

THESE
présentée
devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I
pour obtenir
le grade de DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES

par

Roland Déchomets

**LE GISEMENT DE PYRITE ET LES SKARNS DE NICCIOLETA,
TOSCANE, ITALIE**

**Modalités des transformations géothermales
d'une série évaporitique**

Tome III : Publications

soutenue le 13 Novembre 1985

Jury : M. M. Chenevoy , Président
M. B. Moine , Rapporteur
M. F. Saupé , "
M. J. Verkaeren , "
M. P. Cotillon
M. M. Fontailles
M. A. Leonardelli

THESE
présentée
devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I
pour obtenir
le grade de DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES

par

Roland Déchomets

**LE GISEMENT DE PYRITE ET LES SKARNS DE NICCIOLETA,
TOSCANE, ITALIE**

**Modalités des transformations géothermales
d'une série évaporitique**

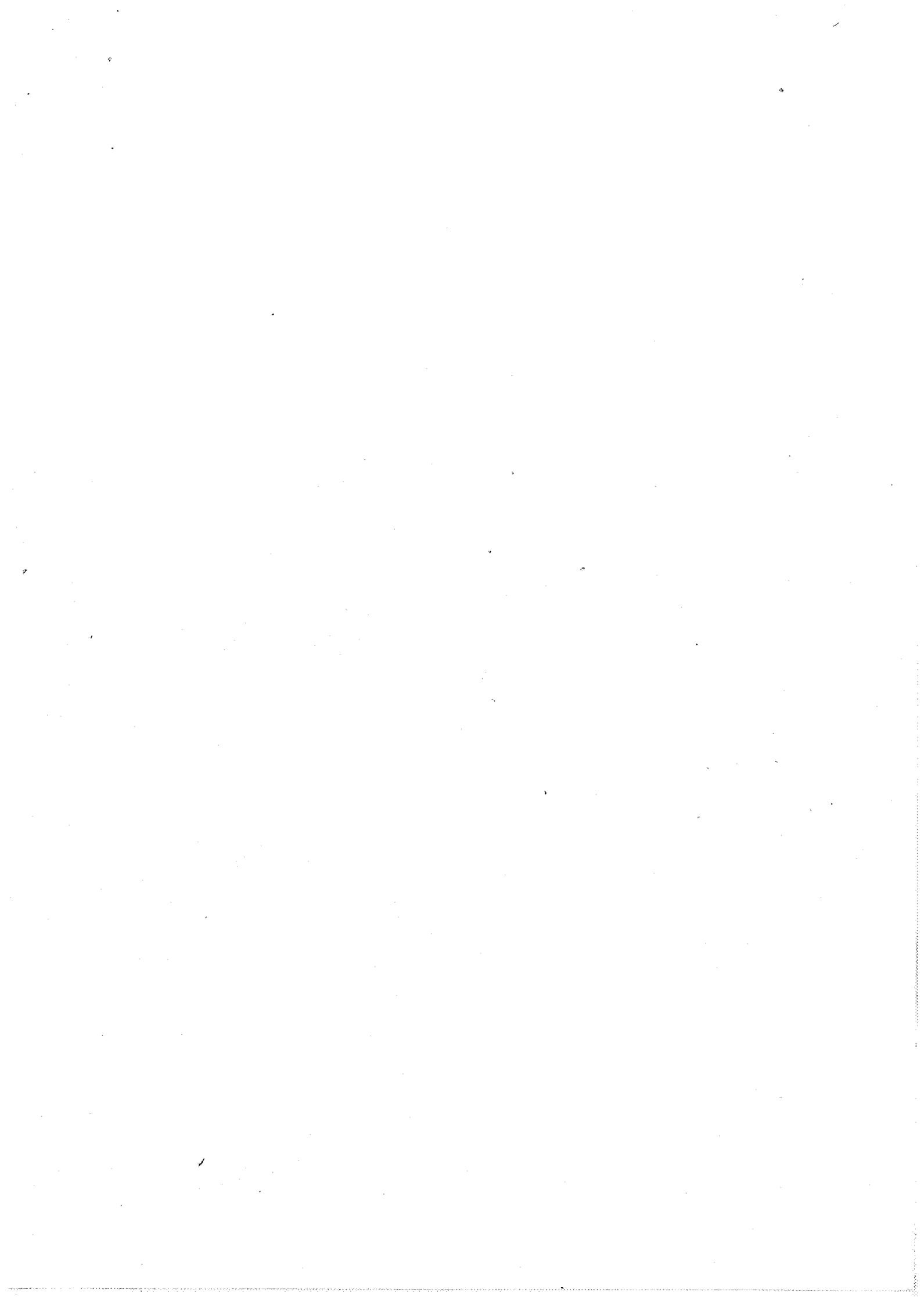
Tome III : Publications

soutenu le 13 Novembre 1985

Jury : M. M. Chenevoy , Président
M. B. Moine , Rapporteur
M. F. Saupé , "
M. J. Verkaeren , "
M. P. Cotillon
M. M. Fontailles
M. A. Leonardelli



PUBLICATION A



Particularités chimiques et minéralogiques de la série méta-évaporitique du gisement de pyrite de Niccioleta, Toscane, Italie

par ROLAND DÉCHOMETS *

Mots clés. — Analyse majeurs, Analyse mineurs, Roche métasédimentaire, Anhydrite, Dolomie Micaschiste, Pyrite, Phengite, Chlorite, Biotite, Tourmaline, Donnée microsonde électronique, Métamorphisme régional, Géothermométrie, Géobarométrie, Toscane (Niccioleta).

Résumé. — La composition chimique de la série de Niccioleta ne diffère pas, dans son ensemble (roches évaporitiques exceptées) de celles des séries schisteuses communes. Toutefois, les phyllosilicates ont enregistré la nature évaporitique de la sédimentation. Seuls, les lits schisteux dans l'anhydrite ont des teneurs en Mg et B relativement élevées. Ces anomalies, caractéristiques de nombreuses séries évaporitiques sont peu accentuées ici.

Les analyses à la microsonde électronique prouvent que les muscovites sont plus phengitiques et plus magnésiennes dans les évaporites que dans les schistes. De faibles quantités de chlorites-Mg et de phlogopite sont associées à ces phengites parfois truffées de micro-inclusions de tourmalines riches en dravite.

On discute l'origine sédimentaire du caractère magnésien et les raisons de sa discrétion. Les agradations magnésiennes des illites en sont le principal facteur ; les minéraux typiques des sédiments évaporitiques bien typés, comme les smectites et la corrensite n'apparaissent pas ici en grandes quantités.

Les conditions P-T du métamorphisme régional sont évaluées à 2-3 Kbar et 400-450°C.

Chemical and mineralogical peculiarities of the meta-evaporitic series of the pyrite ore-deposit of Niccioleta, Tuscany, Italy.

Abstract. — The chemical composition of the meta-evaporitic series of Niccioleta is not different (evaporitic rocks excepted) to those of the common micaschists series. However, the sheet silicates have recorded the evaporitic nature of the sedimentation. Only schist layers in the anhydrite rocks have relatively high Mg and B contents. These anomalies, characteristic of numerous evaporitic series, are not accentuated.

Electron microprobe analysis proved that the muscovites are more phengitic and more magnesian in the evaporitic rocks than in the schists. Small amounts of Mg-bearing chlorites and phlogopites are associated with the phengites (which contains micro-inclusions of tourmaline rich in dravite).

In discussing the sedimentary origin of the magnesian character and the reasons for its unobviousness, the magnesian agradations of illites are in fact the principal factors ; typical minerals of evaporite bearing sediments, like smectites and corrensites, do not appear in large quantities.

P-T conditions of the regional metamorphism are stated at 2-3 Kbar and 400-450°C.

I. — INTRODUCTION.

a) *Contexte géologique.* Le gisement de Niccioleta, situé dans les « collines métallifères » près de Massa Marittima, est inclus dans une puissante série de micaschistes épi- à mésozonaux connue sur plus de 900 m d'épaisseur et recouverte par 100 à 300 m de « Calcare cavernoso ». Dans la moitié supérieure de la série schisteuse sont interstratifiées de puissantes (jusqu'à 70-80 m) lentilles d'anhydrite et dolomie.

Les lentilles de pyrite en exploitation se trouvent au contact entre les schistes et les évaporites. Des skarns tardifs prennent un développement important. Pour plus de précisions, on peut consulter Arisi-Rota et Vighi [1971], Halbani [1976].

b) *Âges et corrélations.* La série de Niccioleta est rattachée à la « Formation de Boccheggiano » [Cocozza *et al.*, 1974 ; Bagnoli *et al.*, 1978, 1979],

qui rassemble, en outre, les séries schisteuses affleurant à Boccheggiano (7 km à l'Est de Niccioleta), et à Serrabottini (5 km au Sud de Massa Marittima).

Pour certains [Arisi-Rota et Vighi, 1971 ; Halbani, 1976], il y a continuité stratigraphique entre la « Formation de Boccheggiano » et le « Calcare cavernoso » (Carnien-Norien) ; la première formant la base (Verrucano) de la série Toscane autochtone. Le métamorphisme est alpin. Pour Cocozza *et al.* [1974], la formation schisteuse s'apparente au Permocarbone. Bagnoli *et al.* [1978, 1979], Gianelli et Puxeddu [1978, 1979], Puxeddu *et al.* (en préparation) la corrélient avec le « Groupe de Buti » (Silurien supérieur à Dévonien inférieur) et le « Groupe des

* École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne, cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cédex et C.N.R.S. (France), E.R.A. : n° 805 et G.R.E.C.O. n° 52.

Note déposée le 16 septembre 1982 et présentée à la séance du 26 octobre 1982.

