

P. ORLANDI (\*), G. CORTECCI (\*\*), A. BRAMANTI (\*)

## LA MINERALIZZAZIONE IDROTERMALE A SOLFURI DI FERRO E BARITE NEI PRESSI DI CASCIANA TERME (VAL D'ERA, TOSCANA)

**Riassunto** - Viene segnalata la presenza di una diffusa mineralizzazione a solfuri di ferro e barite in fratture e faglie di direzione appenninica nei monti di Casciana Terme in Val d'ERA. L'analisi strutturale delle dislocazioni tettoniche sulle quali si è imposta la mineralizzazione ricondurrebbe l'evento ad una fase distensiva probabilmente post Pliocene medio, che ben si inserisce in un panorama di analoghe mineralizzazioni presenti nella Toscana centrale. La composizione isotopica dello zolfo di barite e marcasite suggerisce un'origine sedimentaria dell'elemento, ed il frazionamento isotopico fra i minerali fornisce una temperatura di deposizione di  $209 \pm 30^\circ\text{C}$ .

**Parole chiave** - Vene mineralizzate, marcasite, barite, mineralogia, isotopi dello zolfo, Casciana Terme, Toscana.

**Abstract** - *Iron sulphide and barite hydrothermal mineralization at Casciana Terme (Era Valley, Tuscany)*. The occurrence in the Casciana Terme hills (Era Valley, northern Tuscany) of a widespread iron sulphide-barite mineralization in faults and fractures with Apennine trend is reported and described. According to geological evidence, the deposition of the ore veins should be related to a post-Middle Pliocene tectonic relaxation phase, as it was concluded also for similar ore occurrences in the central Tuscany. The sulphur isotopic composition of marcasite and barite suggests a sedimentary source for the element, and the fractionation factor between the minerals yields a temperature of  $209 \pm 30^\circ\text{C}$  for the parental fluids.

**Key words** - Ore veins, marcasite, barite, mineralogy, sulphur isotopes, Casciana Terme, Tuscany.

### INTRODUZIONE

Nel corso dei lavori di scavo in quattro cave coltivate per pietrisco (Botro della Fine, Poggio del Riguardio, Poggio alla Farnia, e Borra), situate poco a sud dell'abitato di Casciana Terme, è stata evidenziata una nutrita serie di piccole vene e filoncelli mineralizzati a marcasite che interessano praticamente tutti i litotipi che vi affiorano, dal Calcare massiccio ai conglomerati pliocenici.

Non è la prima volta che viene segnalata una mineralizzazione idrotermale nel territorio in questione. Nei pressi di Chianni si ricorda di un'antica «miniera di allume», probabilmente sfruttata in epoca medicea, e della presenza di caolino nell'immediata periferia di Casciana Terme nei pressi della cava di Poggio alla Farnia. Fu il Pieruccini (1950) a pubblicizzare per primo questa mineralizzazione, a cui seguirono le note di

Borgato (1952), il quale identificò oltre alla caolinite anche l'illite quale costituente mineralogico principale, e di Baldanza & Schipani (1953), i quali riesaminarono la campionatura fatta in precedenza dal Pieruccini (1950). Eseguendo su di essa un'accurata caratterizzazione chimico-mineralogica.

La mineralizzazione all'affioramento viene descritta come costituita da sottili straterelli centimetrici bianco candidi di un materiale a grana finissima, microcristallino, untuoso al tatto, intervallati a livelli anche decimetrici biancastri o bianco-rosati a composizione prevalentemente quarzosa e riportati come diaspri; questi ultimi sono stati riconosciuti, nell'ambito del presente lavoro, essere un membro pelitico della Formazione dei Diaspri. Borgato (1952) ipotizza un'origine idrotermale per la mineralizzazione: l'originale frazione argillosa presente nel sedimento, alternata a strati più silicei all'interno della formazione dei «diaspri», si sarebbe prima trasformata in clorite e sericite durante la diagenesi, e successivamente in caolinite ed illite ad opera di acque idrotermali solfato-carbonatiche acide, che avrebbero provocato anche l'allontanamento di buona parte della silice e del ferro con conseguente decolorazione del deposito. Queste acque potrebbero essere state le antesignane di quelle captate e sfruttate attualmente dalle Terme di Casciana. L'apprezzabile presenza di «solfati» nel deposito di fillosilicati (Borgato, 1952) si accorda con questa ipotesi e con l'elevato contenuto di solfato nell'acqua termale di Casciana. Le analisi chimiche e mineralogiche, condotte durante questo studio sul deposito in questione, hanno confermato la presenza sia di solfati sia di caolino ed illite, in associazione con quarzo.

