschi E., 2001. Indice di cristallinità di illite e clorite nel membro degli «Scisti violetti» nella Formazione degli Scisti sericitici nel settore nord-occidentale dei Monti Pisani ad Est della Valle del Guappero. Università di Pisa, sottotese di laurea inedita, pp.17.
- Frey M., 1987. Low-Temperature Metamorphism. Blackie and Son Ltd, Glasgow, pp. 9-58.
- Giannini E., Nardi R., 1965. Geologia della zona nord-occidentale del Monte Pisano e dei Monti d'Oltre Serchio (prov. Di Pisa e Lucca). *Boll., Soc. Geol. It.* 84: 198-270.
- Giorgetti G., Goffé B., Memmi I., Nieto F., 1998. Metamorphic evolution of Verrucano metasediments in Northern Apennines: new petrological constraints. *Eur. J. Mineral.* 10: 1295-1308.
- Goldsmith J.R., Graf D.L., 1958. Relation between lattice constant and composition of the Ca-Mg carbonated. *Amer. Min.* 43: 84-101.
- Grava E.M., 2002. Temperature di metamorfismo dei Grezzoni nell'Unità di Monte Serra, affiorante a Caprona (Vicopisano). Università di Pisa, sottotese inedita, 7 pp.
- Graziani G., 1984. Studio geochimico e mineralogico-petrografico delle rocce clastiche triassiche («Verrucano») dei Monti Pisani e Punta Bianca. Università di Pisa, tesi inedita, 126 pp.
- Guidotti C.V., Sassi F.P., 1976. Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists. *N. Jb. Mineral. Abh.* 127: 97-142.
- Guidotti C.V., Sassi F.P., 1986. Classification and correlation of metamorphic facies series by means of muscovite « $b_0$ » data from low-grade metapelites. *N. Jb. Miner. Abh.* 153: 363-380.
- Kisch H.J., 1987. Correlation between indicators of very-lowgrade metamorphism. In: Frey M. (ed.), Low - Temperature Metamorphism, Blackie and Son Ltd, Glasgow, pp. 9-58.
- Kligfield R., 1979. The northern Apennines as a collisional orogen. *Am J Sci.* 279: 676-691.
- Kretz R., 1983. Symbols for rock-forming minerals. *Amer. Miner.* 68: 277-279.
- Kretz R., 1988. SEM study of dolomite microcrystals in Greenville marble. *Amer. Miner.* 73: 619-631.
- Kubler B., 1984. Les indicateurs des transformations physique et chimiques dans la diagenèse, température et calorimétrie. In: Lagache M. (ed.), Themométrie et barométrie géologiques. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., Paris, pp. 489-596.
- Kubler B., 1990. «Cristallinité» de l'illite et mixed-layers: Brève révision. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 70: 89-93.
- Massonne H.J., Schreyer W., 1987. Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite and quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.* 96: 212-224.
- Molli G., Giorgetti G., Meccheri M., 2002. Tectono-metamorphic evolution of the Alpi Apuane Metamorphic Complex: new data and constraints for geodynamic models. *Boll. Soc. Geol. It.*, vol. spec 1: 789-800.

- Montomoli C., Ruggieri G., Boiron M.C., Cathelineau M., 2001. Pressure fluctuation during uplift of the Northern Apennines (Italy): a fluid inclusion study. *Tectonophysics*, 341: 121-139.
- Niedermayr G., Mullis J., Niedermayr E., Schramm J.M., 1984. Zur Anchimetamorphose permo-skytischer Sedimentgesteine im westölichen Grauzug, Kärnten-Osttirol (Österreich). *Geol Rundsch.* 73: 207-221.
- Rau A., Tongiorgi M., 1974. Geologia dei Monti Pisani a Sud-Est della valle del Guappero. *Mem. Soc. Geol. It.* 13: 227-408.
- Reutter K.J., Teichmüller M., Teichmüller R., Zanzucchi G., 1980. Le ricerche sulla carbonificazione dei frustoli vegetali nelle rocce clastiche, come contributo ai problemi di paleogeotermia e tettonica nell'Appennino Settentrionale. *Mem. Soc. Geol. It.* 21: 11-126.
- Sassi EP., Scolari A., 1974. The  $b_0$  value of the potassic white micas as barometric indicator in low-grade metamorphism of pelitic schists. *Contrib. Mineral. Petrol.* 45: 143-152.
- Schiaffino L., Tongiorgi M., 1962. Stratigrafia del Verrucano dei Monti Pisani. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem. Ser. A* 69: 2.
- Sterner S.M., Bodnar R.J., 1989. Synthetic fluid inclusions- VII Re-equilibration of fluid inclusions in quartz during laboratory-simulated metamorphic burial and uplift. *J. Metam. Geol.* 7: 243-260.
- Theye T., Reinhardt J., Goffé B., Jolivet L., Brunet C., 1997. Ferromagnesiocarpholite from the Mt. Argentario (Italy): first evidence for high-pressure metamorphism of the metasedimentary Verrucano sequence, and significance for the P-T path reconstruction. *Eur. J. Mineral.* 9: 859-873.
- Touret J.L.R., 2001. Fluids in metamorphic rocks. *Lithos* 55: 1-25.
- Velde B., 1967.  $Si^4$  content of natural phengites. *Contrib. Mineral. Petrol.* 14: 250-258.
- Velde B., 1965. Phengite micas: synthesis, stability and occurrence. *Americ. Journ. Science* 263: 896-913.
- Vitik M.O., Bodnar R.J., 1995. Textural evolution of synthetic fluid inclusions in quartz during re-equilibration, with applications to tectonic reconstruction. *Contr. Mineral. Petrol.* 121: 309-323.
- Weaver C.E., Btoekstra B.R., 1984. Illite-Mica in «Shale-slate metamorphism in Southern Appalachians», In: Weaver C.E. *et al.* (eds.), *Development in Sedimentology* 10. Ed. Elsevier, Amsterdam, pp. 67-97.

(ms. pres. il 31 dicembre 2009; ult. bozze il 3 luglio 2010)