Filladi inferiori » (Ordovicien supérieur à Silurien). Le métamorphisme régional peut être hercynien ou/et alpin.

c) *Objectifs de l'étude.* Notre étude a été abordée dans l'optique développée par Kulke [1976], Moine *et al.* [1981]. C'est-à-dire, hormis la présence des évaporites, la série possède-t-elle des caractères qui la différencient des séries schisteuses communes, et soient conservés lors du métamorphisme ? Pour différentes séries évaporitiques de plates-formes carbonatées, ces auteurs ont mis en évidence de fortes teneurs en magnésium, lithium, bore et potassium. L'existence d'argiles magnésiennes et la présence de bore dans les illites des sédiments évaporitiques est connue depuis longtemps. Trauth [1977] a démontré le mécanisme de l'enrichissement en magnésium des sédiments des milieux confinés par agradations et néoformations argileuses conduisant à des smectites-Mg.

Notre première approche du problème a été une étude géochimique en roche totale ; elle montre que la série ne possède pas de caractère hypermagnésien, ni hyper-boré. La seconde approche, par analyse des minéraux des schistes à la microsonde électronique, met en évidence les compositions particulières des minéraux des interlits phylliteux associés à l'anhydrite ; les minéraux des schistes ont des compositions banales. Les minéraux « anormaux » sont trop peu abondants et trop localisés pour influencer la composition globale de la série, mais ils constituent des indicateurs de milieux confinés anciens et justifient cette étude.

II. — STRATIGRAPHIE, PÉTROGRAPHIE ET GÉOCHIMIE DES ROCHES ENCAISSANTES.

a) *Stratigraphie et pétrographie.* L'échantillonnage a éliminé le mieux possible le minerai et les skarns (à grenat, pyroxène et épidote). Il comprend des dolomies, des anhydrites et des schistes. La dolomie, très pure, se présente en lentilles boudinées ou en cristaux disséminés dans l'anhydrite. La dolomie est moins abondante que l'anhydrite, même si l'on admet qu'une partie importante a été transformée en skarns. Avec les schistes, les lentilles d'anhydrite ont parfois des contacts nets, parfois des contacts progressifs marqués, sur quelques mètres, par des alternances de lits schisteux et de lits de sulfate.

Très finement cristallins, les schistes, d'origine grésopélitique, ont le faciès très banal et monotone qu'ils présentent souvent dans l'épizone. Une fraction gréseuse (quartz ± albite) se mélange, en proportion variable, avec une fraction phylliteuse (mica blanc ± chlorite) en fines alternances infra-millimétriques. A la stratification S_0 se superposent

deux schistosités syn-métamorphiques que l'on trouve même dans les interlits phylliteux de l'anhydrite ; dans l'anhydrite, les schistosités sont presque totalement cicatrisées. S_1 est une schistosité de flux, subparallèle à S_0 , accompagnant la recristallisation métamorphique. S_2 (« strain slip ») est la schistosité régionale majeure ; subparallèle à S_{01} , elle est contemporaine d'une recristallisation limitée aux surfaces des microlithons. Les plis des phases 1 et 2 ne sont pas connus ; ce sont vraisemblablement de grands plis couchés à flancs très développés.

On soulignera quelques caractères de ces roches : 1) les schistes sont plus riches en quartz et mica blanc qu'en albite et chlorite, les interlits phylliteux dans l'anhydrite sont souvent à mica blanc seul ; 2) les lits phylliteux dans l'anhydrite sont très riches en petites tourmalines néoformées, allongées dans le plan S_{012} et formées à partir du bore expulsé du réseau des illites lors du métamorphisme. Le bore dans les illites est un excellent marqueur de la sur-salure [Harder, 1970 ; Jarousse, 1978], des analyses sont en cours, la présence des tourmalines est une preuve suffisante ; 3) certains lits phylliteux sont riches en très fines aiguilles de rutile provenant du titane expulsé des illites ; 4) dans les schistes de fins lits de metabasites se groupent en horizons plurimétriques [Gianelli et Puxeddu, 1978, 1979] ; ces méta-tuffites très remaniées se rencontrent localement en interlits dans l'anhydrite.

b) *Géochimie en roche totale.* 37 schistes, 8 dolomies et 22 anhydrites plus ou moins phylliteuses ont été analysés (analyses quantométriques, C.R.P.G., Nancy, Govindaraju *et al.* [1976]). Les analyses des roches sulfatées bouclent hors de la fourchette de 98,5 % à 101,5 %, l'anhydrite ne se dissociant pas complètement lors du grillage à 1 000° C. Pour éviter ces problèmes, les anhydrites ont été analysées au quantomètre sans perte au feu préalable. Les teneurs en H_2O , CO_2 , S total et SO_3 soluble ont été déterminées par voie chimique au C.R.P.G. de Nancy.

Le tableau I présente quelques analyses de dolomies, anhydrites et micaschistes, et les moyennes et écarts types des compositions des micaschistes.

Avant toute comparaison, soulignons que la série de Niccioleta associe des évaporites et des sédiments grésopélitiques légèrement feldspathiques ; sa nature est donc différente des séries évaporitiques marno-argileuses de plates-formes carbonatées pour lesquelles a été démontré une tendance magnésienne. Ces séries serviront de référence car la marque évaporitique y est bien caractérisée, ce qui n'est pas le cas pour les séries grésopélitiques, arkosiques ou grauwaqueuses communes.

La nature des sédiments à l'origine des schistes a été déterminée en utilisant les diagrammes « chimico-minéralogiques » [La Roche, 1978] ; ils ne

Roches	Dolomies		Anhydrites			Schistes				Schistes	
	N-41	N-76	N-23	N-20	N-71	N-10	N-48	N-61	N-1000	Moy.	E-T
SiO ₂	2,18	4,43	0,58	16,08	37,60	66,48	65,40	68,12	59,34	63,25	5,32
Al ₂ O ₃	0,22	0,62	0,24	4,90	14,15	14,14	14,75	14,07	20,13	15,66	2,34
Fe ₂ O ₃	0,43	0,21	0,05	1,76	4,46	4,21	4,82	3,04	5,71	4,92	1,41
MnO	0,09	0,02	0,01	-	-	0,07	0,05	0,04	0,20	0,07	0,05
MgO	21,55	21,50	4,27	2,41	4,98	2,19	2,34	1,78	2,30	2,51	1,05
CaO	29,07	30,22	38,55	28,09	12,83	1,19	1,93	2,25	0,70	1,86	1,27
Na ₂ O	0,01	-	-	0,26	0,60	2,58	2,36	1,75	1,62	1,84	0,89
K ₂ O	0,03	0,11	-	1,70	5,08	4,37	3,40	4,42	4,59	4,29	0,91
TiO ₂	0,04	0,03	0,02	0,22	0,60	0,74	0,79	0,55	1,04	0,82	0,11
P ₂ O ₅	-	0,01	-	0,06	0,11	0,24	0,19	0,21	0,11	0,18	0,10
P.F.	45,52	nd	nd	nd	nd	3,50	3,04	3,61	3,73	3,62	1,44
Total	99,24	57,25	43,72	55,48	80,17	99,66	99,07	99,94	99,47	-	-
H ₂ O	0,38	0,46	0,98	3,43	4,47	nd	2,62	nd	nd	-	-
CO ₂	46,56	45,00	9,16	0,25	0,34	nd	0,80	nd	nd	-	-
S tot.	0,31	0,75	18,75	15,95	7,14	nd	0,26	nd	nd	-	-
SO ₃	0,78*	-	46,08*	39,88*	nd	nd	0,65*	nd	nd	-	-

	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Rb	Zn
10	14	10	201	784	948	533	857	620	882
53	24	36	41	13	72	44	49	21	31
60	41	25	35	91	86	91	71	144	143
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
43	16	33	37	34	48	42	28	54	52
638	966	3224	3100	1647	281	158	212	79	225
78	11	-	-	132	112	95	156	120	53
11	18	10	88	194	185	145	208	216	178
nd	-	nd	nd	25	nd	nd	47	52	-

TABLE I. — Analyses de dolomies, d'anhydrites et de schistes (moyennes et écart type pour 37 analyses de schistes). (*) valeurs de SO₃ maximum calculées d'après S total.

TABLE I. — Analyses of dolomies, anhydrites and micaschists (average and standard deviation for 37 schists data). (*) SO₃ maximum values computed with S.

sont pas reproduits ici (voir Puxeddu *et al.*). Leur interprétation est ici délicate, peu d'échantillons étant indemnes de transformations tardives ; si l'épidotisation est aisément repérable, l'adularisation est souvent sous-estimée ; on l'évalue par la teneur en Ba. Quelques échantillons ont des compositions de shales (N-19e, N-1000), les autres ont un caractère grauwackeux plus ou moins affirmé, que l'adularisation tend à accentuer. Quartz et illites forment le sédiment, s'y rajoutent l'albite en quantités variables et la chlorite en général peu abondante ; les faciès les plus chloriteux et albitiques se rapprochent des metabasites.

Sur le diagramme Al-Mg-Ca [fig. 1, d'après Moine *et al.*, 1981], les schistes de Niccioletta, comparés à l'échantillonnage de référence des séries banales et des séries évaporitiques, ne montrent pas de caractère magnésien. Les anhydrites ne se superposent que partiellement au domaine des roches sulfatées de référence ; les plus pures sont des mélanges anhydrite-dolomite. Quelques analyses qui correspondent à des fractions phylliteuses pré-concentrées se rapprochent du domaine des schistes en restant légèrement plus magnésiennes. La discrétion du caractère magnésien est confirmée si l'on calcule la composition des phases phylliteuses à partir des analyses d'anhydrites, en éliminant l'anhydrite et la dolomite. Les points s'alignent alors sur le côté Al-Mg du triangle, entre les valeurs 19 % à 38 % Mg. La dolomite éliminée, les illites-Mg (fig. 1) sont insuffisantes pour expliquer la teneur en Mg. Elle est due à une faible proportion de

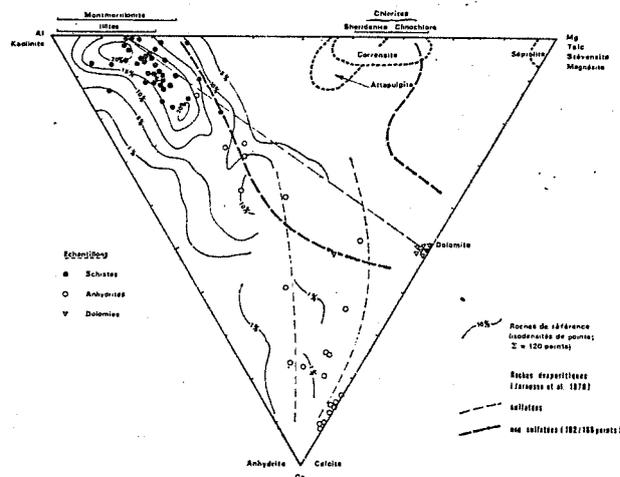


FIG. 1. — Diagramme Al-Mg-Ca (milliatomes) montrant la composition des roches de Niccioletta, par rapport aux méta-sédiments communs et évaporitiques [Jarousse, 1978 ; Moine *et al.*, 1981].

