



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

FLORE

Repository istituzionale dell'Università degli Studi di Firenze

I minerali del Campigliese: "beni ambientali, culturali e industriali"

Questa è la Versione finale referata (Post print/Accepted manuscript) della seguente pubblicazione:

Original Citation:

I minerali del Campigliese: "beni ambientali, culturali e industriali" / Tanelli G.; Morelli F.; Benvenuti M.. -
In: BOLLETTINO DELLA SOCIETÀ GEOLOGICA ITALIANA. - ISSN 0037-8763. - STAMPA. - 112:(1993), pp.
715-728.

Availability:

This version is available at: 2158/493057 since:

Terms of use:

Open Access

La pubblicazione è resa disponibile sotto le norme e i termini della licenza di deposito, secondo quanto stabilito dalla Policy per l'accesso aperto dell'Università degli Studi di Firenze (<https://www.sba.unifi.it/upload/policy-oa-2016-1.pdf>)

Publisher copyright claim:

(Article begins on next page)

I MINERALI DEL CAMPIGLIESE: «BENI AMBIENTALI, CULTURALI E INDUSTRIALI»

Nota dei Soci GIUSEPPE TANELLI (*), FRANCESCA MORELLI (**), & MARCO BENVENUTI (**)

RIASSUNTO

L'adeguata valorizzazione del patrimonio geominerale del Campigliese ai fini culturali ed ambientali, nel contesto della prevista attivazione di un Parco archeominerario e mineralogico, è stata l'occasione per una revisione critica dei dati mineralogici e giacimentologici disponibili sulle mineralizzazioni della zona.

Sulla base delle informazioni acquisite viene quindi proposto un modello minerogenico organico legato all'evoluzione geologica del territorio. Le celebri mineralizzazioni a skarn a solfuri ed ossidi di Cu-Pb-Zn-Fe(Ag), nonché gli adunamenti di materiali feldspatici, vengono così associati a fenomenologie idrotermali tardo e post-magmatiche legate alla risalita e messa in posto, fra circa 6 e 3 Ma, delle masse granitoidi, dei porfidi e delle vulcaniti che affiorano nella zona. A successivi fenomeni di alterazione delle mineralizzazioni primarie a skarn e a ricircolazione in ambienti supergenici e carsici, viene imputata la formazione degli adunamenti ad ossidi di ferro e cassiterite.

TERMINI CHIAVE: *Giacimenti idrotermali a skarn, depositi supergenici, minerali e rocce industriali, minerogenesi appenninica, Parco archeominerario e mineralogico.*

ABSTRACT

The Campiglia Marittima district (southwest Tuscany) is a site of great geological, mineralogical and historical interest. The ongoing establishment of the "Archaeo-Mining and Mineralogical Park of Campiglia Marittima" aims to turn to better account such a cultural and environmental heritage. This paper represents a critical review of the data so far available on the ore geology and mineralogy of the various mineralization hosted within

this district. A comprehensive ore deposit model, which attempts to interpret these data in the light of the area, is then proposed. Both the famous Cu-Pb-Zn-Fe(Ag) sulfide/oxide skarn mineralization and the nearby feldspar deposits, are linked to the late- to post-magmatic hydrothermal activity prompted by the emplacement (at 6 to 3 My) of shallow intrusives, dykes and volcanic rocks, extensively cropping out throughout the district. The primary skarn mineralization subsequently underwent alteration and remobilization processes, leading to the development of iron oxide cassiterite supergenic and/or karst deposits.

KEY WORDS: *Skarn hydrothermal deposits, supergenic deposits, industrial minerals and rocks, ore-forming Apenninic processes, Archaeo-Mining and Mineralogical Park.*

PREMESSA

«Non vi ha dubbio alcuno che, almeno nell'Italia centrale, dopo l'Isola d'Elba sono i monti campigliesi che presentano al geologo e al mineralogista il maggiore interesse sia per gli stupendi fatti geologici, unici piuttostoché rari, sia per la opportunità di potervi istituire studi profondi e ricerche minutissime sulla genesi delle numerose specie minerali che trovano associate in quei caratteristici giacimenti nel modo più bizzarro e talvolta contrariamente a certe regole prestabilite ed accettate nella petrografia. L'Isola d'Elba ed il Campigliese possono chiamarsi a buon diritto grandiosi musei mineralogici naturali... Il territorio campigliese non è interessante soltanto dal lato scientifico, ma lo è al massimo grado anche dal lato industriale, per la parte veramente grande che ebbero le sue miniere nella storia della industria mineraria italiana dai più antichi tempi etruschi fino ai nostri giorni».

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università Federico II, Via Mezzocannone, 8 - Napoli.

(**) Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi, Via La Pira, 4 - Firenze.

TABELLA 1
MINERALI DEL CAMPIGLIESE

* rame nativo	Cu	jarosite	$KFe^{-3}(SO_4)_2(OH)_6$
* calcosina	Cu_2S	* gesso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
* digenite	Cu_3S_5	calcanite	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
* bornite	Cu_5FeS_4	* connellite	$Cu_{19}Cl_4(SO_4)(OH)_{32} \cdot 3H_2O$
* sfalerite	$(Zn, Fe)S$	* spangolite	$Cu_4Al(SO_4)(OH)_{12}Cl \cdot 3H_2O$
* calcopirite	$CuFeS_2$	campigliaite	$Cu_4Mn(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$
* idaite	Cu_3FeS_4	serpierite	$Ca(Cu, Zn)_4(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$
stannite	Cu_2FeSnS_4	siderotilo	$(Fe^{2+}, Cu)SO_4 \cdot 5H_2O$
* galena	PbS	scheelite	$CaWO_4$
* pirrotina	$Fe_{1-x}S$	apatite	$Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$
* covellina	CuS	scorodite	$Fe^{+3}AsO_4 \cdot 2H_2O$
mackinawite	Fe_9S_8	adamina	$Zn_2(AsO_4)(OH)$
pirite	FeS_2	lazulite	$MgAl_2(PO_4)_2(OH)_2$
marcasite	FeS_2	hedyphane	$Pb_3Ca_2[Cl(AsO_4)_3]$
arsenopirite	FeAsS	forsterite	Mg_2SiO_4
galenobismutite	$PbBi_2S_4$	titanite	$CaTiSiO_5$
* bismutinite	Bi_2S_3	granato	$(\text{andradite})Ca_3Fe^{+2}(SiO_4)_3$
fluorite	CaF_2	hemimorfite	$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$
atacamite	$Cu_2Cl(OH)_3$	ilvaite	$CaFe^{+2}Fe^{+3}(SiO_4)_2(OH)$
paratacamite	$Cu_3Cl(OH)_3$	epidoto	$Ca_2(Al, Fe^{+3})(SiO_4)_3(OH)$
* cuprite	Cu_2O	allanite	$(Ca, Ce)_2(Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al)_3(SiO_4)_3(OH)$
* magnetite	$Fe^{+2}Fe^{+3}O_4$	vesuviana	$Ca_{10}Mg_2Al_4(SiO_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$
* litargirite	PbO	cordierite	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$
minio	$Pb^{+2}Pb^{+4}O_4$	buergerite	$NaFe^{+3}Al_4(BO_3)_3Si_6O_{21}F$
* ematite	Fe_2O_3	* crisocolla	$(Cu, Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$
cassiterite	SnO_2	diopside	$CaMgSi_2O_6$
pirolusite	MnO_2	* hedenbergite	$CaFe^{+2}Si_2O_6$
goethite	$Fe^{+3}O(OH)$	johannsenite	$CaMnSi_2O_6$
lepidocrocite	$Fe^{+3}O(OH)$	augite	$(Ca, Na)(Mg, Fe, Al, Ti)(Si, Al)_2O_6$
manganite	$MnO(OH)$	antofillite	$(Mg, Fe^{+2})_7Si_8O_{22}(OH)_2$
calcite	$CaCO_3$	tremolite	$Ca_2(Mg, Fe^{+2})_5Si_8O_{22}(OH)_2$
siderite	$Fe^{+2}CO_3$	ferroactinolite	$Ca_2(Fe^{+2}, Mg)_5Si_8O_{22}(OH)_2$
* rodocrosite	$MnCO_3$	actinolite	$Ca_2(Mg, Fe^{+2})_5Si_8O_{22}(OH)_2$
smithsonite	$ZnCO_3$	wollastonite	$CaSiO_3$
dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	rodonite	$(Mn^{+2}, Fe^{+2}, Mg, Ca)SiO_3$
aragonite	$CaCO_3$	muscovite	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH, F)_2$
* cerussite	$PbCO_3$	flogopite	$KMg_3Si_3AlO_{10}(F, OH)_2$
* azzurrite	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	biotite	$K(Mg, Fe^{+2})_3(Al, Fe^{+3})Si_3O_{10}(OH, F)_2$
* malachite	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	caolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
auricalcite	$(Zn, Cu)_2(CO_3)_2(OH)_6$	halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
idrozinco	$Zn_3(CO_3)_2(OH)_6$	illite	$(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, H_2O]$
* anglesite	$PbSO_4$	* clorit	$(Mg, Fe, Al)_{12}(Si, Al)_8O_{26}(OH)_{16}$
* brochantite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$	quarzo	SiO_2
antlerite	$Cu_3(SO_4)(OH)_4$	plagioclas	$Na(AlO_2)(SiO_2)_3$
alunite	$KAl_3(SO_4)_3(OH)_6$	K-feldspati	$Ca(AlO_2)_2(SiO_2)_2$
		anortoclasio	$K(AlO_2)(SiO_2)_3$
		marialite	$(Na, K)(AlSi_3O_8)$
		meionite	$3NaAlSi_3O_8 \cdot NaCl$
			$3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaCO_3$