Altre mineralizzazioni idrotermali minori sono presenti nelle vicinanze di Casciana Terme. Tra queste quella affiorante in località Podere Nocino è costituita da nitidi cristalli prismatici ialini di barite associati a calcite e dolomite all'interno di fratture irregolari nei livelli calcarenitici della formazione delle argille azzurre del pliocene inferiore e medio, mentre aggregati pluridecimetri di cristalli prismatici di gesso, sempre nelle argille plioceniche si ritrovano lungo la strada panoramica a circa 1 km ad ovest di Casciana Terme (Podere il Leccio - zona della Fornace - località Sammuro). Anche queste due modestissime manifestazioni idrotermali, come le altre più importanti sopra menzionate, sembrano essere ubicate in corrispondenza di una dislocazione tettonica con orientazione NE-SW.

(\*) Dipartimento di Scienze della Terra, via S. Maria 53, I-56126 Pisa. E-mail: orlandi@dst.unipi.it

(\*\*) CNR - Istituto di Geoscienze e Georisorse, via Moruzzi 1, I-56124 Pisa. E-mail: g.cortecci@igg.cnr.it

## INQUADRAMENTO GEOLOGICO

Il nucleo di Casciana Terme rappresenta un «alto strutturale» costituito principalmente da rocce appartenenti in prevalenza alle Unità Liguri, e subordinatamente all'Unità della Falda Toscana, che emergono dalle formazioni Plioceniche circostanti.

In quest'area la successione della Falda Toscana affiora essenzialmente con i suoi termini carbonatici. Complessivamente sono stati esaminati tre affioramenti, quelli del Torrente Borra, di Gello Mattaccino e di Poggio Riguardio-Fine-Rivalto. La frammentazione degli affioramenti è generata dalla complessità delle deformazioni fragili che interessano l'area. Comunque, i tre affioramenti fanno parte dello stesso nucleo di Casciana Terme, anche se le formazioni affioranti non sono rappresentate in modo uniforme.

Le formazioni affioranti nell'area di Gello Mattaccino sono la Scaglia Rossa Toscana ed il Macigno. Nell'area del Torrente Borra affiorano le formazioni che vanno dal Calcare Massiccio al Macigno, mentre nel nucleo di Poggio Riguardio compaiono anche i diaspri, caratterizzati alla base da un membro pelitico.

Alle Falda Toscana sono sovrapposte tettonicamente le unità liguri e subliguri, riferite nelle carte geologiche come «complessi alloctoni». Quello inferiore corrisponde all'Unità di Canetolo ed è costituito dalla Formazione delle Argille e Calcari (Marroni *et al.*, 1990), mentre quello intermedio è costituito dal flysch di Monteverdi, il quale affiora nella zona di Chianni.

La struttura principale dei monti di Casciana Terme emerge dalla copertura delle formazioni appartenenti al ciclo stratigrafico Mio-Pliocenico. Essa, costituita quasi interamente dalle formazioni liguri e subliguri precedentemente citate, si configura come un «horst» allungato approssimativamente lungo un asse NW-SE. La successione Toscana affiora solo in corrispondenza della finestra tettonica di Bagni di Casciana. Già Trevisan (1950) aveva riconosciuto la complessità della tettonica di questa parte dei Monti di Casciana, delineandone le dislocazioni ed il quadro tettonico. Le stesse strutture tettoniche sono state recentemente descritte da Marroni *et al.* (1990). Trattasi di anticlinali con assi di direzione SW-NE e vergenza verso SE, asimmetriche e variamente dislocate da due sistemi di faglie appenniniche ed antiappenniniche. La vergenza anomala delle pieghe è attribuita al sistema di faglie antiappenniniche, le quali presentano caratteristiche di faglia trascorrente.

Le quattro cave in finestra tettonica, oggetto di questa nota, sono ubicate in terreni della Falda Toscana. Le successioni che vi affiorano risultano frammentate ad opera della tettonica fragile di cui si riconoscono in zona faglie ascrivibili alle diverse fasi. In particolare presso l'affioramento di Poggio del Riguardio si incontra una superficie di faglia a basso angolo che si orizzontalizza nella Scaglia Toscana mettendola in contatto con i Diaspri. Detta superficie precede le faglie più recenti ad alto angolo alle quali appare legata la risalita dei fluidi mineralizzanti.