FIG. 1. — Al-Mg-Ca diagram showing the composition of the rocks of Niccioletta and of common and evaporitic meta-sediments [Jarousse, 1978 ; Moine *et al.*, 1981].

chlorites-Mg formées au cours de la sédimentation et de la diagenèse.

Dans le diagramme Na/Al-K/Al (voir Puxeddu *et al.*), les schistes de Niccioletta, s'ils présentent un rapport K/Na élevé, ne s'éloignent pas des schistes communs et n'ont pas le caractère potassique de certaines séries évaporitiques [Moine *et al.*, 1981]. Ceci s'accorde bien avec les résultats pétrographiques : le potassium est lié à l'abondance du mica blanc (K/Al = 0,33), et non à celle du feldspath potassique (K/Al = 1).

La série de Niccioletta n'a pas un chimisme particulier lié à son origine évaporitique. Le caractère légèrement magnésien des lits phylliteux de l'anhydrite, l'existence des tourmalines néoformées et l'aspect phengitique des micas blancs ont incité à étudier la cristallogénèse des différents minéraux.

III. — ANALYSES A LA MICROSONDE ÉLECTRONIQUE DES MINÉRAUX DES SCHISTES (Microsonde Camebax-MB1, Université de Nancy).

Les échantillons sont répartis en cinq groupes :

- 1 — Les schistes éloignés des évaporites (plus de 2-3 m) : N-32, N-1000, S-284-451, S-86-558 ;
- 2 — Les schistes au contact de l'anhydrite : N-30a, N-45a, N-109d ;
- 3 — Les interlits phylliteux dans l'anhydrite : N-36, N-71, N-134 ;

4 — Les schistes associés à la pyrite et proches de l'anhydrite : N-63, N-63b, N-84 ;

5 — Les metabasites en lits dans l'anhydrite : N-59a, N-59a2, N-59b.

Dans chaque échantillon, tous les minéraux ont été analysés. Les tableaux II à V présentent quelques analyses de micas blancs, biotites, chlorites et tourmalines (sur 139 analyses).

a) *Les micas blancs* (tabl. II). Les formules structurales et le diagramme $Al_{VI}-Al_{IV}$ (fig. 2b) les désignent comme des phengites. Le caractère phengitique s'accroît près des évaporites : plus de Si et moins de Al en sites IV, sites interfoliaires légèrement plus saturés en K, et surtout augmentation de Mg dans les sites octaédriques, Fe_{VI} restant stable. On constate une forte sous-saturation des sites XII. La cause de ce déficit est mal connue ; 1) c'est un caractère fréquent des micas métamorphiques, en particulier dans l'épizone [Gui'llot, 1979] ; 2) le gîte a subi un très intense métamorphisme hydrothermal (skarns) marqué par le lessivage des alcalins ; 3) la microsonde a tendance à sous-doser Na et K. Les facteurs 1 et 2 sont prépondérants. La sous-saturation des sites XII n'a pas d'influence notable sur le remplissage des sites VI, surtout si l'on raisonne sur des rapports de cations.

L'évolution de la répartition de Mg et Fe dans les sites VI est caractéristique (valeurs moyennes de $Mg/(Fe + Mg)$) : schistes (0,547), anhydrite (0,676), pyrite (0,491). Les micas blancs des schistes ont des teneurs en Fe et Mg équilibrées ; ceux de l'anhydrite, beaucoup plus phengitiques, sont nettement magnésiens. Les micas blancs associés à la pyrite, et proches de l'anhydrite, sont très phengitiques (diagramme $Al-Fe-Mg$ des sites VI, fig. 3), mais plus riches en Fe. Les valeurs moyennes de $Mg/(Fe + Mg)$ sont aussi probantes que les valeurs ponctuelles du tableau II.

Cette relative richesse en Fe (avec $Fe + Mg$ élevé) des phengites associées à la pyrite suggère la présence locale d'une anomalie en Fe préexistante au métamorphisme et d'origine sédimentaire. Ceci s'accorde bien avec l'origine volcano-sédimentaire des pyrites admise par Tanelli et Lattanzi [1981] à la suite de l'étude des isotopes du soufre et du rapport Co/Ni des pyrites. Toutefois, ces faciès en contact avec la pyrite sont très fortement chloritisés (chlorites tardi- à post-skarns, tabl. IV, N-63_g). On ne peut donc établir avec certitude que ces phengites reliques soient indemnes de transformations ferrifères post-métamorphiques.

Les metabasites analysées proviennent toutes d'un environnement évaporitique. Les micas blancs, peu abondants, donnent des résultats assez dispersés à l'échelle du cristal ; certains points correspondent à

Envir.	Schistes			Anhydrite		Métab.		Pyrite	
	N-45a 7	N-1000 5	N-36 4	N-71 11	N-59a2 1	N-63 2	N-63b 4		
Ech. Anal.									
SiO ₂	49,63	50,12	51,90	51,81	51,11	52,72	52,58		
TiO ₂	0,07	0,10	0,21	0,06	0,19	0,21	0,19		
Al ₂ O ₃	35,64	31,06	28,96	27,68	27,55	26,85	26,46		
FeO t.	0,80	2,86	0,84	3,38	3,61	4,88	4,56		
MnO	-	-	-	0,21	0,12	0,00	-		
MgO	0,53	1,96	3,71	3,44	2,68	2,41	2,33		
CaO	0,10	0,02	-	-	0,01	0,00	-		
Na ₂ O	0,94	0,37	0,34	0,32	0,27	0,08	0,13		
K ₂ O	8,95	8,91	10,22	9,17	9,40	9,14	9,09		
Total	96,66	95,40	96,18	96,07	94,94	96,29	95,34		
F	nd	nd	nd	-	-	nd	-		
Cl	nd	nd	nd	-	-	nd	-		
Si	6,40	6,62	6,78	6,83	6,83	6,95	6,99		
Al _{IV}	1,60	1,38	1,22	1,71	1,17	1,05	1,01		
Al _{VI}	3,82	3,35	3,28	2,59	3,17	3,13	3,18		
Tl	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02		
Fe t.	0,09	0,32	0,09	0,37	0,40	0,54	0,51		
Mn	-	-	-	0,02	0,01	-	-		
Mg	0,10	0,39	0,72	0,68	0,53	0,47	0,46		
Ca	0,01	-	-	-	-	-	-		
Na	0,23	0,10	0,09	0,08	0,07	0,02	0,03		
K	1,47	1,50	1,70	1,54	1,60	1,54	1,54		
O	20	20	20	20	20	20	20		
OH	4	4	4	4	4	4	4		
Mg/(Fe+Mg)	0,54	0,55	0,89	0,65	0,57	0,47	0,48		

TABLE II. — Analyses de micas blancs des schistes, anhydrites, metabasites et pyrites (structures pour 44 valences négatives).

TABLE II. — Analyses of muscovites in schists, anhydrites, metabasites and pyrites (structures for 44 negative valencies).

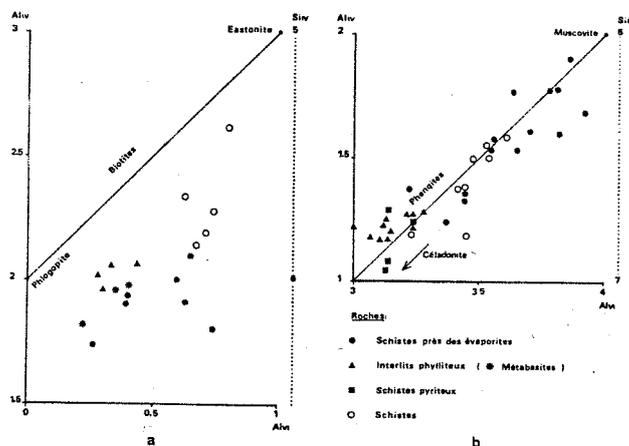


FIG. 2. — Diagramme $Al_{IV}-Al_{VI}$ montrant la répartition des micas dans les séries dioctaédriques (2b) et trioctaédriques (2a), pour différentes roches.

FIG. 2. — $Al_{IV}-Al_{VI}$ diagram showing the partition of the sheet-silicates in the dioctahedral (2b) and the trioctahedral (2a) series, of different rocks.

des phengites, d'autres à des micas présentant des intercroissances fines phengites-biotites.

b) *Les biotites*. Elles se présentent, à Niccioleta, dans deux localisations distinctes qui correspondent à deux types différents : en aval du gisement, dans les micaschistes reconnus par les sondages profonds (tabl. III, N-109d, S-284, S-86) ; avec les évaporites,

dans les schistes et les lits phylliteux interstratifiés (tabl. III, N-71, N30a, N-59a). Il en existe aussi en cristaux isolés dans l'anhydrite au voisinage des métabasites (tabl. III, N-59b).