* Fasi individuate anche come prodotti pirometallurgici o di alterazione superficiale sulle scorie di Rocca San Silvestro (PERCHIAZZI & MARINAI, 1990; MASCARO *et al.*, 1992).

Così scriveva nel 1877 Bernardino Lotti, uno dei più grandi geologi del suo tempo, nella premessa alla traduzione italiana del testo, divenuto classico, riguardante la mineralogia e la geologia del Campigliese di G. vom Rath, insigne mineralogista dell'Università di Bonn (LOTTI, 1877).

In effetti, considerando inizialmente il «lato scientifico», nelle rocce e nei depositi minerali del Campigliese sono state individuate quasi un centinaio di specie mineralogiche, fra le quali alcune estremamente rare o peculiari, conosciute e apprezzate a livello internazionale. I cristalli di ilvaite e di quarzo, con le loro tipiche morfologie, la presenza di rari minerali quali la johannsenite, l'auricalcite e la campigliaite, scoperta per la prima volta all'inizio degli anni '80 nel giacimento della Valle del Temperino, ne sono alcuni esempi (tab. 1).

È inevitabile che ad un tale patrimonio geomineralogico siano state dedicate sin dal secolo scorso varie decine di note scientifiche, che hanno dato un grande contributo alle conoscenze che oggi abbiamo sul «mondo dei minerali» (CARROBI & RODOLICO, 1976). È degno di nota il fatto che i minerali di Campiglia vengano citati già nelle prime edizioni di quel testo classico della mineralogia rappresentato dal «Dana system of mineralogy», pubblicato per la prima volta nel 1837 da J.D. Dana, professore di mineralogia alla Yale University, e che ancora oggi, nelle sue nuove edizioni, rappresenta uno dei testi di riferimento per la moderna ricerca mineralogica. Scritti sulle mineralizzazioni e i minerali di Campiglia ci sono stati lasciati anche da molti altri grandi scienziati e «uomini di miniera», da Vannoccio Biringuccio (1480-1543), uno dei fondatori della «moderna» mineralogia, fino a Francesco Rodolico (1905-1988) e Guido Carobbi (1900-1983), attraverso Giovanni Targioni Tozzetti (1712-1783), grande naturalista toscano, Paolo Savi (1798-1871), Leopoldo Pilla (1805-1848), Gerard vom Rath (1830-1888), Giovanni d'Achiardi (1872-1944) e Bernardino Lotti (1847-1933), per citare solo alcune delle figure più rappresentative. Per molti aspetti descrittivi ed interpretativi, alcuni di questi scritti possono risultare superati, ciò non di meno documentano l'evoluzione generale del pensiero scientifico geomineralogico e rappresentano una preziosa e insostituibile memoria storica per le attuali interpretazioni minerogeniche e geologiche di questa zona.

Per quanto concerne il «lato industriale» è da sottolineare l'esistenza nel nostro Paese di

numerose località di antica tradizione mineraria, in cui la coltivazione ed il trattamento dei minerali sono stati alla base dell'assetto economico, sociale ed artistico dei loro territori (SANTINI, 1991). Fra queste località un ruolo di tutto rilievo è rivestito dal territorio di Campiglia (fig. 1), dove l'uomo scava minerali e rocce da almeno 3000 anni e dove tutt'oggi si ritrova quel classico dualismo «odio-amore» che da sempre caratterizza l'evoluzione economica di un territorio nel passaggio da attività primarie verso attività secondarie e terziarie (CIPRIANI & TANELLI, 1983; FRANCOVICH, 1991; BENEDETTINI, 1983; TANELLI, 1989). Nel Campigliese la coltivazione dei celebri giacimenti metalliferi a rame, piombo, argento e stagno che si ritrovano fra le valli dei Lanzi e del Temperino a nord e Monte Valerio a sud, risale almeno ai primi secoli del I millennio a.C. e si è sviluppata, sia pure con alterne vicende, durante il Medioevo, il Rinascimento, fino all'epoca industriale. Testimonianze di ciò sono, fra l'altro, i forni etruschi della Madonna di Fucinaia, i superbi resti del borgo minerario medioevale di Rocca San Silvestro nonché gli impianti e gli accumuli di scorie industriali di Botro ai Marmi, Valle Lanzi e Valle del Temperino (fig. 2). Attualmente, cessata alla fine degli anni '70 la coltivazione dei giacimenti metalliferi, l'attività estrattiva interessa esclusivamente il comparto dei minerali e delle rocce industriali, rappresentati dai materiali feldspatici di Botro ai Marmi, dove viene coltivato il più grande giacimento di questo tipo a scala nazionale, dai marmi e calcari massicci di M.te Calvi, M.te Rombolo, S. Carlo e Valle Lanzi, nonché dalle masse calcaree e marnose di M.te Valerio. In passato di qualche significato economico furono anche le masse alunitiche e caolinitiche (BERTOLANI, 1962) che si ritrovano nelle zone di Pozzatello, nonché i celebri marmi «Della Gherardesca», coltivati a Botro ai Marmi e con i quali furono decorate le Cappelle Medicee fiorentine e la Chiesa della Spina a Pisa.

Nella zona di Campiglia le attività estrattive si sviluppano oggi esclusivamente con metodi di coltivazione a cielo aperto, determinando così seri problemi di impatto ambientale. A M.te Calvi e M.te Valerio questi problemi hanno raggiunto il loro punto critico, e a nostro parere il loro limite, in conseguenza di una ubicazione e di una scelta di metodi di coltivazione non più accettabili da un punto di vista ecologico, né giustificabili da quello giacimentologico e minerario. D'altra parte una normativa incerta, per di più frazionata in numerose competenze e re-