Un elemento importante per il presente lavoro. Oltre che indicativo della relazione fra la tettonica estensio-

nale recente e la risalita di fluidi, si riscontra nell'affioramento di Botro Fine. In esso le litologie del membro pelitico della Formazione dei Diaspri appaiono completamente decalcificate dall'azione di acque presumibilmente ricche in idrogeno solforato, le quali hanno fra l'altro rimobilizzato una gran quantità di silice dai sottostanti Diaspri, ridepositandola in numerosissimi filoni e filoncelli di selce nera con apparente struttura dendridica e priva di un qualsiasi segno di deformazione tettonica.

## LA MINERALIZZAZIONE A MARCASITE E BARITE

La mineralizzazione a marcasite e barite è diffusa in tutte le quattro cave, al pari della presenza di materiali argillosi biancastri costituiti da caolinite ed illite. La manifestazione più appariscente si ritrova alla sommità della cava di Poggio alla Farnia. I caratteri giaciturali si ripetono di cava in cava. Tuttavia la marcasite e la barite sono particolarmente abbondanti nella cava di Poggio del Riguardio, e quindi la trattazione riguarderà solamente quest'ultima.

Nella cava di Poggio del Riguardio, le coltivazioni di pietrisco sono state interrotte da circa quattro anni in quanto il materiale utile coltivato (il Calcare selcifero) è stato quasi del tutto esaurito. La cava si presenta come un ampio anfiteatro con un fronte di circa 300 metri rivolto verso sud-est ed un'altezza di circa 100 metri. Sull'ampio fronte affiorano estesamente le Marne a Posidonia, quello che resta dei calcari selciferi ed ai margini la scaglia ed i membri pelitici della formazione dei diaspri. Le formazioni neoautoctone Plioceniche, ed in particolare il conglomerato basale, circondano quasi completamente la cava e sono molto evidenti nell'ampio taglio sul lato nord-est.

I lineamenti tettonici principali che si riscontrano all'interno della cava sono quattro faglie ad alto angolo con orientazione NW-SE ed immersione verso NE, ed una faglia quasi ortogonale alle precedenti con orientazione NE-SW e immersione verso SE che segue quasi parallelamente il corso del Botro del Riguardio e che delimita a sud la cava stessa.

Delle quattro faglie con direzione NW-SE, due interessano i terreni Mesozoici per tutto l'ampio fronte di cava, e risultano intensamente mineralizzate; in corrispondenza di una di esse la mineralizzazione interessa anche i sovrastanti conglomerati pliocenici. Anche il flysch delle Unità Liguri, che affiora nel lato sud della cava, è mineralizzato in corrispondenza delle altre due faglie che lo interessano.

La mineralizzazione principale a marcasite è associata alle due faglie che interessano le rocce mesozoiche. In una di esse si è deposto un filoncello irregolare grigiastro della potenza locale di circa 30 cm caratterizzato ai bordi da un'incipiente alterazione in idrossidi di ferro. All'interno della vena si aprono cavità decimetriche dove la marcasite sviluppa cristalli, ed aggregati di cristalli centimetrici ricoperti da una patina di alterazione limonitica; le cavità sono talvolta riempite da una pasta di minerali argillosi di colore bianco, molto plastica, costituita essenzialmente da illite e caolinite. Minerale