Envir.	Schistes			Anhydrites		Métabasites	
	N-109d 6	S-284 1	S-86 2	N-71 7	N-30a 15	N-59a 11	N-59b 4
SiO ₂	39,71	37,54	37,67	40,69	46,51	44,24	42,53
TiO ₂	0,46	1,93	1,81	0,71	0,08	0,05	0,33
Al ₂ O ₃	14,18	16,48	16,07	14,03	13,90	11,68	13,49
FeO t.	16,14	17,52	15,96	9,71	8,58	8,01	2,89
MnO	0,17	0,25	0,36	0,10	0,15	0,19	-
MgO	13,13	12,07	12,06	19,38	16,71	22,73	24,78
CaO	-	-	0,31	0,03	0,08	-	-
Na ₂ O	-	-	0,13	-	-	0,06	0,06
K ₂ O	8,38	8,33	7,06	8,81	8,14	8,49	9,49
Total	92,17	94,12	91,30	94,19	94,15	95,45	93,57
F	nd	1,88	-	0,41	nd	nd	nd
Cl	nd	-	-	nd	nd	nd	nd
Si	6,08	5,68	5,80	5,93	6,59	6,26	6,04
Al _{IV}	1,92	2,31	2,20	2,07	1,41	1,74	1,96
Al _{VI}	0,64	0,63	0,72	0,34	0,92	0,21	0,30
Ti	0,05	0,22	0,21	0,08	0,01	-	0,04
Fe t.	2,07	2,22	2,06	1,18	1,02	0,95	0,34
Mn	0,02	0,03	0,05	0,01	0,02	0,02	-
Mg	3,00	2,72	2,77	4,34	3,53	4,80	5,25
Ca	-	-	-	-	0,01	-	-
Na	-	-	0,09	0,04	-	0,02	0,02
K	1,64	1,61	1,39	1,64	1,47	1,53	1,72
O	20	20	20	20	20	20	20
OH	4	4	4	4	4	4	4
Mg/(Fe+Mg)	0,55	0,55	0,57	0,79	0,78	0,67	0,94

TABLE III. — Analyses de biotites (3 biotites s.s., 4 biotites-Mg) (structures pour 44 valences négatives).

TABLE III. — Analyses of biotites (3 biotites s.s., 4 Mg-biotites) (structures for 44 negative valencies).

Sur le diagramme Al_{IV}-Al_{VI} (fig. 2a), les biotites s'éloignent de la série trioctaédrique, à l'inverse les phengites concordent bien avec la série dioctaédrique ; il ne s'agit donc pas d'erreurs analytiques. D'après Zussman [1979], les micas naturels sont fréquemment intermédiaires entre les deux séries. Les analyses à la microsonde bouclent assez bas (tabl. III), par comparaison avec les analyses de biotites métamorphiques de Deer *et al.* [1962] ; les sites XII sont peu saturés (voir III-a), SiO₂ est élevé et Al₂O₃ faible. Avec des substitutions Si-Al_{IV} plus faible, les biotites de Niccioletta sont proches de celles de Guidotti *et al.* [1975]. Ces auteurs montrent le caractère accidentel de la relation entre le contenu en Al_{IV} et le rapport Mg/Fe, admise par de nombreux auteurs. Au contraire, avec les variations du réseau des micas trioctaédriques, Hewitt et Wones [1975, Tabl. 4] calculent les variations des paramètres des mailles en fonction des relations de Al et du rapport Mg/(Mg + Fe).

Mn_{VI} étant négligeable, le diagramme Al_{VI}-Fe_{VI}-Mg_{VI} (fig. 3), conduit à des conclusions inverses de celles de Guidotti *et al.* [1975, fig. 2], puisqu'il apparaît une nette corrélation entre Al_{VI} élevé et Mg/Fe faible (0,25 à 0,30), alors que Fe³⁺ inclu dans le Fe_{VI} diminue Al_{VI}. A l'exception des cristaux

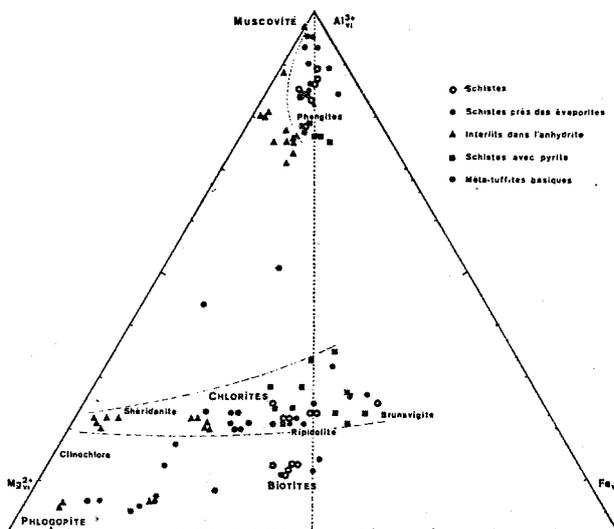
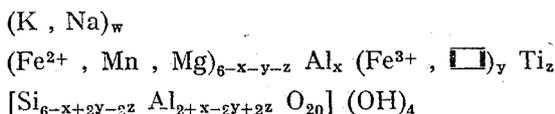


FIG. 3. — Diagramme Al-Fe-Mg donnant la répartition des cations dans les sites octaédriques des phengites, biotites et chlorites, pour différentes roches.

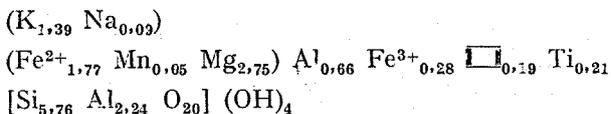
FIG. 3. — Al-Fe-Mg diagram giving the partition of cations in octahedral sites for phengites, biotites and chlorites, of different rocks.

dans l'anhydrite, les biotites proviennent de roches alumineuses à biotite + muscovite ± chlorite.

En recalculant les structures des biotites pour (OH, F, Cl) = 4, on évalue Fe²⁺ et Fe³⁺ à partir de FeO, et le nombre de sites octaédriques vacants (□) pour la formule générale des biotites adaptée d'après Robert [1976] et Zussman [1979] :



Pour la biotite S-86(2), F = 0 et Cl = 0, on obtient la formule ci-dessous, après rééquilibrage des charges :



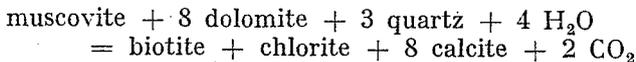
Les biotites de schistes avec, en moyenne, Mg/(Fe + Mg) = 0,55 se regroupent sur la zone médiane des diagrammes (fig. 2a et 3). Celles associées à l'anhydrite sont proches de la phlogopite avec Mg/(Fe + Mg) = 0,82. Leurs compositions chimiques sont assez variables même à l'échelle du cristal ; plus étroite est leur liaison avec l'anhydrite, plus elles sont magnésiennes.

Les premières sont des biotites normales de roches métamorphiques pélitiques dans l'épizone à biotite. Leur apparition situe le gisement de Niccioletta à

la base de la zone à chlorite, près de l'isograde biotite (+). Les biotites-Mg (rares) associées aux évaporites ont pu se former soit à partir de la fraction argileuse magnésienne [Jarousse, 1978], soit par des réactions de dédolomitisation [Béthune, 1976].

Dans les roches sulfatées, les biotites-Mg peuvent se développer à partir d'associations diagénétiques à illite + argiles-Mg sans modifier la composition globale de la fraction argileuse [Jarousse *et al.*, 1981]. Ces réactions donnent des associations métamorphiques à chlorite-Mg + biotite-Mg ± phengite-Mg (N-59a, tabl. II, III, IV). Dans les roches sans héritage volcanique, on observe l'association biotite-Mg + phengite-Mg (N-71, tabl. II, III).

En présence de dolomite, avec 6-7 % de K₂O et 15 à 22 % de Al₂O₃, les lits phylliteux peuvent former de la biotite [Béthune, 1976]. La réaction à alumine constante :



est la plus vraisemblable, la calcite étant fréquemment observée. Son origine métamorphique reste douteuse puisqu'il s'en est également formé à la fin de l'épisode de métasomatose. L'influence éventuelle de l'anhydrite sur ces réactions n'est pas connue.

Donc, s'il est possible qu'une partie du magnésium des biotites-Mg soit d'origine carbonatée, il est vraisemblable qu'une partie provienne de concentrations locales d'argiles magnésiennes héritées.

c) *Les chlorites*. Peu abondantes dans les schistes, elles sont accessoires dans les interlits phylliteux de l'anhydrite constitués surtout de micas blancs. Seuls les lits de metabasites en contiennent une quantité notable. Des chloritites d'origine hydrothermale accompagnent parfois la pyrite en se formant aux dépens des schistes environnants. Leurs chlorites seront sommairement étudiées pour illustrer l'influence de l'environnement sur leur composition chimique (tabl. IV). On évaluera ainsi l'influence que d'éventuelles minéralisations précoces auraient sur la composition des chlorites métamorphiques.

Dans le diagramme de la figure 3, les chlorites ont un comportement semblable à celui des phengites mais amplifié par les substitutions permises par leur structure. A proximité de l'anhydrite, elles ont plus de Si_{IV}, et donc moins de Al_{IV} que celles des schistes. Pour les sites octaédriques, les chlorites des schistes sont plus alumineuses, et celles de l'anhydrite très magnésiennes et pauvres en fer. Les chlorites des lits de metabasites dans l'anhydrite sont très magnésiennes, mais plus riches en fer ; au voisinage de ces lits, celles des sulfates sont extrêmement magnésiennes.