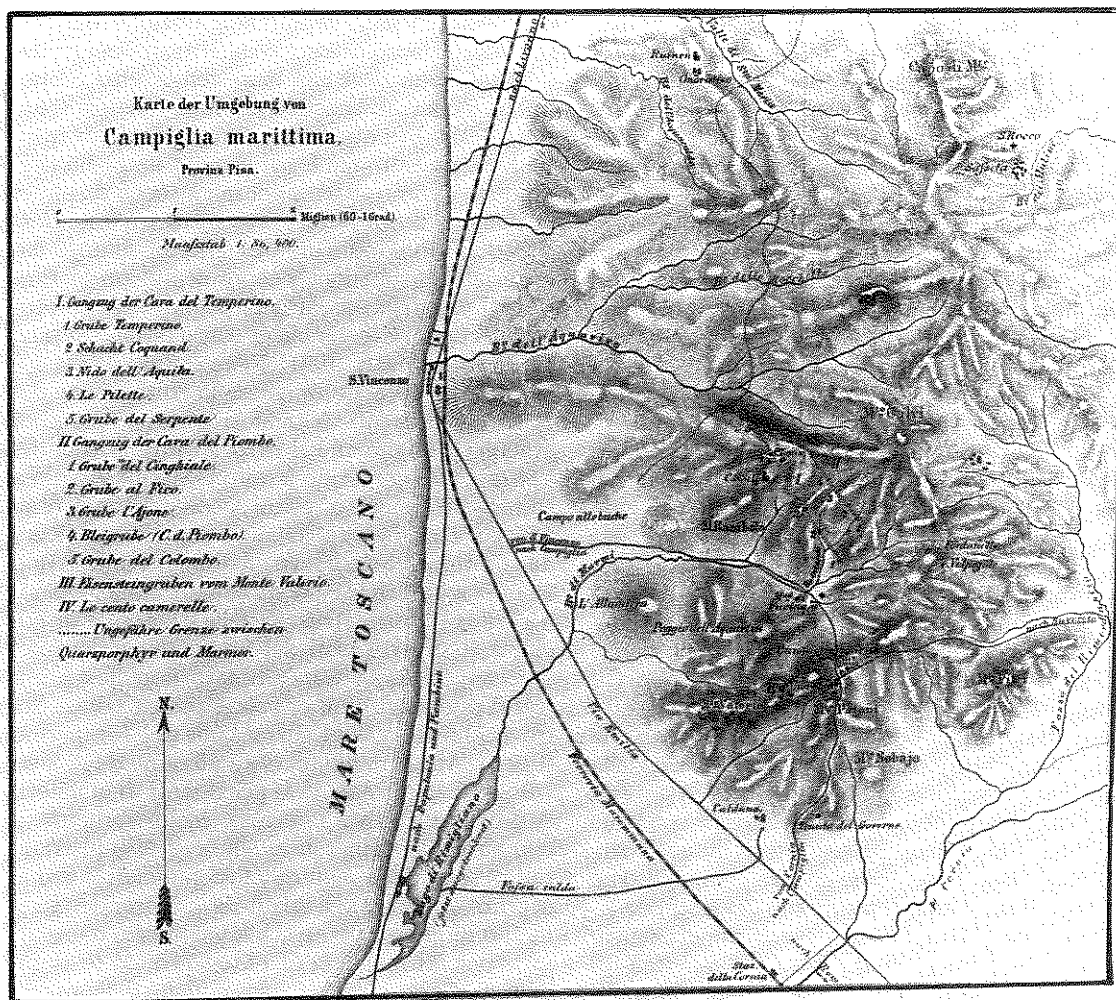


Fig. 1 - Localizzazione di alcune aree del Campigliese di interesse mineralogico come riportate da G. vom Rath in una nota del secolo passato (vom RATH, 1868).

sponsabilità, tende a inibire la pianificazione di una attività estrattiva economicamente sana e sostenibile dall'ambiente, favorendo nel contempo l'irrazionale sfruttamento del patrimonio. A questo proposito ci sembrano particolarmente calzanti le parole di G. Flores e M. Pieri (1981): «Se poi il futuro dovesse rivelare che l'uomo, autobattezzandosi con inconsapevole ironia *Homo sapiens sapiens*, è riuscito nel giro di pochi secoli a modificare l'ambiente in cui vive in modo così radicale da renderlo inadatto alla sua stessa sopravvivenza, ebbene, non sarà certamente per la scomparsa dell'uomo che i continenti cesseranno di muoversi e le montagne di sollevarsi».

È indubbio che conciliare le esigenze estrattive con la salvaguardia del territorio costituisce oggi per molti Paesi industriali una reale sfida culturale, dalle molteplici problematiche e sfaccettature di carattere ecologico, sociale ed economico. Del resto dobbiamo essere coscienti che il genere umano ha sempre trovato nelle sostanze minerali i mezzi determinanti per la propria sopravvivenza e per il proprio benessere. Per questo, inevitabilmente, ha fatto e fa pagare un certo prezzo al mondo naturale che lo circonda. Questo prezzo, in tempi molto brevi, deve essere largamente minimizzato. Ciò è possibile rivedendo soprattutto i nostri concetti di sviluppo e di benessere e, nel contempo, appli-



Fig. 2 - Monte Calvi e la zona mineraria della Valle del Temperino (a destra) e di Valle Lanzi (a sinistra) in una bella incisione della prima metà del secolo scorso (BURAT, 1845).

cando tecniche e piani di coltivazione idonei a ridurre l'impatto ambientale, sia durante le fasi di coltivazione ma anche al loro termine, per restituire un territorio valorizzato e adatto ad una corretta fruizione antropica. In questa ottica appare auspicabile che la classe imprenditoriale e politica, seguendo le esperienze di numerosi Paesi industriali, diventi cosciente dell'opportunità di giungere alla creazione di «Parchi geomineralogici e storico minerari», parchi in cui sia possibile coltivare due distinti tipi di giacimenti: i «giacimenti minerari» propriamente detti ed i «giacimenti culturali ed ambientali» legati alle vestigia e alla storia delle attività estrattive, nonché alle emergenze ed ai fenomeni geomineralogici del territorio (TANELLI, 1990). Tutto ciò motivato non solo da ragioni conservative, non scivere peraltro da prevedibili ricadute economiche in forma sia di fruizione turistica che di immagine, ma soprattutto per più generali esigenze civili, inercanti l'espansione della politica di educazione sociale all'uso del territorio e delle sue risorse. È infatti auspicabile che la diffusione di una moderna cultura geomineralogica concorra

a far sì che la politica del territorio e delle risorse minerali sia sempre più basata su piani di salvaguardia preventiva e cautelativa, in modo da uscire dai pesanti condizionamenti posti dalle situazioni di emergenza quali frane, terremoti, eruzioni vulcaniche, crisi idriche ed energetiche e, nel caso specifico, irrazionali e miopi metodi estrattivi.

Nel territorio di Campiglia è già una realtà, sia pure nelle sue fasi iniziali, la realizzazione di un parco Archeo-Minerario, che senza la valorizzazione e la corretta divulgazione scientifica degli aspetti geomineralogici perde una componente qualificante della sua potenzialità culturale ed educativa.

Queste pagine, quindi, vogliono anche essere un contributo operativo affinché l'iniziativa del parco Archeo-Minerario del Campigliese si sviluppi nell'ottica di giungere ad un sistema culturale integrato in cui siano preservate e valorizzate le testimonianze della storia naturale ed antropica del territorio e dove, nel contempo, possa essere pianificata una moderna e sostenibile attività estrattiva.