di ganga accessorio è la barite, in cristalli tabulari vitrei trasparenti ed incolore di dimensioni anche centimetriche e di spessore di 1-2 mm. In alcuni punti della cava la faglia è stata completamente demineralizzata dalle acque superficiali circolanti, che dapprima hanno alterato la marcasite e quindi rimosso i prodotti d'ossidazione. Soltanto un arrossamento residuo e alcune croste di limonite sulle pareti della faglia testimoniano dell'originaria mineralizzazione. La frattura è riempita qua e là da calcite microcristallina che sporadicamente risulta predominante sulla marcasite. Una fitta rete di fratture e di filoncelli più piccoli cementati da calcite microcristallina, in genere di spessore inferiore al centimetro, interessa il Calcare selcifero nelle immediate vicinanze della faglia principale; anche queste fratture hanno direzione prevalente NW-SE, ovvero sono parallele al sistema principale di faglie. All'interno dei filoncelli si aprono delle piccole cavità dove è presente ancora la marcasite in cristalli nitidi e non alterati. Analogamente al Calcare selcifero anche le Marne a Posidonia sono solcate da un fitto reticolato di piccole vene centimetriche di calcite che affiancano la faglia principale mineralizzata; anche in queste vene è presente la marcasite in aggregati cristallini millimetrici, e subordinatamente la barite. Rare patine bianche microcristalline di gesso incrostano le pareti e riempiono parzialmente le alcune cavità della roccia. Nell'altra faglia la mineralizzazione presenta le stesse caratteristiche della prima. In questo caso, la mineralizzazione interessa, oltre al Calcare selcifero, anche i Diaspri, la Scaglia e i conglomerati pliocenici. Nella Scaglia, minuscole «mosche» di marcasite sono disseminate sporadicamente nella facies più calcarenitica; analogamente nei Diaspri la mineralizzazione è finemente diffusa ed in ridotte vene centimetriche. I conglomerati, costituiti essenzialmente da ciottoli arrotondati di diaspri risultano, in corrispondenza della faglia, incrostati da minuti cristalli di marcasite ad indicare che l'evento mineralizzante si è protratto almeno fino al Pliocene inferiore.

Da un punto di vista mineralogico, i cristalli di marcasite mostrano l'abito tipico della specie, caratterizzato da forme prismatiche tra le quali prevalgono le {110}, {101}, {011}, associate alla bipiramide {111} ed ai pinacoidi {001} e {100}. Tipici gli aggregati di cristalli «a pigna» ed i geminati sia secondo {110} sia {101} (Tav. 1). I cristalli di barite hanno abito tabulare per il preponderante sviluppo del pinacoide basale {001} rispetto alle altre forme; fra le più comuni le {110}, {102} e {011}. Un campione di barite, analizzato per gli elementi in traccia mediante ICP-MS e A.A. presso il laboratorio COPECO in Irlanda, ha dato i seguenti risultati: As < 0,02%; Sb 0,001%; Bi < 0,001%; Zn da 230-4200 ppm; Cu 14-40 ppm; Pb 1-5 ppm; Hg 180-200 ppb; Au 3-9 ppb.

#### ANALISI ISOTOPICA DELLO ZOLFO DI BARITE E MARCASITE ASSOCIATE

La marcasite e la barite analizzate appaiono coeve e possono essere considerate in equilibrio isotopico, in accordo con l'ordine dei valori di composizione isotopica ( $\delta^{34}\text{S}$ , in per mille), con la barite ( $\delta^{34}\text{S} = 39,6\%$ ) fortemente arricchita in  $^{34}\text{S}$  rispetto alla pirite ( $\delta^{34}\text{S} = 13,6\%$ ). Il fattore di frazionamento  $\Delta^{34}\text{S} = 26\%$  corrisponde ad una temperatura di equilibratura (formazione) dei due minerali pari a  $209 \pm 30^\circ\text{C}$  (Ohmoto & Goldhaber, 1997).

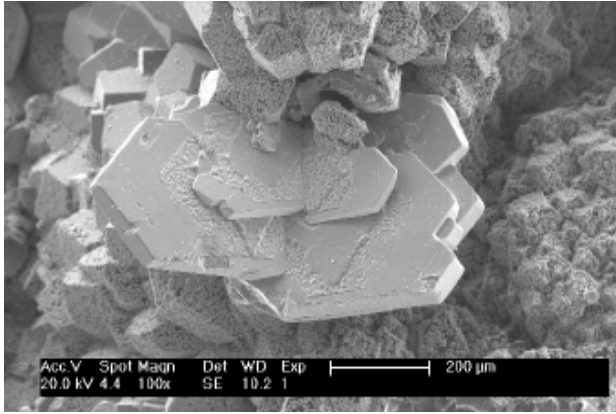
Sulla base dei valori di composizione isotopica delle due fasi, il  $\delta^{34}\text{S}$  dello zolfo totale (ridotto ed ossidato) nel fluido mineralizzante dovrebbe essere stato compreso fra i valori misurati per barite e marcasite, e quindi fra +13,6 e +39,6%, data la ripartizione dello zolfo totale fra solfato e solfuro, e la preferenza degli isotopi  $^{32}\text{S}$  e  $^{34}\text{S}$  di concentrarsi rispettivamente nella marcasite e nella barite. L'entità dello scostamento isotopico delle fasi rispetto allo zolfo totale sarà funzione, oltre che della temperatura, anche del rapporto molare fra solfato e solfuro nel fluido.