Les chlorites hydrothermales tardives sont conditionnées par leur environnement ; près de la pyrite,

envir.	Schistes		Metabasites		Anhydrites		Pyr. (2)	Anh. (2)
	N-55a 6	N-1000 9	N-59a 8	N-59a2 5	N-30a 4	N-59b 3		
SiO ₂	24,80	24,05	28,55	29,35	31,14	35,55	31,16	27,36
TiO ₂	-	0,10	-	-	-	-	-	0,07
Al ₂ O ₃	23,92	22,10	20,84	20,94	17,38	17,89	23,70	20,59
FeO	31,03	30,96	19,66	18,34	17,65	4,79	21,65	16,50
MnO	0,09	0,17	0,30	0,28	0,45	0,11	0,19	-
MgO	10,95	10,08	21,35	20,24	20,38	28,59	12,71	22,73
CaO	-	0,05	0,04	0,19	0,21	0,26	-	-
Na ₂ O	0,01	-	-	-	0,03	0,05	-	-
K ₂ O	0,12	-	0,01	1,03	0,55	2,14	1,21	-
Total	90,92	87,47	90,75	90,37	87,79	89,48	90,69	87,18
F	nd	nd	nd	-	nd	nd	nd	0,13
Cl	nd	nd	nd	-	nd	nd	nd	-
Si	5,17	5,25	5,61	5,77	6,27	6,58	6,13	5,52
Al _{IV}	2,83	2,76	2,39	2,23	1,73	1,42	1,87	2,48
Al _{VI}	3,05	2,93	2,44	2,63	2,39	2,48	3,63	2,42
Ti	-	0,02	-	-	-	-	-	0,01
Fe t.	5,41	5,65	3,23	3,02	2,97	0,74	3,56	2,78
Mn	0,02	0,03	0,05	0,05	0,07	0,02	0,03	-
Mg	3,40	3,26	6,25	5,93	6,11	7,91	3,73	6,83
Ca	-	0,01	0,01	0,04	0,05	0,05	-	-
Na	-	-	-	-	0,01	0,02	-	-
K	0,03	-	-	0,26	0,14	0,51	0,30	-
O	20	20	20	20	20	20	20	20
OH	16	16	16	16	16	16	16	16
Mg/Fe+Mg	0,39	0,37	0,66	0,66	0,67	0,91	0,51	0,71

TABL. IV. — Analyses de chlorites primaires et secondaires (2) (structures pour 56 valences négatives).

TABL. IV. — Analyses of primary and secondary (2) chlorites (structures for 56 negative valencies).

Fe et Mg sont équilibrés en position VI, dans l'anhydrite elles sont extrêmement magnésiennes. En veinules dans les schistes, les chlorites sphérolitiques sont voisines des chlorites primaires de ces roches ; peut-être sont-elles légèrement plus magnésiennes ?

Le diagramme Fe/(Fe + Mn + Mg) — Si_{IV} (non donné ici) [Foster, 1962] permet de séparer les chlorites : dans les schistes se sont des ripidolites-brunsvigites ; dans l'anhydrite, et les metabasites associées, des brunsvigites proches des clinochlores. Primaires ou secondaires, les chlorites disséminées dans l'anhydrite sont des clinochlores. Les chloritites hydrothermales sont composées de brunsvigites-diabantites.

d) *Les tourmalines* (tabl. V). La tourmaline détritique en grains, présente comme minéral accessoire, est riche en schorlite. Plus intéressantes sont les minuscules tourmalines en blastes dans les phengites associées aux évaporites. Bleu-vert au centre, incolores sur les bords, on les retrouve intactes dans les chloritites hydrothermales. Les répartitions en dravite, schorlite et elbaïte pour les principaux environnements sont les suivantes : schistes (64-20-16), anhydrites (88-12-0), pyrite (60-39-1), metabasites dans l'anhydrite (88-12-0). Ces résultats montrent que les tourmalines se comportent comme les phengites qui les contiennent et reflètent fidèlement la composition de l'environnement. Celles des metabasites situées dans l'anhydrite, sont plus influencées par le milieu évaporitique que par l'héritage volcanique.

Envir. Ech. Anal.	Schistes		Anhydrites	
	N-59b 1 coeur	N-59b 2 cortex	N-36 9 coeur	N-36 1 cortex
SiO ₂	35,56	37,04	35,38	38,26
TiO ₂	0,45	0,68	0,24	0,54
Al ₂ O ₃	30,75	31,18	29,87	30,71
FeO t.	8,29	2,69	9,50	2,21
MnO	-	-	0,09	-
MgO	6,65	10,94	7,92	10,60
CaO	0,68	0,69	0,11	0,16
Na ₂ O	2,26	2,57	3,31	2,86
K ₂ O	-	0,05	-	-
Total	84,64	85,84	86,42	85,34
B (*)	3	3	3	3
Si	6,00	6,01	6,00	6,16
Al _{iv}	0,11	5,96	5,97	5,83
Ti	0,05	0,08	0,03	0,07
Fe t.	1,18	0,36	1,35	0,30
Mn	-	-	0,01	-
Mg	1,67	2,64	2,00	2,54
Ca	0,12	0,12	0,02	0,03
Na	0,74	0,81	1,07	0,90
K	-	0,01	-	-
O	31	31	31	31
OH	4	4	4	4
Drav.	56	88	60	89
Schorl.	40	12	40	11
Elb.	4	0	0	0

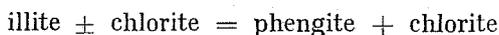
TABLE V. — Analyses de tourmalines. (Structure pour 16 cations. (*) Bore non dosé, fixé à 3).

TABLE V. — Analyses of tourmalines. (Structures computed for 16 cations. (*) B not analysed, fixed at 3).

IV. — LE MÉTAMORPHISME RÉGIONAL.

a) *Limites*. Deux schistosités S_1 et S_2 soulignent un métamorphisme régional polyphasé présentant, pour les méta-pélites, l'association à quartz-albite-muscovite-chlorite typique du « faciès des schistes verts ». La dolomite stable en présence de quartz dans la partie supérieure de la série donne de l'amphibole au-dessous. Le chloritoïde est signalé dans la partie supérieure de la série. L'isograde biotite (+) est juste en aval de la mine. Le grenat almandin apparaît plus bas que la biotite dans les sondages profonds du champ géothermique de Larderello [Gianelli et Puxeddu, 1978]. Le report des résultats géochimiques sur les diagrammes ACF-A'KF prouve la stabilité des assemblages observés pour le « faciès des schistes verts ». L'épidote n'apparaît pas, les carbonates restent stables. Le « faciès des schistes verts » couvre un large domaine P-T : 300° à 550° C pour 1,5-2 à 5-6 kbar. Le sous-faciès à chlorite avec dolomite stable se situe dans les basses températures et moyennes pressions de ce domaine ce qui correspond aux conditions requises par le chloritoïde [Winkler, 1979]. Aucun des minéraux observés ne permet de fixer ces paramètres avec précision.

La recristallisation des argiles :

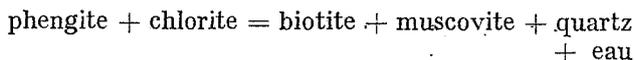


se fait dans des conditions mal connues [Frey, 1969]

voisines de celles de la réaction ci-dessous (320° C et 1 kbar à 400° C et 6 kbar), conditions proches de la transition « very low-low grade » [Winkler, 1979] :

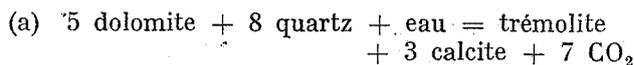


La formation de la biotite — sauf celle associée à l'anhydrite — peut se faire suivant de nombreuses réactions [Brown, 1975]. La plus vraisemblable à Niccioletta est :

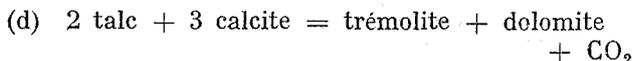
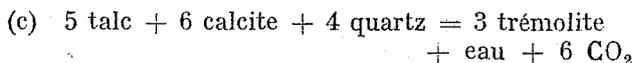
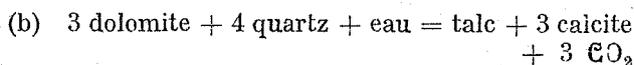


Les conditions thermodynamiques de cette réaction ne sont pas connues ; elles semblent proches de 450° C pour 2 à 6 kbar.

Dans les faciès carbonatés des sondages profonds, l'amphibole apparaît à peu près simultanément avec la biotite. Il s'agit de hornblendes dans les métapélites carbonatées, et d'actinotes-trémolites, dans les faciès carbonatés. Sa formation peut être envisagée soit par une réaction directe [Skippen, 1974 ; Rice, 1977] :



soit par les réactions couplées (b + c) ou (b + d) [Slaughter *et al.*, 1975] :



En présence de quartz, les réactions (a) ou (b + c) sont les plus probables. Pour 1 kbar et $X\text{CO}_2 = 0,7$ à 1,0, la température est de 400-440° C pour la réaction (a). Pour $X\text{CO}_2 = 0,2$ à 0,7, (b) a lieu à 350-400° C et (c) à 400° C [Slaughter *et al.*, 1975]. A plus de 1 kbar, les pressions et températures d'équilibre sont reliées par la relation : $P = 3,18 \cdot 10^{-2} T - 12,535$ pour $X\text{CO}_2 = 0,6$ [d'après Skippen, 1974]. L'apparition presque simultanée de la trémolite et de la biotite indique un domaine P — T proche de 450° C et 2 kbar.

b) *Phengites*. Les relations entre les compositions des phengites et les conditions de cristallisation ont fait l'objet de nombreuses études [Velde, 1968, 1972]. L'augmentation isobare de la température entraîne un déplacement vers le pôle muscovite ; celle isotherme de la pression vers le pôle céladonite. La teneur en Si des sites IV est peu dépendante des substitutions : $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ dans les sites VI [Brown, 1968]. Les abaques P-T-X de Velde [1968] donnent pour la série de Niccioletta :

400° C pour 2 kbar et 450° C pour 3 kbar, ce qui paraît correct près de l'isograde biotite (+) et s'accorde avec les estimations de Franceschelli [1980] pour la série de Boccheggiano.