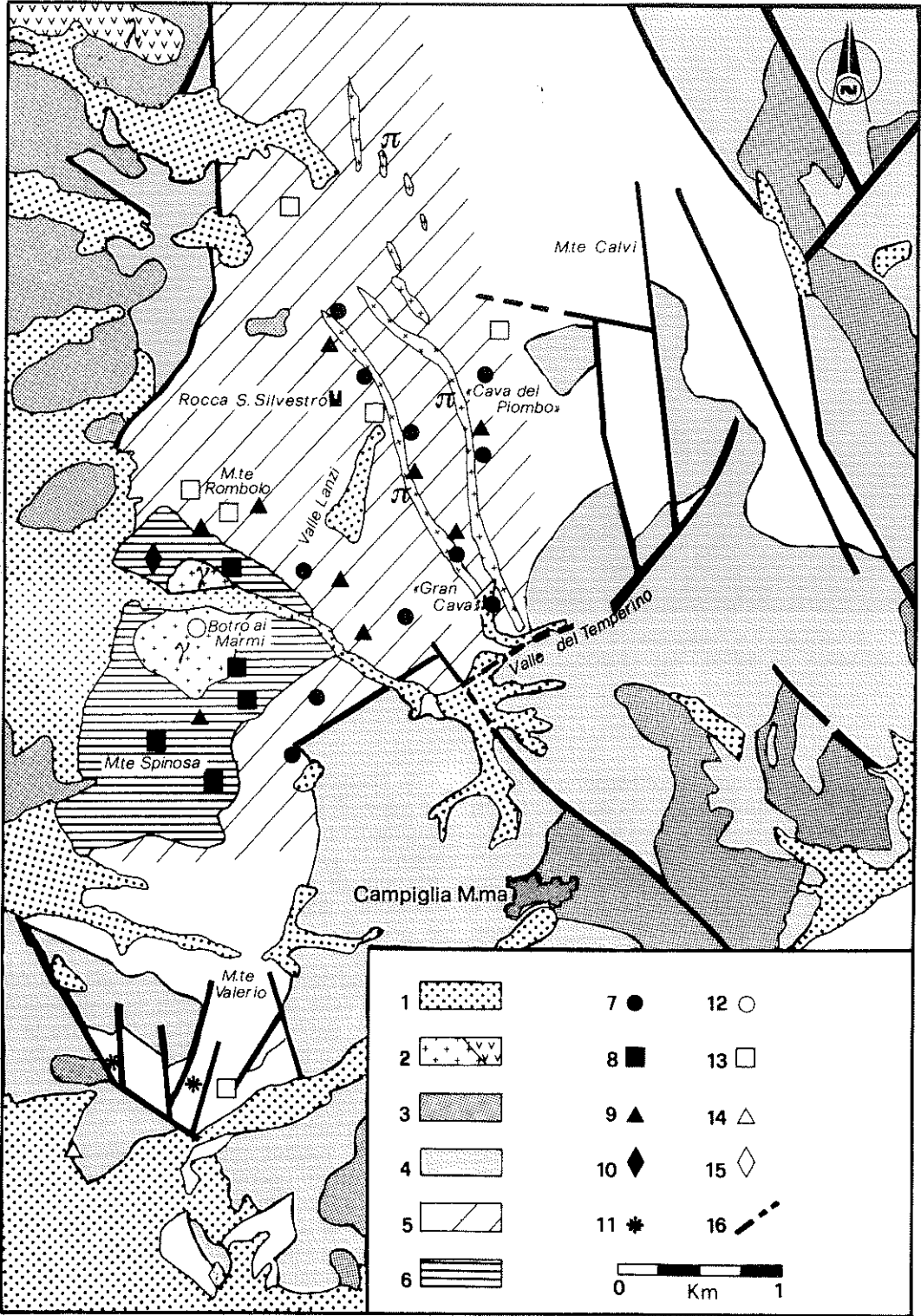


Fig. 3

INQUADRAMENTO GEOLOGICO

Anche se questa nota ha come oggetto gli aspetti mineralogici e giacimentologici del Campigliese, risulta opportuno premettere un breve inquadramento sull'assetto stratigrafico e strutturale delle formazioni rocciose che affiorano nel territorio, rimandando per ulteriori approfondimenti alle note di GIANNINI (1955), BURGASSI *et al.* (1983) e BOCCALETTI & COLI (1983) nonché alla carta geologica recentemente rilevata da COSTANTINI *et al.* (1990).

Nella zona di Campiglia (fig. 3) affiorano formazioni rocciose sedimentarie, metamorfiche e magmatiche, comunemente raggruppate nei seguenti complessi e unità strutturali:

a) *Serie Toscana*. Comprende un complesso di formazioni sedimentarie, parzialmente termometamorfosate, alla cui base si ritrovano calcari più o meno dolomitici del Trias superiore e medio, sovrastati da formazioni calcareo-marnose, argillitiche e silicee di età cretaceo-eocenica, per terminare con i livelli arenaceo-argillitici del Macigno oligocenico.

b) *Liguridi e sub-Liguridi*. Sono rappresentate da sequenze fliscioidi di calcari marnosi, argilliti e arenarie calcarifere datate dal Trias(?) al Pliocene che sormontano tettonicamente i terreni della Serie Toscana.

c) *Neoautoctono*. Rappresentato da conglomerati, sabbie e detriti del Quaternario, sia in facies marina che continentale.

d) *Rocce magmatiche*. Costituite da corpi intrusivi granitici, vulcaniti acide e filoni porfirici messi in posto nel Pliocene, in particolare tra circa 6 e 3 Ma.

Dal punto di vista strutturale il Campigliese è stato modellato, fra l'Oligocene e il Pliocene, della tettonica, prima compressiva e successivamente distensiva, connessa all'evento orogenico appenninico.

In particolare, la tettonica distensiva, svilup-

pata prevalentemente secondo direzioni appenniniche (NO-SE), antiappenniniche (NE-SO) e meridiane (NS), ha conferito al territorio il suo motivo strutturale dominante, rappresentato dai due alti di M.te Calvi-M.te Rombolo e M.te Valerio-M.te Spinosa. Questi alti strutturali sono prevalentemente costituiti dalle sequenze carbonatiche e calcareo-marnose della Serie Toscana, più o meno metamorfosate, mentre nel loro intorno affiorano i terreni cretaceo-oligocenici della Serie Toscana, le formazioni delle Liguridi e sub-Liguridi ed il Neoautoctono.

LE ROCCE IGNEE E METAMORFICHE

In questo capitolo ci dedicheremo in modo particolare ai fenomeni magmatici che hanno interessato il Campigliese nel Pliocene, e ai quali sono direttamente o indirettamente legate le mineralizzazioni del territorio (fig. 3).

Le rocce ignee di Campiglia e, più in generale, le magmatiti plio-quadernarie della Toscana, dal «granito» di M.te Capanne dell'Elba, datato circa 8 Ma, alle vulcaniti del M.te Amiata, risalenti a circa 100.000 anni fa, si sono formate per consolidamento di magmi, la cui origine è riconducibile alla fusione parziale di materiale roccioso della crosta terrestre con limitato apporto di materiale subcrustale (BARBERI *et al.*, 1967; PECCERILLO *et al.*, 1987; POLI, 1992).

È ragionevole ritenere che le masse magmatiche siano risalite, essenzialmente per ragioni gravitative, lungo linee di debolezza tettonica, andando così a formare una sorta di «serbatoio magmatico», la cui profondità è stata stimata fra gli 8 e i 10 Km. Da questo, attorno a 5.7 Ma fa, se ne distacca una piccola porzione, che risalendo ulteriormente raggiunge i 3 Km di profondità e, consolidando, forma sia il «granito» di Botro ai Marmi, successivamente messo a nudo dall'erosione, sia quello presente nel sottosuolo di M.te Valerio (figg. 4,7).

Dal punto di vista strettamente petrografico

Fig. 3 - Carta geologica del Campigliese (da COSTANTINI *et al.*, 1990 modificata e semplificata) e localizzazione dei depositi minerali. Attualmente le attività estrattive interessano esclusivamente materiali feldspatici e calcarei. 1) Neoautoctono (Quaternario): conglomerati, sabbie e detriti; 2) rocce magmatiche (Pliocene): quarzomonzonite- γ , quarzolattiti- λ , porfidi- π ; 3) Liguridi e Subliguridi (Trias?-Pliocene): flysch calcareo-marnosi, argilliti, arenarie calcarifere; 4) Serie Toscana (Giura medio-Oligocene): Marne a Posidonomya, Radiolariti, Scisti Policromi, Arenaria Macigno; 5) Serie Toscana (Giura inf.): in prevalenza Calcare Massiccio parzialmente trasformato in marmi bianchi (zone tratteggiate) e quindi Calcari Rossi con Ammoniti e Calcari Selciferi; 6) Serie Toscana (Trias sup. e medio?): calcari e calcari dolomitici stratificati trasformati in marmi grigi; 7) skarn ad ilvaite e hedenbergite mineralizzati a Cu-Pb-Zn \pm Sn; 8) skarn a diopside mineralizzati a Cu-Fe \pm Sn; 9) cappellacci a ossidi e idrossidi di Fe di skarn; 10) ossidi e idrossidi di Fe di circolazione supergenica; 11) ossidi e idrossidi di Fe e cassiterite di circolazione supergenica e accumulo eluviale; 12) materiali feldspatici; 13) calcari; 14) alunite e caolino; 15) acque termali; 16) principali sistemi di faglie.