Una composizione isotopica così elevata si accorda con una sorgente sedimentaria dello zolfo piuttosto che con un'origine magmatica dello stesso, nel qual caso il valore di composizione isotopica avrebbe dovuto attestarsi nell'intervallo da -3 a 3% (Ohmoto & Rye, 1979). La sorgente sedimentaria potrebbe essere ricercata in fluidi idrotermali costituiti da una componente marina (ca. 20%, a partire dal Terziario; Claypool *et al.*, 1980) o in fluidi di natura meteorica che hanno interagito con evaporiti marine. In entrambi i casi, parte del solfato è stata ridotta a solfuro per interazione con le rocce, generando in questo modo un sistema idrotermale a composizione mista solfato-solfuro capace di depositare barite e marcasite.

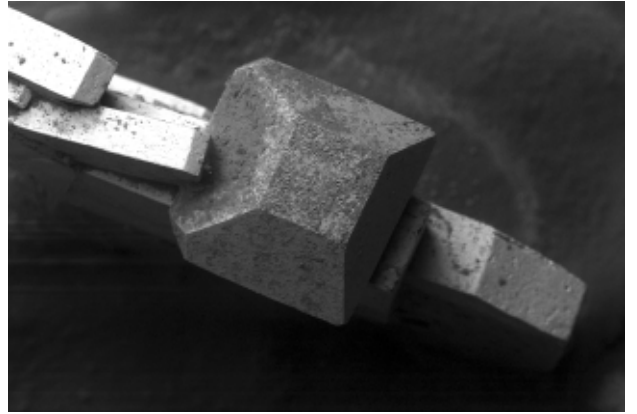
Nel caso in esame, il sistema idrotermale potrebbe essere stato effettivamente alimentato da acque meteoriche, arricchite in solfato per interazione con evaporiti triassiche (Trias superiore) e mioceniche (Messiniane), le quali si ritrovano attualmente in alta Val d'Era in affioramento e nel sottosuolo. L'analisi isotopica di un campione di gesso evaporitico microcristallino triassico (Formazione di Burano; cava Knauf, in località Case Treschi nel Comune di Montaione) ha fornito un valore di  $\delta^{34}\text{S}$  di +14,6% (Dinelli *et al.*, 1999), in buon accordo con i valori ottenuti per altri campioni di evaporiti provenienti dalla formazione in questione in Italia, incluso l'Appennino toscano (da 13,6 a 17,4%; media  $15,3 \pm 1,2\%$ ; Cortecchi *et al.*, 1981, 2000; Bigazzi *et al.*, 1996; Boschetti *et al.*, 2005). Sono stati analizzati anche gessi selenitici messiniani campionati in località Era Viva, con valori fra 19,4 e 20,0% (Dinelli *et al.*, 1999).

Recentemente, è stato acquisito il valore di composizione isotopica  $\delta^{34}\text{S} = +15,4\%$  (Grassi & Cortecchi, 2005) del solfato in soluzione nell'acqua termale solfato-calcica ( $35^\circ\text{C}$ , 601 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$ , 1585 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$ , rapporto molare  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-} = 0,91$ ; Bencini *et al.*, 1977) sfruttata nello stabilimento di Casciana Terme; il valore è consistente con un'età triassica del solfato ed indicativo dell'interazione dei fluidi in profondità con la Formazione del Calcare Cavernoso della Falda Toscana. Assumendo che l'attuale sistema termale sia rappresentativo dei fluidi responsabili della mineralizzazione studiata, il solfato disciolto dovrebbe aver subito una riduzione molto spinta, giustificando in tal modo i