VI. — CONCLUSIONS.

1) La série évaporitique de Niccioleta possède des particularités chimiques semblables à celles de certaines séries évaporitiques de plate-forme, mais l'enrichissement en Mg (et B) est très discret et limité aux schistes associés à l'anhydrite. Le chimisme d'ensemble de la série n'est pas affecté. Sans les évaporites, elle aurait été considérée comme une série schisteuse banale.

L'héritage détritique reste prédominant et des illites se déposent, même au cours des épisodes évaporitiques, en acceptant dans leur réseau de petites quantités d'ions Mg et B des saumures environnantes. Il y a eu très peu de néoformations d'argiles magnésiennes telles les smectites ou les corrensites, si caractéristiques de ces milieux qu'elles sont considérées comme de véritables évaporites silicatées. Les rares chlorites héritées associées à

l'anhydrite sont très magnésiennes. Ces résultats prouvent que l'empreinte évaporitique peut s'exprimer de façon plus variée et plus discrète qu'on le croyait jusqu'ici. Après disparition des évaporites, retrouver cette empreinte, dans une série schisteuse *a priori* banale, apparaît assez aléatoire même en faisant une étude géochimique détaillée.

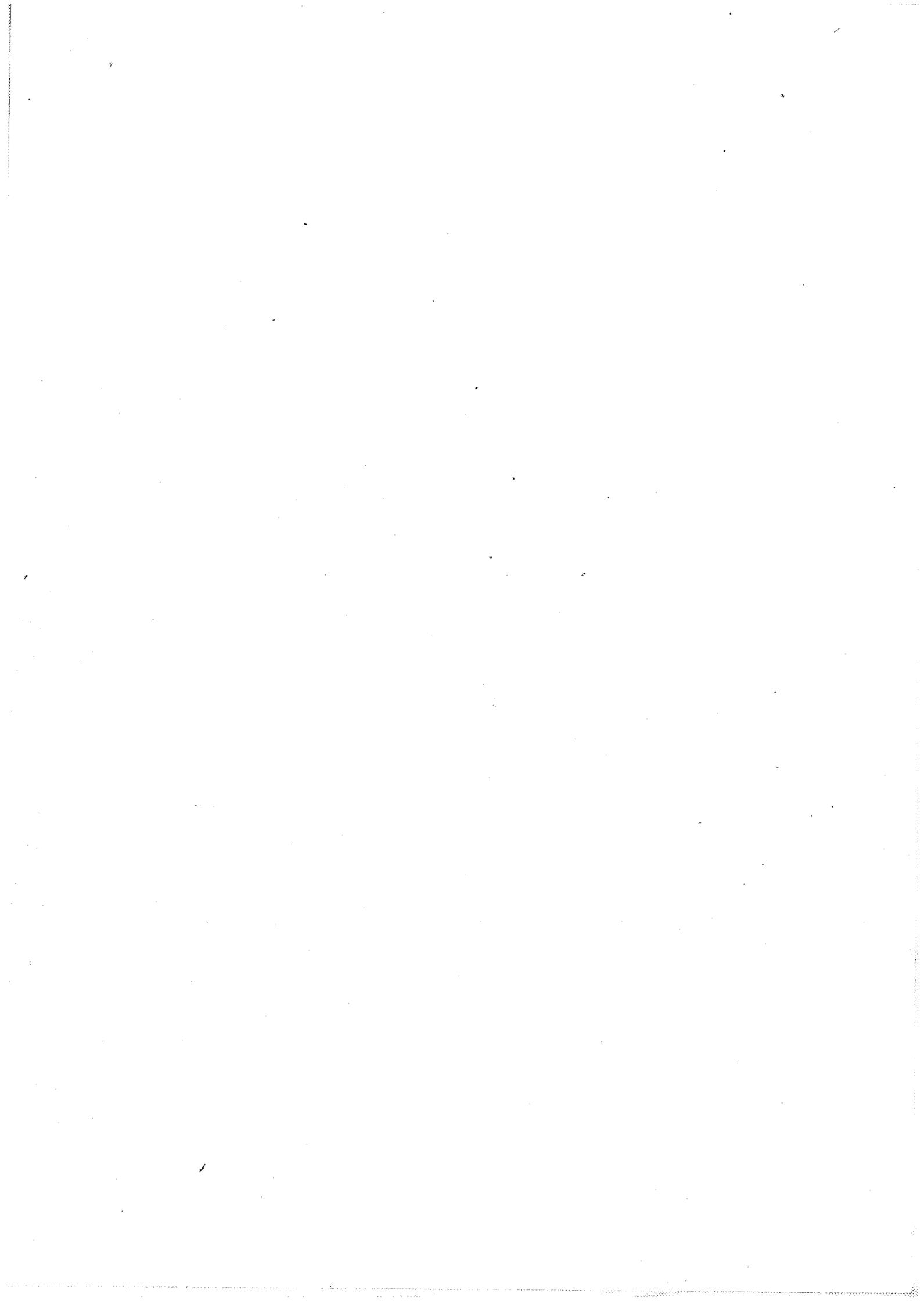
2) Le métamorphisme régional, dont on a précisé les paramètres a conservé les particularités chimiques de la série ; il a aussi respecté les évaporites (au moins l'anhydrite). L'inertie chimique des roches à l'égard des fluides métamorphiques contraste avec leur réactivité vis-à-vis des fluides hydrothermaux tardifs à l'origine des skarns. On n'a pas reconnu, à Niccioleta de métamorphisme de contact *sensu stricto* ; les auteurs précédents ont nommé ainsi le métamorphisme hydrothermal tardif.

Remerciements. Nous voulons remercier la société Solmine Spa, qui exploite Niccioleta, d'avoir autorisé cette étude, le C.R.P.G. de Nancy qui a effectué les analyses et la RCP 459 « Genèse et nature des faciès confinés », pour le soutien fourni. M. Bernard Moine nous a fait part de ses commentaires ; nous le remercions d'avoir contribué à la mise au point de cette note.