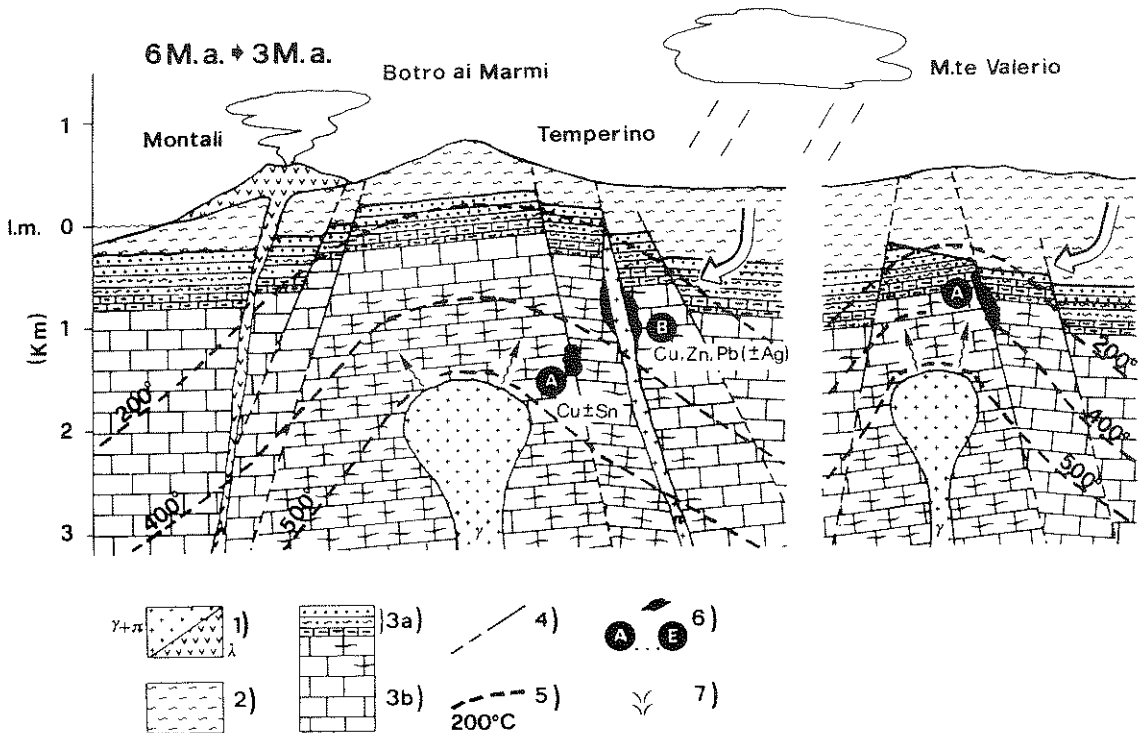


Fig. 4 - In un periodo di tempo compreso fra circa 6 e 3 Ma, nella zona di Campiglia si ha la messa in posto di materiali magmatici, dal cui consolidamento si formano le rocce ignee intrusive, effusive e filoniane della zona. Il riscaldamento subito dalle formazioni calcaree che incassano il granito provoca la loro ricristallizzazione termometamorfica e la loro trasformazione in marmi. Nelle fasi tardive e/o post-magmatiche, le soluzioni idrotermali, ricche in silice, ferro, rame, piombo, zinco ed altri elementi, circolando entro le fratture dei marmi, disciolgono il carbonato di calcio e vi precipitano minerali silicatici di skarn (diopside, hedenbergite, ilvaite, etc.), ossidi di ferro e, in subordine, di stagno e solfuri di rame, zinco, piombo, etc., formando le masse mineralizzate a skarn tipo M.te Rombolo, M.te Spinosa e M.te Valerio (A), Valle del Temperino e Valle Lanzi (B). 1) Rocce magmatiche (Pliocene): γ = «granito», λ = vulcaniti acide, π = porfidi; 2) Liguridi s.l. (Creta sup.-Eocene); 3) Serie Toscana: a) formazioni calcaree, marnose ed arenacee sovrastanti i Calcari Massicci (Giura-Oligocene); b) marmi e calcari (Trias sup.-Giura); 4) sistemi di faglie; 5) isoterme; 6) mineralizzazioni metallifere; 7) sorgenti calde.

il granito di Botro ai Marmi è classificabile come una quarzomonzonite od un monzogranito, essendo costituito da ortoclasio (circa il 50%), quarzo (circa il 27%), plagioclasio (circa il 23%) e solo da tracce di mica flogopitica.

Da circa 4.7 a 3.2 Ma, dal serbatoio magmatico si ha una nuova risalita di fusi che raggiungono la superficie, formando così gli espandimenti lavici dell'entroterra di S. Vincenzo. Queste vulcaniti possono essere petrograficamente classificate come quarzolatiti; sono prevalentemente costituite da una pasta di fondo vetrosa o petrosclerosa in cui sono immersi rari cristalli di neoformazione di sanidino, biotite e plagioclasio, insieme a cristalli relitti di quarzo, cordierite e plagioclasio.

Parte dei magmi, anziché venire a giorno,

consolidano entro le fessure di risalita. Si formano così i numerosi filoni di rocce porfiriche che, con andamento appenninico o meridiano, si estendono dalla Valle del Temperino alla Valle di S. Maria, attraverso le valli dei Lanzi, delle Rozze e delle Dispense. Queste rocce porfiriche hanno in prevalenza una natura quarzomonzonitica, analoga alle intrusioni di Botro ai Marmi. Si caratterizzano per una marcata struttura porfirica a fenocristalli di plagioclasio, quarzo, feldspato potassico, biotite e cordierite, immersi in una pasta di fondo molto fine costituita da minuti cristalli di quarzo, feldspato, sericite e clorite.

Nelle zone meridionali del sistema filoniano, lungo le valli del Temperino, Ortaccio e Lanzi, i filoni quarzomonzonitici hanno subito un inten-

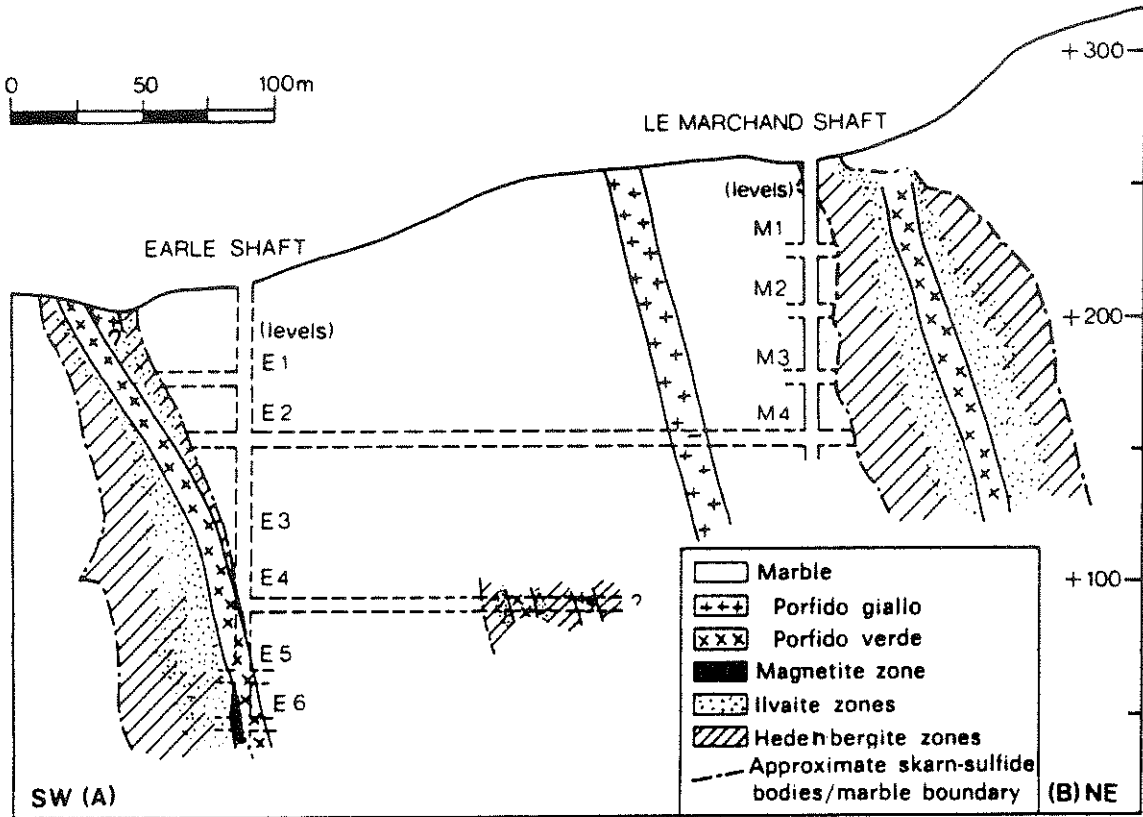


Fig. 5 - Sezione schematica SO-NE del giacimento a skarn della Valle del Temperino (CORSINI *et al.*, 1980).

so fenomeno di alterazione post-magmatica ad opera di soluzioni acquose calde, particolarmente ricche in potassio. Questi porfidi alterati, conosciuti nel linguaggio scientifico come porfidi alcalino-potassici ed in quello tradizionale dei minatori del Campigliese come *porfido giallo*, sono costituiti per oltre il 50% da una pasta di fondo che ingloba fenocristalli di feldspato potassico e quarzo, mentre la biotite, i plagioclasti e la cordierite appaiono completamente trasformati in un minuto aggregato di clorite, sericite ed idrossidi di ferro.