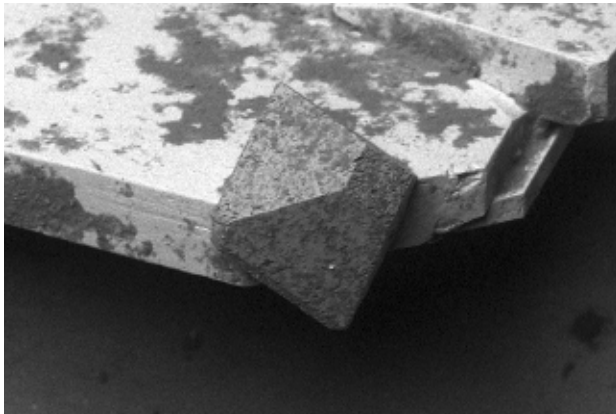
A



B



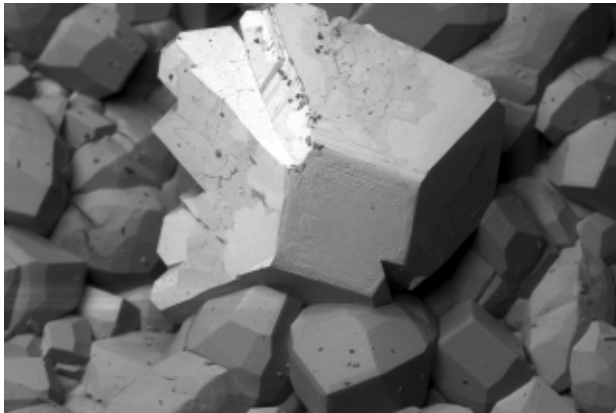
C



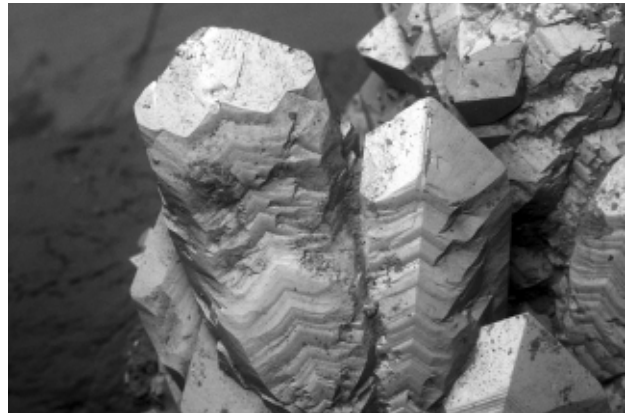
D



E

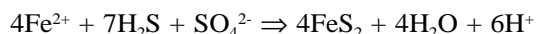


F



Tav. 1 - Abito cristallino più comune dei cristalli di marcasite e barite della cava del Poggio del Riguardio (Casciana Terme). A - Cristalli tabulari di barite; B - Cristallo pseudottaedrico di marcasite su barite tabulare; C - Cristallo pseudottaedrico di marcasite su barite tabulare; D - Cristalli di marcasite geminati secondo {101}; E - Tipico aggregato di cristalli di marcasite geminati secondo {101}; F - Cristalli di marcasite geminati con le tipiche striature di accrescimento note come «gradi di sergente». I cristalli di marcasite hanno dimensioni di 2-3 mm di diametro.

valori di  $\delta^{34}\text{S}$  misurati per la barite e la marcasite. Alla temperatura isotopica calcolata, il rapporto molare solfato/solfuro nel fluido al momento della minerogenesi dovrebbe essere stato prossimo a 0,14, considerando che a 209°C il fattore d'arricchimento isotopico è di 1,7‰ per la coppia  $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{S}$  e 0‰ per la coppia  $\text{BaSO}_4\text{-SO}_4^{2-}$  (Ohmoto & Rye, 1979). Il rapporto di concentrazione così calcolato trova riscontro nella netta prevalenza della pirite rispetto alla barite del deposito in questione, e coincide con quello prevedibile per la formazione di pirite idrotermale in ambiente riducente sulla base della reazione:



La stechiometria della reazione evidenzia che il rapporto stimato rappresenta un valore minimo, data la presenza nella mineralizzazione sia di barite sia di marcasite.