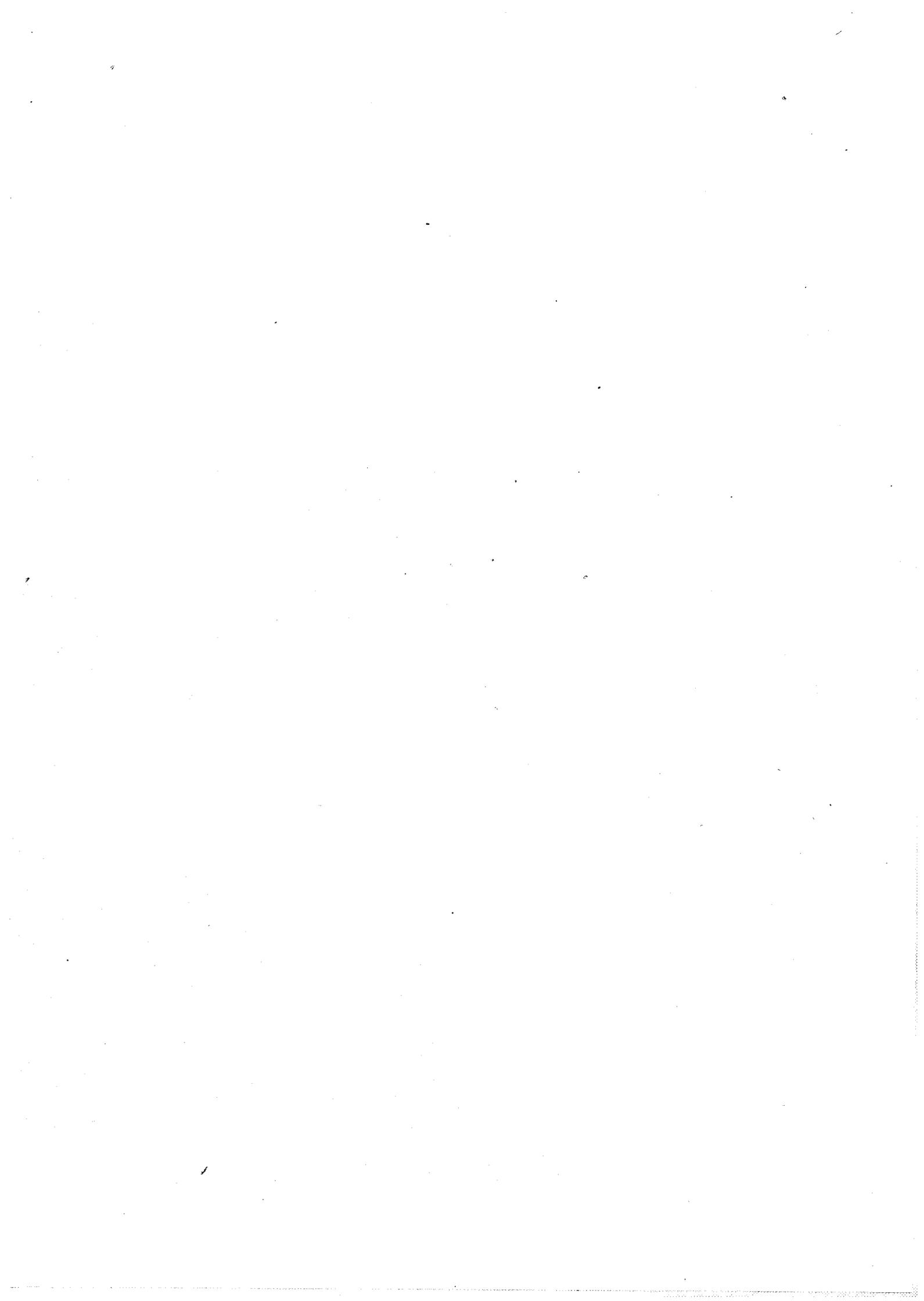
Références

- ARISI-ROTA F. et VIGHI L. (1971). — Le mineralizzazioni a pirite e a solfuri misti del la Toscana meridionale. *Rend. Soc. It. Mineral. Petrol.*, 27, p. 169-210, p. 357-422.
- BAGNOLI G., GIANELLI G., PUXEDDU M., RAU A., SQUARCI P. et TONGIORGI M. (1978). — The Tuscan Paleozoic : a critical review. « Report on the Tuscan Paleozoic basement », Sottoprogetto Energia Geotermica, Progetto Finalizzato Energetica. Internal Report, Pisa.
- BAGNOLI G., GIANELLI G., PUXEDDU M., RAU A., SQUARCI P. et TONGIORGI M. (1979). — A tentative of stratigraphic reconstruction of the Tuscan Paleozoic basement. *Mem. Soc. Geol. It.*, 20, p. 99-116.
- BÉTHUNE S. DE (1976). — Formation of metamorphic biotite by decarbonation. *Lithos*, 9, 4, p. 309-318.
- BROWN E. H. (1968). — The Si⁴⁺ content of natural phengites : a discussion. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 17, p. 78-81.
- BROWN E. H. (1975). — A petrogenetic grid for reactions producing biotite and other Al-Fe-Mg silicates in the greenschist-facies. *J. Petrol.*, 16, p. 258-271.
- COCOZZA T., GASPERI G., GELMINI R. et LAZZAROTO A. (1974). — Segnalazioni di nuovi affiorimenti paleozoici (Permo-Carbonifero ?) a Boccheggiano e tra Capalbio e i Monti Romani (Toscana meridionale, Lazio settentrionale). *Boll. Soc. Geol. It.*, 93, 1, p. 47-60.
- DEER W. A., HOWIE R. A. et ZUSSMAN M. A. (1962). — Rock Forming Minerals, vol. 3 : Sheet silicates. Ed. Longmans
- FOSTER M. D. (1962). — Interpretation of composition and a classification of the chlorites. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, 414A, 33S.
- FRANCESCHELLI M. (1980). — Lineamenti geologico-petrografici de le formazioni metamorfiche paleozoiche affioranti nell'area di Boccheggiano (Toscana Meridionale). *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.*, Mem. série A, 87.
- FREY M. (1969). — A mixed-layer paragonite-phengite of low grade metamorphic origin. *Contr. Mineral. Petrol.*, 24, 1, p. 63-65.
- GIANELLI G. et PUXEDDU M. (1978). — Some observations on the age and genesis of the sulfide deposits within the « Boccheggiano group » (Southern Tuscany). *Soc. Geol. It.*, 69° Congr. Perugia : Recenti sviluppi della Ricerca Finalizzata.
- GIANELLI G. et PUXEDDU M. (1979). — An attempt at classifying the Tuscan paleozoic : geochemical data. *Bull. Soc. Geol. It.*
- GOVINDARAJU K., MEVELLE G. et CHOUARD C. (1976). — Automated optical emission spectrochemical bulk analysis of silicates rocks with microwave plasma excitation. *Anal. Chem.*, USA, 48, 9, p. 1325-1331.
- GUIDOTTI C. W., CHENEY J. T. et CONATORE P. D. (1975). — Interrelationship between Mg/Fe ratio and octahedral Al content in biotite. *Amer. Miner.*, 60, p. 849-853.
- GUILLOT P. L. (1979). — Les micas dans les roches « para-dérivées » d'origine graywackeuse de la série métamorphique du Bas Limousin (Massif Central, France). *Bull. Minér.*, 102, p. 42-47.
- HALBANI M. (1976). — Il giacimenti a pirite di Niccioleta. Tesi, Univ. di Firenze, 88 p.

- HARDER H. (1970). — Boron content of sediments as a tool of facies analysis. *Sedim. Geol.*, 4, 2, p. 153-176.
- HEWITT D. A. et WONES D. R. (1975). — Physical properties of some Fe-Mg-Al trioctahedral biotites. *Amer. Miner.*, 60, p. 854-862.
- JAROUSSE J. (1978). — Contribution au problème de l'identification d'anciennes séries évaporitiques dans les ensembles métamorphiques. Approche principalement géochimique. Thèse, Univ. de Lyon, 232 p.
- JAROUSSE J., MOINE B. et SAUVAN P. (1981). — Étude pétrographique et géochimique des méta-sédiments évaporitiques du Trias pyrénéen. Comparaison avec le Trias du bassin d'Aquitaine. *Bull. Soc. géol. France*, (7), XXIII, 4, p. 377-386.
- KULKE H. (1976). — Die Salinare Trias des Atlas Systems (Nordwest Africa). Faziesverteilung, Tectonik, Morphologie, Petrographie, Mineralogie und Geochemie. Habil. Schr. Fak. für Geowiss, Univ. Bochum (unveröf.), 213 p.
- LA ROCHE H. DE (1978). — La chimie des roches d'après la structure de leur faciès minéral dans l'espace des variables chimiques : fonctions spécifiques et diagrammes qui s'en déduisent. Application aux roches ignées. *Chem. Geol.*, 21, p. 63-87.
- MOINE B., SAUVAN P. et JAROUSSE J. (1981). — Geochemistry of evaporite-bearing series : a tentative guide for the identification of meta-evaporites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, p. 401-412.
- PUXEDDU M., GIANELLI G., DÉCHOMETS R., MOINE B. et SAUPE F. (1983). — Geochemistry and stratigraphic correlations. (Application to the investigation of geothermal and mineral resources of Tuscany, Italy.) (En préparation).
- RICE J.-M. (1977). — Contact metamorphism of impure dolomitic limestone in the Boulder aureole, Montana. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 59, p. 237-259.
- ROBERT J.-L. (1976). — Titanium solubility in the synthetic phlogopite solid solutions. *Chem. Geol.*, 17, p. 213-227.
- SKIPPEN G. (1974). — An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble. *Amer. J. Sc.*, 274, p. 487-509.
- SLAUGHTER J., KERRICK D. M. et WALL W. J. (1975). — Experimental and thermodynamic study of equilibria, system CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂. *Amer. J. Sc.*, 275, p. 143-162.
- TANELLI G. et LATTANZI P. (1981). — Pyritic ores of southern Tuscany, Italy. ICAM, Johannesburg (à paraître).
- TRAUTH N. (1977). — Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. *Sc. Géol.*, Strasbourg, Mém. n° 49, 183 p.
- VELDE B. (1968). — The Si⁴⁺ content of natural phengites : a reply. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 17, p. 82-84.
- VELDE B. (1972). — Celadonite micas : solid solutions and stability. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 37, p. 235-247.
- WINKLER H. G. F. (1979). — Petrogenesis of metamorphic rocks. Springer Verlag, Fifth edit., 348 p.
- ZUSSMAN J. (1979). — The crystal chemistry of the micas. *Bull. Mineral.*, 102, p. 5-13.



PUBLICATION B



**GEOCHEMISTRY AND STRATIGRAPHIC CORRELATIONS —
APPLICATION TO THE INVESTIGATION OF GEOTHERMAL AND
MINERAL RESOURCES OF TUSCANY, ITALY***

(Contribution to the Knowledge of the Ore Deposits of Tuscany, II)

MARIANO PUXEDDU¹, FRANCIS SAUPÉ², ROLAND DÉCHOMETS³, GIOVANNI
GIANELLI¹ and BERNARD MOINE⁴

¹ *Istituto Internazionale per la Ricerca Geotermiche, 56100 Pisa (Italy)*

² *Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 54501 Vandoeuvre Cédex
(France)*

³ *École Nationale Supérieure des Mines de Saint Étienne, 42023 Saint Étienne Cédex
(France)*

⁴ *Laboratoire de Minéralogie, Université de Toulouse, 31400 Toulouse (France)*

(Received December 3, 1982; revised and accepted June 10, 1983)

ABSTRACT

Puxeddu, M., Saupé, F., Déchomets, R., Gianelli, G. and Moine, B., 1984. Geochemistry and stratigraphic correlations — Application to the investigation of geothermal and mineral resources of Tuscany, Italy (Contribution to the knowledge of the ore deposits of Tuscany, II). *Chem. Geol.*, 43: 77–113.

Major-element geochemistry (364 analyses) is used to obtain quantitative information on the initial mineralogical composition and the depositional environment of Paleozoic, more or less metamorphic, rocks from Tuscany and Elba. Furthermore, this method can be used to improve stratigraphic correlations by comparing the chemical compositions of the metamorphic rocks and their possible non-metamorphic counterparts of known stratigraphic position. The stratigraphic units were divided into two sets. The first includes the units of known stratigraphic or tectonic position, taken as reference groups: Permian Red Porphyries, Carboniferous rocks, Buti Group l.s., Porphyritic Schists, Porphyroids, Lower Phyllites and metabasites from the Apuan Alps and Elba. The second set comprises the units of uncertain position: metapelites and metapsammites from outcrops, mines and boreholes from the Boccheggiano–Niccioleta area, Calamita Schists and metabasites associated with these two units, Micaschists, Gneisses and associated amphibolites.

The main results are:

- (1) The Porphyroids and Porphyritic Schists differ strongly from the Permian Red Porphyries, thus confirming that they belong to two different volcanic episodes.
- (2) All the reference units consist of shales, sandstones s.s. or graywackes, differing by their degree of maturity (increasing from the Lower Phyllites to the Buti Group and to the Carboniferous formations).
- (3) The Carboniferous rocks, the Buti Group and the Lower Phyllites have distinct chemical compositions.

*This investigation was supported by the C.N.R. (Italy) through a "Bilateral Project" and by the C.N.R.S. (France) through the A.T.P. "Formation et distribution des gisements" (Contrat D2842 — "Géochimie du Verrucano supérieur et du Calcare cavernoso. Application à la province métallogénique toscane occidentale").

(4) The Boccheggiano Formation l.s. and the Calamita Schists are similar and include rocks chemically equivalent to the Lower Phyllites, the Buti Group and the Carboniferous formations.

(5) The Micaschists and Gneisses derive from shales and graywackes respectively, and chemically recall the Lower Phyllites.

(6) The metabasites from the Apuan Alps and from Niccioleta are "within-plate basalts", whereas the amphibolites interlayered within the Micaschists and Gneisses seem "ocean-floor basalts".