Sempre nelle zone meridionali del sistema filoniano, strettamente associate alle masse mineralizzate, è presente un terzo tipo di porfido, conosciuto come porfido augitico o porfido monzonitico femico e indicato nel linguaggio di miniera come *porfido verde*. Interpretato come il prodotto della cristallizzazione di fusi di origine subcrustale, questo porfido presenta una forte alterazione potassica. È costituito da

grossi fenocristalli di feldspato potassico associati a plagioclasio, quarzo, pirosseno diopsidico e mica biotitica, questi ultimi quasi completamente trasformati in clorite. La pasta di fondo, molto abbondante, è a grana finissima, ma vi si possono distinguere minuti cristalli di pirosseno, più o meno alterato, plagioclasio e sanidino; venette tardive di calcite, epidoto, adularia e quarzo con subordinata clorite tagliano talora la massa porfirica.

In conseguenza della messa in posto delle intrusioni magmatiche, le rocce sedimentarie incassanti il granito di Botro ai Marmi subiscono intense trasformazioni termometamorfiche. Nelle rocce sedimentarie carbonatiche mesozoiche il riscaldamento provoca una ricristallizzazione allo stato solido, evidenziata dall'incremento delle dimensioni dei granuli di calcite e, quando presente, dolomite. Si vengono così a formare gli ammassi di marmi grigi calcareo-dolomitici e di marmi bianchi calcarei che, mes-

PARAGENESES		ZONALITY				
		PORFIDO VERDE	MAGNETITE ZONE	ILVAITE ZONE	HEDENBERGITE ZONE	MARBLE
Fe OXIDE STAGE	Magnetite (subhedral)		—————			
	Hematite				
	Magnetite (lamellae)		—————			
Fe SULFIDE AND SILICATE STAGE	Pyrite I (subhedral)		—————			
	Pyrrhotite		—————			
	Ilvaite		—————			
	Hedenbergite		—————			
Cu-Pb-Zn SULFIDE STAGE	Magnetite (nodules)			
	Pyrite II (mottled and anhedral)	?		
	Chalcopyrite		—————			
	Sphalerite			—————		
	Galena				—————	
<p>Other minerals present in minor or trace quantity: arsenopyrite, bismuthinite, mackinawite, galenobismuthinite, covellite, digenite, calcocite, native copper, marcasite, epidote, andradite, ferroactinolite, rhodonite, and fluorite. Quartz and calcite are ubiquitous in the deposit.</p>						

Fig. 6 - Diagramma illustrativo delle relazioni spaziali (zonality) e temporali (parageneses) dei principali minerali del deposito a skarn della Valle del Temperino. Le linee continue, tratteggiate e punteggiate sono indicative, in ordine decrescente, delle quantità dei singoli minerali (CORsINI *et al.*, 1980).

si a nudo dall'erosione, all'oriano da M.te Spino-
sa fino al Romitorio ed al Temperino. Questo
processo di marmorizzazione rappresenta la
manifestazione più spettacolare dei fenomeni
termometamorfici del Campigliese. In particola-
re si stima che nelle zone prossime al contatto
con il plutone siano state raggiunte temperature
attorno ai 500°C (BARBERI *et al.*, 1967). A queste
temperature, fra i minerali dei sottili livelli argil-
losi che localmente intercalano i calcari, si han-
no fenomeni di reazione allo stato solido tali da
portare alla formazione di cornubianiti carbona-

tiche, le quali, oltre che da calcite e dolomite,
sono costituite da minerali silicatici quali scapo-
lite, forsterite, tremolite, pirosseno diopsidico e
vesuviana.

Un altro fenomeno strettamente collegato
alla messa in posto e al consolidamento delle
masse ignee è rappresentato dall'instaurarsi, nel
sottosuolo, di un'intensa circolazione di fluidi
idrotermali, residuali della cristallizzazione
magmatica, ai quali vengono geneticamente as-
sociate le tipiche mineralizzazioni metallifere
presenti nel territorio di Campiglia.

I DEPOSITI MINERALI

Dobbiamo ritenere che nel Campigliese i suddetti fluidi idrotermali fossero particolarmente arricchiti, oltre che in sodio, potassio, silicio, ossigeno e zolfo, anche in rame, piombo, zinco, argento, stagno e tungsteno, in quegli elementi cioè che in varia misura troviamo concentrati nei giacimenti metalliferi del territorio (tab. 2). Questi fluidi idrotermali, caratterizzati da una notevole pressione interna e da temperature iniziali attorno ai 400°-450°C, tendono a risalire verso l'alto, passando attraverso le fratture e le spaccature presenti nelle rocce ignee e nei marmi. Interagendo con i corpi ignei già consolidati li arricchiscono in modo particolare in sodio e potassio, realizzando così quegli estesi fenomeni di alterazione idrotermale alcalina presente sia nel granito di Botro ai Marmi, sia nei filoni di porfido delle zone mineralizzate. Per inciso possiamo rilevare che proprio i fenomeni di arricchimento idrotermale alcalino, in particolare sodico, hanno conferito al granito di Botro ai Marmi quelle caratteristiche mineralogiche che

ne fanno una materia prima particolarmente apprezzata in campo ceramico.

Successivamente, secondo un meccanismo genetico di sostituzione metasomatica, le soluzioni, fluendo nelle fratture dei marmi a temperature decrescenti da 400° a 250°C, esplicano un'intensa dissoluzione delle masse calcaree, arricchendosi quindi in calcio, anidride carbonica e manganese, originariamente presenti nei minerali carbonatici. Negli spazi prodotti dai processi di dissoluzione precipitano nuovi minerali che contengono nel loro reticolo cristallino sia elementi chimici originariamente dispersi nel magma, sia elementi già presenti nelle masse calcaree sostituite. Questi nuovi minerali sono rappresentati da silicati di Ca, Fe, Mg, Mn (hedenbergite, ilvaite, johannsenite, diopside, granato, epidoto etc.), i quali, frammisti a solfuri ed ossidi di minerali economici, in particolare calcopirite, magnetite, sfalerite e galena, formano degli ammassi irregolari (figg. 5, 6). Questi rappresentano le tipiche mineralizzazioni a skarn di sostituzione che, completamente incassate nei marmi bianchi, si ritrovano nelle valli

TABELLA 2
DEPOSITI DI MINERALI METALLIFERI DEL CAMPIGLIESE

<i>Località tipo</i>	<i>Tipologia giacimentologica</i>	<i>Processo genetico</i>	<i>Rocce incassanti</i>	<i>Note</i>
M.te Rombolo-M.te Spinosa M.te Valerio profondo	skarn a diopside, wollastonite e vesuviana mineralizzati a solfuri (Cu ± Zn) ed ossidi (Fe ± Sn)	idrotermali magmatici di sostituzione (Pliocene)	marmi grigi e bianchi (Trias sup-Giura)	nel passato modeste attività estrattive nelle zone di M.te Rombolo e M.te Spinosa
Valle del Temperino-Valle Lanzi	skarn ad hedenbergite, johannsenite ed ilvaite mineralizzati a solfuri (Cu, Zn, Pb, ± Ag)	idrotermali magmatici di sostituzione (Pliocene)	marmi bianchi (Giura)	coltivati a più riprese dal I millennio a.C. fino agli anni '70 di questo secolo
Colle S. Antonio	masse residuali ad ossidi ed idrossidi di Fe	alterazione supergenica di depositi a skarn (Plio-Quaternario)	marmi (Giura)	saltuariamente coltivati fino alla II Guerra Mondiale
Campo alle Buche	masse più o meno listate e concrezionate di idrossidi di Fe e calcite	ricircolazione supergenica in cavità carsiche (Plio-Quaternario)	marmi (Giura)	saltuariamente coltivati in passato
Centocamerelle	masse ad ossidi ed idrossidi di Fe e cassiterite	ricircolazione supergenica ed accumulo eluviale di cassiterite (Plio-Quaternario)	marne e calcari (Giura)	probabilmente coltivati nel periodo etrusco; modesta coltivazione dalla fine del secolo scorso fino alla II Guerra Mondiale

del Temperino e dei Lanzi, in stretta relazione spaziale con i filoni di porfido alterato (TANELLI, 1977; CORSINI *et al.*, 1980; CORSINI & TANELLI, 1974; GREGORIO *et al.*, 1977; BARTHOLOMÉ & EVRARD, 1970; BERNARDINI *et al.*, 1974).