A Casciana Terme fluisce anche una sorgente fredda bicarbonato-sodica, denominata San Leopoldo (17°C, 1104 mg/l Na, 260 mg/l Ca, 2867 mg/l  $\text{HCO}_3^-$ , 961 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$ , rapporto molare  $\text{Ca}/\text{SO}_4 = 0,8$ ; Bencini *et al.*, 1977). Il valore di  $\delta^{34}\text{S}$  del solfato disciolto è risultato uguale a 17,5‰ (questo lavoro), più alto del 2,1‰ rispetto a quello della sorgente termale. Essendo la sorgente alimentata da un acquifero superficiale, la composizione isotopica osservata può essere interpretata come indicativa di un'origine mista del solfato, il quale potrebbe derivare da dissoluzione di evaporiti sia triassiche sia mioceniche, o dal mescolamento fra solfato miocenico (*ca.* 20‰) e solfato supergenico da ossidazione di solfuri disseminati nelle argille plioceniche, e prevedibilmente impoveriti anche considerevolmente in  $^{34}\text{S}$  (Nriagu *et al.*, 1991), come del resto osservato in acque di scorrimento superficiale attuali della Val d'Era (Cortecchi *et al.*, 2006). Fra le due alternative, la seconda sembra più probabile, dato che non è stata segnalata la presenza del Trias nel versante occidentale della Val d'Era ed in particolare nell'area di Casciana Terme. Tuttavia, a causa della sua circolazione poco profonda, l'acqua di questa sorgente non dovrebbe essere rappresentativa dell'antico fluido mineralizzante.

#### CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Nell'area di Casciana Terme, le mineralizzazioni a marcasite e barite più rilevanti sono ospitate in faglie ad alto angolo, con direzione prevalente NW-SE, le quali interessano anche i terreni pliocenici. Esse sono attribuibili ad un evento distensivo, il quale ha originato le fosse tettoniche attuali, l'età delle quali dovrebbe essere collocata nell'intervallo Pliocene-Attuale. La composizione isotopica dello zolfo di marcasite ( $\delta^{34}\text{S} = 13,6\text{‰}$ ) e barite ( $\delta^{34}\text{S} = 39,6\text{‰}$ ) è consistente con un'origine sedimentaria dell'elemento. Pertanto, i fluidi idrotermali potrebbero essere stati costituiti da acqua di mare dell'epoca ( $\delta^{34}\text{S} = 20\text{-}21\text{‰}$ ), oppure da acqua meteorica arricchitasi in solfato per interazione con rocce evaporitiche, quali quelle Messiniane ( $\delta^{34}\text{S} = 20\text{‰}$ ) e Triassiche ( $\delta^{34}\text{S} = 14,6\text{‰}$ ) presenti attualmen-

te in Val d'Era. In entrambi i casi, il solfato in soluzione avrebbe subito riduzione chimica a solfuro per interazione con le rocce, generando in questo modo un sistema idrotermale mineralizzante a solfuri e solfati. Sulla base del frazionamento isotopico misurato fra barite e marcasite, la temperatura di formazione dei minerali dovrebbe essere stata compresa fra i 180 e i 240°C. Assumendo per lo zolfo totale nel fluido mineralizzante un valore di  $\delta^{34}\text{S}$  uguale a quello del solfato dell'attuale sistema termale di Casciana Terme (15,4‰), il rapporto molare calcolato fra specie solfatice e solfidriche nel fluido risulta uguale a 0,14. Mineralizzazioni simili a queste dei monti di Casciana sono presenti in altre parti della Toscana centrale, come nei pressi di Orciatico dove vene di celestina ricca in bario (baritocelstina) e dawsonite (Gallitelli, 1928) mineralizzano un affioramento di argille plioceniche in corrispondenza di una putizza ancora attiva, o a Macchia Escafrullina, tra Castiglioncello e Quercianella (Livorno) dove una mineralizzazione a marcasite (Marinelli, 1955) è stata coltivata per alcuni anni verso la metà del secolo scorso. Tuttavia, particolarmente simili a quelle di Casciana, sia per giacitura e verosimilmente per l'età, sono le vene di solfuri di ferro e barite presenti nel Macigno di Calafuria (Orlandi *et al.*, 2006); esse sono insediate in faglie e fratture di direzione prevalentemente appenninica, e a causa dei prodotti di alterazione limonitica, caratterizzano cromaticamente vaste porzioni dell'affioramento.

L'età più probabile per la mineralizzazione studiata è post-Pliocene Medio, dato che la stessa interessa sia i conglomerati del Pliocene Inferiore sia le argille azzurre del Pliocene Inferiore e Medio. Questa età è stata attribuita anche alla mineralizzazione del Macigno di Calafuria data la stretta analogia paragenetica dei due sistemi (Orlandi *et al.*, 2006), anche se le temperature di formazione valutate su base isotopica risultano nettamente diverse con valori di *ca.* 210°C a Casciana Terme e 400°C a Calafuria.

#### RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano i sig. Luciano Giuntini e Stefano Tredici per l'assistenza sul terreno ed il rilevamento geologico delle aree prese in esame. Un ringraziamento particolare ai prof. Carosi e Marroni per l'attenta revisione del manoscritto.