Al Temperino e nella limitrofa Valle dell'Ortaccio sono localizzate le ben note mineralizzazioni a rame, coltivate fin dal periodo etrusco e di cui restano i grandiosi scavi della «Gran Cava», nonché gli impianti di trattamento di Madonna di Fucinaia. Anche nella Valle dei Lanzi, sormontata dalle rovine del borgo minerario medievale di Rocca San Silvestro e da ciò che resta degli impianti della «Cava del Piombo», sono state intensamente coltivate, fino agli anni '60, masse a skarn mineralizzate prevalentemente a galena argentifera e sfalerite. Altre più modeste masse di skarn a calcopirite, con tracce di cassiterite e scheelite e caratterizzate dalla presenza di diopside, vesuviana e wollastonite, sono presenti sia entro i marmi grigi dolomitici all'intorno del corpo granitico di Botro ai Marmi, sia nel sottosuolo di Monte Valerio.

Oltre che i depositi primari a skarn, nel Campigliese sono presenti ammassi limonitici a ossidi e idrossidi di ferro, in passato oggetto di attività estrattiva (tab. 3). Tipici minerali costituenti questi ammassi ferrosi sono l'ematite, la goethite e la lepidocrocite, talora localmente accompagnati da numerose altre specie di minera-

li supergenici quali solfati, carbonati, arseniati, cloruri, fosfati, silicati ed ossidi di metalli di base (CONTICINI *et al.*, 1980). Fra questi, degna di nota la presenza nelle masse alterate del Temperino di un solfato idrato di rame e manganese, che dal distretto minerario in cui per la prima volta è stato scoperto ha preso il nome di campigliate (MENCHETTI & SABELLI, 1982). A Monte Valerio, e in subordine anche a Monte Rombolo e a Monte Spinosa, alle masse limonitiche sono associate concentrazioni di cassiterite che si ritiene fossero già conosciute ed estratte in epoca etrusca (STELLA, 1955; BERTOLANI, 1958; VENERANDI PIRRI & ZUFFARDI, 1981; TANELLI, 1983).

Gli ammassi di idrossidi di ferro di cui sopra derivano da una minerogenesi espletatasi in ambiente estremamente superficiale. Rappresentano infatti il prodotto finale dell'azione di alterazione, e eventuale mobilizzazione, operata dalle acque meteoriche e freatiche sulle mineralizzazioni primarie a skarn (fig. 7). Questi ammassi residuali supergenici sono presenti nelle zone più alte e più esposte di tutte le mineralizzazioni a skarn. Talora, come nel caso dei *cappellacci* limonitici degli skarn di Colle S. Antonio in Valle Lanzi, sono stati oggetto di un'intensa attività estrattiva terminata con la Seconda Guerra Mondiale.

Data la natura essenzialmente carbonatica delle rocce che ospitano le mineralizzazioni a

TABELLA 3
DEPOSITI DI MINERALI E ROCCE INDUSTRIALI DEL CAMPIGLIESE

Località tipo	Tipologia giacimentologica	Processo genetico	Rocce incassanti	Note
Botro ai Marmi	massa granitica arricchita in feldspati	Ortomagmatico ed alterazione alcalina idrotermale (Pliocene)	marmi grigi e bianchi (Trias sup.-Giura)	coltivato per «materiali feldspatici» dagli anni '70 (Soc. Maffei)
M.te Rombolo, M.te Calvi, S. Carlo, Valle Lanzi	marmi e calcari massicci	sedimentario e metamorfico (Giura e Pliocene)		coltivati in passato i marmi come pietre ornamentali. Attualmente utilizzati quali materiali per l'industria chimica (Solvay), siderurgica (Ilva) e per «calcare ventilato» (Miniera di Campiglia)
M.te Valerio	masse calcaree e marnose	sedimentario (Giura)		intense attività estrattive (Sales)
Lumiere, Pozzanello	masse alunitiche e caolinitiche	idrotermale (Plio-Quaternario)	calcari, marne e argilliti (Giura-Eocene)	passate attività estrattive

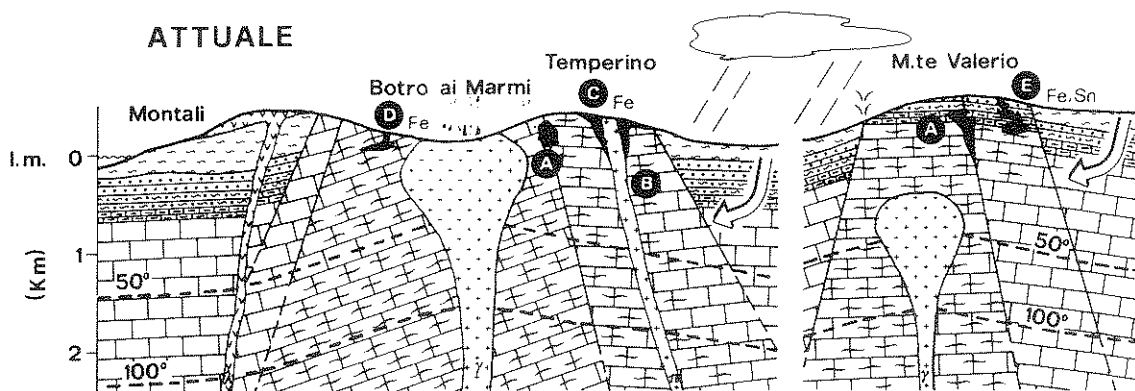


Fig. 7 - L'azione erosiva, particolarmente intensa nelle zone centrali del Campigliese soggette a fenomeni di sollevamento isostatico, ha scoperto e fatto affiorare sia il granito di Botro ai Marmi, sia molte mineralizzazioni idrotermali a skarn. L'alterazione supergenica delle masse di skarn affioranti, accompagnata da una possibile circolazione superficiale di acque calde, ha portato alla formazione delle mineralizzazioni residuali a ossidi e idrossidi di ferro tipo Colle S. Antonio (C), nonché alle masse di ossidi e idrossidi di ferro, talora associati a cassiterite, tipo «Campo alle Buche» (D) e tipo «Centocamerelle» (E). Le manifestazioni attuali dell'idrotermalismo del Campigliese sono rappresentate dalle sorgenti calde di Caldana. Legenda: cfr. fig. 4.

skarn, i fenomeni erosivi e la circolazione idrogeologica in sottosuolo si è sviluppata dando luogo a tipiche morfologie carsiche. In questo modo le acque superficiali, una volta raggiunte le zone più profonde del circuito idrogeologico, sono state riscaldate in conseguenza dell'anomalo gradiente geotermico che dal Pliocene ad oggi caratterizza la regione. Infatti, come accennato precedentemente, l'associazione mineralogica delle rocce di contatto del granito di Botro ai Marmi indicano una temperatura di formazione attorno ai 500°C, ad una profondità di circa 3 Km. Questo comporta che attorno ai 6 Ma nel Campigliese si è instaurato un gradiente geotermico compreso fra i 150°-200°C/Km, oltre cinque volte il gradiente geotermico medio crustale. Una testimonianza attuale di tale anomalia termica si ritrova nelle acque termali di Caldana, che rappresentano la «coda» di quell'intensa fenomenologia idrotermale attivatasi circa 6 Ma fa (GRASSI *et al.*, 1990).

Conseguenza diretta dei fenomeni di carsismo e di idrotermalismo precedentemente detti, è la presenza di adunamenti di idrossidi di ferro paleosamente associati a cavità di tipo carsico. Tali depositi si sono ragionevolmente formati in seguito a processi di interazione chimici e meccanici tra acque basso termali e le mineralizzazioni primarie a skarn, con conseguente alterazione e mobilizzazione selettiva di alcuni elementi. A meccanismi genetici di questo tipo possono essere tentativamente associate le belle

mineralizzazioni listate a limonite e calcite di Campo alle Buche, nonché gli stessi ammassi limonitici con cassiterite di Monte Valerio.

«Vi prego a non riguardarmi come un amatore di ipotesi, e di sistemi, se cerco di rispondere al quesito: sò quanto è facile in geognosia sbagliare, e sò quanto conviene esser circospetti, ma sò anche, qualora molti fatti sembrino volersi da loro stessi riunire, che il non farlo, il non trarne la conseguenza da essi offertavi, vorrebbe dire lavorar senza oggetto: se queste conseguenze s'accordano con quello di cui già siamo certi, credo, debbansi agli scienziati far conoscere, giacché giudicate per vere, la scienza ne ritrarrà un vantaggio; e se poi rimangono isolate, ed osservazioni nuove le indeboliscono, immediatamente debbonsi abbandonare».

(PAOLO SAVI, *Osservazioni geognostiche sul Campigliese*; Pisa, 29 Maggio 1829).

RINGRAZIAMENTI

A CURZIO CIPRIANI un vivo ringraziamento per la lettura critica del manoscritto. Gli AA. inoltre ringraziano ISABELLA MASCARO per la collaborazione prestata nella preparazione di questo lavoro. Supporto finanziario: CNR-Centro Minerogenesi e Geochemica applicata di Firenze; fondi MURST.

Manoscritto pervenuto l'8 agosto 1992

Testo approvato per la stampa il 29 gennaio 1993

Ultime bozze restituite il 21 maggio 1993

BIBLIOGRAFIA

- BARBERI F., INNOCENTI F. & MAZZUOLI R. (1967) - *Contributo alla conoscenza chimico-petrologica e magmatologica delle rocce intrusive, vulcaniche e filoniane del Campigliese (Toscana)*. Mem. Soc. Geol. It., **VI**, 643-681.
- BARTHOLOME P. & EVRARD P. (1970) - *On the genesis of zoned skarn at Temperino, Tuscany*. Inter. Union. Geol. Sci. A. n. 2: Problems of Hydrothermal ore deposition, Schweizerbart Stuttgart, 53-67.
- BENEDETTINI G. (1983) - *Le miniere di Campiglia dagli Etruschi ai giorni nostri*. Ass. Intercomunale. Val di Cornia, Pontedera, 194 p.
- BERNARDINI G.P., CORSINI F. & TANELLI G. (1974) - *Galena and chalcopyrite from the skarn-sulphide deposit "Valle del Temperino", Campiglia Marittima, Tuscany*. Rend. SIMP, **XXX** (2), 585-595.
- BERTOLANI M. (1958) - *Osservazioni sulle mineralizzazioni metallifere del Campigliese (Livorno)*. Per. Mineral., **XXVIII**, 311-344.
- BERTOLANI M. (1962) - *Il caolino di Campiglia Marittima: composizione mineralogica e genesi*. Rend. SIMP, **XVIII**, 21-39.
- BOCCALETTI M. & COLI M. (1983) - *La tettonica della Toscana: assetto ed evoluzione*. Mem. Soc. Geol. It., **XXV**, 51-62.
- BURAT A. (1845) - *Théories des Gîtes Métallifères*. Langrois et Leclercq, Parigi, 358 p.
- BURGASSI P.D., DECANDIA F.A. & LAZZAROTTO A. (1983) - *Elementi di stratigrafia e paleogeografia nelle Colline Metallifere (Toscana) dal Trias al Quaternario*. Mem. Soc. Geol. It., **XXV**, 27-50.
- CAROBBI G. & RODOLICO F. (1976) - *I minerali della Toscana*. Colombaria, L. S. Olschki, Firenze, 278 p.
- CIPRIANI C. & TANELLI G. (1983) - *Risorse minerarie ed industria estrattiva in Italia*. Atti Acc. Tosc. Colombaria, 241-283.
- CONTICINI F., MENCHETTI S., SABELLI C. & TROSTI FERRONI R. (1980) - *Minerali di alterazione dei giacimenti a solfuri misti di Campiglia Marittima (Toscana)*. Rend. SIMP, **XXXVI** (1), 295-308.
- CORSINI F. & TANELLI G. (1974) - *Analisi alla microsonda elettronica delle blende del giacimento della Valle del Temperino (Campiglia Marittima, Toscana)*. Rend. SIMP, **XXX**, 205-221.
- CORSINI F., CORTECCI G., LEONE G. & TANELLI G. (1980) - *Sulfur isotope study of skarn-(Cu-Pb-Zn) sulfide deposit of Valle del Temperino, Campiglia Marittima, Tuscany, Italy*. Econ. Geol., **LXXV**, 83-96.
- COSTANTINI A., LAZZAROTTO A., MACCANTELLI M., MAZZANTI R., SANDRELLI F. & TAVARNELLI E. (1990) - *Carta geologica della provincia di Livorno a sud del fiume Cecina (scala 1:25.000)*. Selca, Firenze.
- FLORES G. & PIERI M. (1981) - *L'Italia geologica. Storia degli ultimi 200 milioni di anni*. Longanesi & C. ed., Milano; 200 p.
- FRANCOVICH R. (1991) - *Rocca San Silvestro*. Leonardo-De Luca ed., Roma, 141 p.
- GIANNINI E. (1955) - *Geologia dei Monti di Campiglia Marittima (Livorno)*. Boll. Soc. Geol. It., **LXXIV**, 219-296.
- GRASSI S., SOUARDI P., CELATI R., CALORE C., PERUSINI P. & TAFFI L. (1990) - *Nuove conoscenze sul sistema idrotermale di Campiglia Marittima (Livorno)*. Boll. Soc. Geol. It., **CIX**, 693-706.
- GREGORIO F., LATTANZI P. & TANELLI G. (1977) - *A contribution to the genetic knowledge of skarn-sulfides deposit of Valle del Temperino (Campiglia Marittima, Toscana): Sphalerite, pyrite and pyrrohoite assemblage*. Rend. SIMP, **XXXIII** (1), 125-134.
- LOTTI B. (1877) - *Traduzione della nota di vom Rath G.: «I monti di Campiglia Marittima nella Maremma Toscana»*. Boll. del R. Com. Geol. d'It., **VIII**, 279-342.
- MASCARO I., BENVENUTI M., TANELLI G., GUIDERI S. & FRANCOVICH R. (1992) - *Le scorie metallurgiche medievali di Rocca S. Silvestro (Campiglia Marittima, Toscana meridionale)*. Conv. SIMP, Firenze.
- MENCHETTI S. & SABELLI C. (1982) - *Campigliaite, $Cu_2Mn(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$, a new mineral from Campiglia Marittima, Tuscany, Italy*. Am. Mineral., **LXVII**, 385-393.
- PECCERILLO A., CONTICELLI S. & MANETTI P. (1987) - *Petrological characteristics and the genesis of the recent magmatism of Southern Tuscany and Northern Latium*. Per. Mineral., **LVI**, 157-173.
- PERCIAZZI N. & MARINAI W. (1990) - *Su alcuni minerali di alterazione delle scorie metallurgiche della Rocca di S. Silvestro (LI)*. Riv. Min. Ital., **III**, 145-150.
- RATH vom G. (1868) - *Geognostisch-Mineralogische Fragmente aus Italien*. Zeitsch. Deutsch. Geol. Ges., 265-364.
- POLI G. (1992) - *Geochemistry of Tuscan Archipelago granitoids, Central Italy: The role of hybridization processes in their genesis*. J. of Geol., **C**, 41-56.
- SANTINI S. (1991) - *Una sintesi storica dell'industria mineraria in Italia*. L'Ind. Min., ser. III, a. XII, nn. 2-3-4-5-6-8.
- STELLA A. (1955) - *La miniera di stagno di Monte Valerio e i giacimenti del Campigliese nel quadro della catena metallifera toscana*. Boll. Soc. Geol. It., **LXXIV**, 109-218.
- TANELLI G. (1977) - *I giacimenti a skarn della Toscana*. Rend. SIMP, **XXXIII** (2), 875-903.
- TANELLI G. (1983) - *Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana*. Mem. Soc. Geol. It., **XXV**, 91-109.
- TANELLI G. (1989) - *I depositi metalliferi dell'Etruria e le attività estrattive degli Etruschi*. Atti II Congr. Int. Etr., Suppl. a cura dell'Ist. Naz. di studi etruschi e italici, G. Bretschneider, Roma, v. III, 1409-1417.
- TANELLI G. (1990) - *Alcune considerazioni per la valorizzazione del patrimonio mineralogico e minerario ai fini ambientali e culturali*. Plinius, **III**, 9-12.
- VENERANDI PIRRI I. & ZUFFARDI P. (1981) - *The tin deposit of Monte Valerio (Tuscany): new factual observation for a genetic discussion*. Rend. SIMP, **XXXVII** (1), 525-539.