#### BIBLIOGRAFIA

- Baldanza B., Schipani R., 1953. Sopra una caolinite di Bagni di Casciana. *Boll. Ser. Geol. Ital.* 75: 259-267.
- Bencini A., Duchi V., Martini M., 1977. Geochemistry of thermal springs of Tuscany (Italy). *Chem. Geol.* 19: 229-252.
- Bigazzi G., Laurenzi M.A., Principe C., Brocchini D., 1996. New geochronological data on igneous rocks and evaporites of the Pietre Nere point (Gargano Peninsula, southern Italy). *Boll. Soc. Geol. It.* 115: 439-448.
- Borgato F., 1952. La illite dei Bagni di Casciana (Pisa). *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.* 59: 18-23.
- Boschetti T., Venturelli G., Toscani L., Barbieri M., Mucchino C., 2005. The Bagni di Lucca thermal waters (Tuscany, Italy): an example of Ca-SO<sub>4</sub> waters with high Na/CL and low Ca/SO<sub>4</sub> ratios. *J. Hydrol.* 307: 270-293.

- Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H., Zak I., 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulphate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.* 28: 199-260.
- Cortecci G., Reyes E., Berti G., Casati P., 1981. Sulfur and oxygen isotopes in Italian marine sulfate of Permian and Triassic ages. *Chem. Geol.* 34: 65-79.
- Cortecci G., Dinelli E., Civitavecchia V., 2000. Isotopic and geochemical features of rocks from Punta delle Pietre Nere, Gargano Peninsula, southern Italy. *Per. Mineral.* 69 (3): 205-216.
- Cortecci G., Dinelli E., Boschetti T., 2006. The Arno river catchment, northern Tuscany: chemistry of waters and sediments from the Elsa and Era sub-basins, and sulphur and oxygen isotopes of aqueous sulphate. *Hydrol. Processes* (in press).
- Dinelli E., Testa G., Cortecci G., Barbieri M., 1999. Stratigraphic and petrographic constraints to trace element and isotope geochemistry of Messinian sulfates of Tuscany. *Mem. Soc. Geol. It.* 54: 61-74.
- Gallitelli P., 1928. Baritoclestina di Orciatico. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. P. V.* 37: 47-54.
- Grassi S., Cortecci G., 2005. Hydrogeology and geochemistry of the multilayered confined aquifer of the Pisa plain (Tuscany-central Italy). *Appl. Geochem.* 20: 41-54.
- Marinelli G., 1955. Il giacimento di marcasite di Macchia Escafrullina. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.* 62: 419-444.
- Marroni M., Mazzanti R., Nencini C., 2000. Geologia e morfologia delle colline pisane. *Suppl. n. 1 ai Quaderni Mus. Stor. Nat. di Livorno* 11: 1-40.
- Nriagu J.O., Rees C.E., Mekhtiyeva V.L., Yu A., Fritz P., Drimmie R.J., Pankina R.G., Robinson R.W., Krouse H.R., 1991. Hydrosphere. In: Krouse H.R., Pankina V.A. (eds.). *Stable Isotopes-Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment*. SCOPE 43. Wiley & Sons, Chichester: 177-265.
- Ohmoto H., Rye R.O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes H.L. (ed.). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd edition. Wiley & Sons Ltd., Chichester: 509-567.
- Ohmoto H., Goldhaber M.B., 1997. Sulfur and carbon isotopes. In: Barnes H.L. (ed.). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3rd edition. Wiley & Sons Inc., New York: 517-611.
- Orlandi P., Cortecci G., Protano G., Riccobono F., 2006. Mineral assemblages, stable isotopes and fluid inclusions in ore veins from the Macigno formation at Calafuria (Livorno Mountains, northern Tuscany, Italy). *Per. Mineral.* (in stampa)
- Pieruccini R., 1950. Composizione chimica e comportamento termico delle terre refrattarie di Altopascio presso Lucca (Toscana) e loro importanza per l'interpretazione della genesi della caolinite. *Boll. Ser. Geol. d'Italia LXXIV*: 105-136.
- Trevisan L., 1950. Studio tettonico della reg. di Bagni di Casciana (Pisa). *Boll. Soc. Geol. Ital.* 68: 42-57.

(ms. pres. il 1 novembre 2005; ult. bozze il 28 febbraio 2006)