1. INTRODUCTION

1.1. *Aim and scope*

Since the beginning of this century, the production of geothermal energy at Larderello has been inducing a slow decrease of the average pressure in the presently worked reservoirs. The latter are located at a depth of a few hundreds of metres. Wells were drilled to a depth of up to 4 km to search for deeper productive horizons. Thrusts, well known in the cover, are also present in the basement (Gianelli et al., 1978, 1981). Furthermore, the rocks situated at a few kilometres depth below Larderello underwent contact and hydrothermal metamorphism (Marinelli, 1969; Cavarretta et al., 1980, 1982; Puxeddu, 1981), both due to a recent cooling intrusion. Comparison of these metamorphic formations with their outcropping and less metamorphic counterparts can be validly done only on the basis of their chemical compositions (Gianelli and Puxeddu, 1979). The same holds true for the geothermal field of Mount Amiata (Fig. 1) where the rocks found at depth are metamorphosed to a lesser degree.

The iron deposits of Elba and of Tuscany were recently interpreted as belonging to a horizon of syngenetic strata-bound bodies located immediately underneath the Calcare Cavernoso. The deposits of Elba, together with their host-rocks, were said to have undergone a low-grade metamorphism (e.g., Valle Giove) or a high-grade metamorphism (e.g., Ginevro). The metamorphic grade was supposed to depend upon the distance from the hypothetical extension of the intrusion of the Porto Azzurro quartz-monzonite under the Calamita Peninsula (Bodechtel, 1965; Arnold, 1976). Comparison of the chemical composition of the host-rock of Ginevro (Calamita Schists = Scisti di Calamita) and of the host-rock of Valle Giove (= Verrucano) demonstrated the dissimilarity of these two formations (Deschamps et al., 1979, 1983; Deschamps, 1980). Meanwhile, a Middle Paleozoic age was proposed for the Calamita Schists (Bagnoli et al., 1978, 1979) and indirectly corroborated by geochronological data (Saupé et al., 1982). Thus, the host-rocks of the Fe deposit of Ginevro are probably Middle Paleozoic. The host-rocks of the Fe deposit of Niccioleta (Déchomets, 1983) are schists and evaporites, locally transformed into skarns, also considered Paleozoic without fossil evidence.

A more detailed knowledge of the stratigraphy of the Tuscan Paleozoic will, therefore, contribute to the search for geothermal and mineral resources.

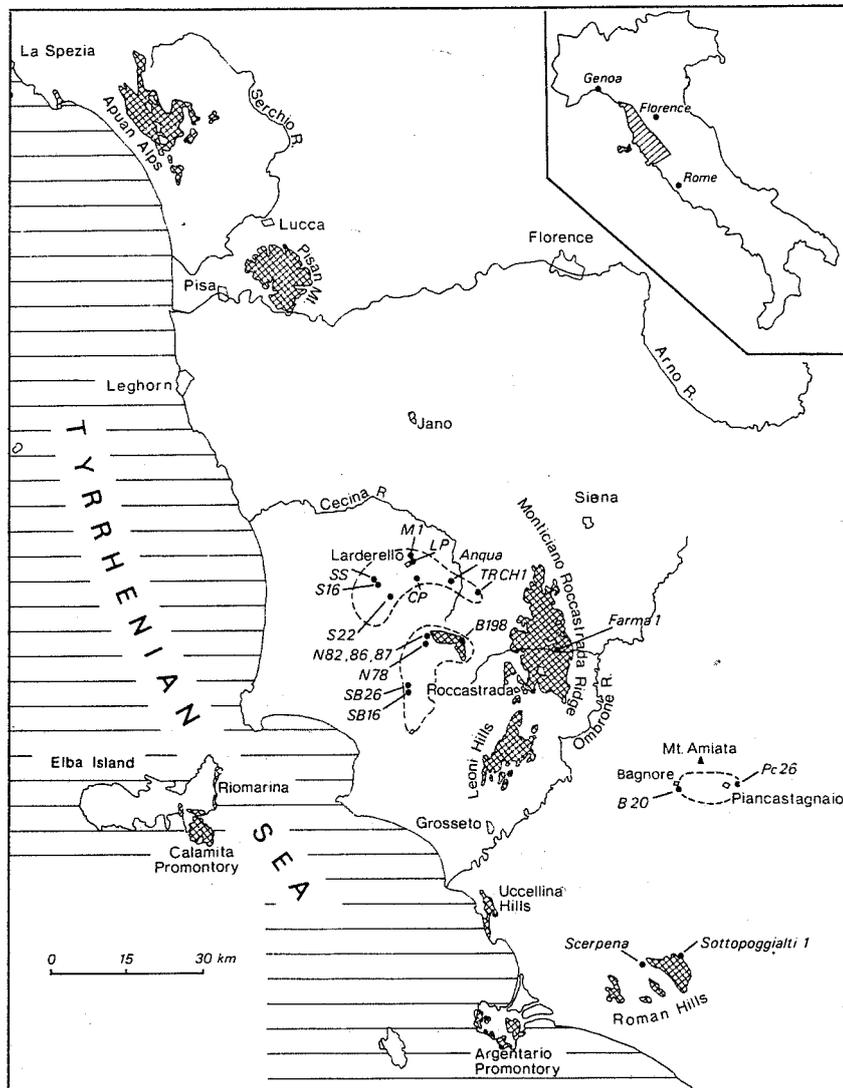


Fig. 1. Position of the analyzed samples and of the quoted localities (dots: geothermal wells (ENEL), exploration drillholes (Solmine) and geothermal drillhole (Farma 1, C.N.R.); dashed contours: geothermal and mining areas).

1.2. Geotectonic setting

The Northern Apennines consist of the Umbrian and Tuscan zones lying between the Abruzzi Platform and the Ligurian zone. The subdivision into three zones is mainly based on the Cenozoic flysch formations overlying the different stratigraphic sequences, and not on the Paleozoic formations dealt with below.

The autochthonous, *Umbrian* zone outcrops east of our study region and will not be considered here. The *Tuscan* zone consists of three epimetamorphic tectonic units:

(1) The *Apuan metamorphic sequence* (Carmignani et al., 1978b) present in the Apuan Alps and perhaps in the Island of Elba and in the wells of southern Tuscany.

(2) The *Massa Unit*, west of the first unit, known in the Apuan Alps, in the Pisan Mounts and in southern Tuscany.

(3) The *Tuscan External Unit*, coming from an area east of the Apuan Alps (Boccaletti et al., 1980). The Mesozoic cover of this unit split off from its basement and provided the origin of the Tuscan nappe, which overrode the other units (Reutter et al., 1980).

The *Ligurian* formations are thrust over all the other formations (for more details see Abbate et al., 1970; Decandia et al., 1980; Elter, 1980).

This work deals exclusively with Paleozoic and/or metamorphic formations of the Apuan Unit, Massa Unit, basement of Larderello and Mount Amiata, as well as a few Paleozoic outcrops of uncertain tectonic position (Fig. 1). All these units have a great structural complexity (see, for example, Gianelli et al., 1978, 1981; Deschamps, 1980; Deschamps et al., 1983).

1.3. Stratigraphic setting

The discussion is based on the stratigraphic synopsis elaborated by Bagnoli et al. (1979) and Tongiorgi and Bagnoli (1981), condensed and modified in Table I. Fig. 2 is a correlation diagram which takes into account the improvements derived from the present study.

1.4. Interpretation of chemical diagrams

The chemical composition of predominantly detrital sedimentary rocks provides quantitative information on their mineralogical composition and on their environment of deposition. After metamorphism, chemical data are often the only clues to their origin. Thus, these data are essential to any tentative sedimentological reconstruction and to a correlation between non-metamorphic and metamorphic sequences (see, e.g., Neugebauer and Kleinschmidt, 1971; Lambert et al., 1981). The compositions are assumed a priori to have undergone only slight changes during metamorphism. This assumption is valid in most cases, but the possibility of metasomatic reactions should be kept in mind for particular conditions (alternating sequences of carbonate rocks with shales and/or sandstones, hydrothermal metamorphism, etc.). The conditions of formation of a sedimentary rock can be derived from its chemical composition (major elements) only through the mineralogical composition that it represents. The processing of the data should therefore be aimed at establishing the connection between the chemical and mineralogical compositions (de La Roche, 1978). Four complementary diagrams were chosen to plot the data in this paper.

TABLE I

Pre-Mesozoic stratigraphic sequence of Tuscany

Position with respect to orogenic events Associated magmatisms	Stratigraphic groups and units
SUPERGROUP 1 <i>Tuscan Permo-Carboniferous</i>	Group 1 Asciano Castelnuovo Red Sandstones Red Porphyries Jano Porphyric Schists Asciano Breccias and Conglomerates
Post-Saalian or Saalian Rhyolites	
Post-Asturian none	Group 2 San Lorenzo San Lorenzo Schists Jano Shales and Sandstones Le Cetine Shales and Conglomerates Rio Marina Formation Spirifer-bearing Schists Argentario Sandstone
Pre-Asturian Post-Sudetian none	Group 3 Farma Farma Formation Carpineta Formation
SUPERGROUP 2 <i>Tuscan Crystalline Basement</i>	Group 1 Buti l.s. Risanguigno Formation Upper Phyllites Orthoceras Dolostone (= "Dolomie scistose a Orthoceras") Graptolite Schists (= "Scisti grafitici a graptoliti") Porphyroids and Porphyritic Schists Buti Group s.s. (Buti phyllites)
Pre-Sudetian Rhyolites	
Pre-Sudetian WIP basalts	Group 2 Filladi Inferiori Lower Phyllites Valle del Giardino Metabasites
Pre-Sudetian WIP basalts	Group 3 Incertae sedis Boccheggiano Formation
Metamorphism of undetermined age OFB tholeiitic basalts	Group 4 Micaschists Micaschists Gneisses (sequence undetermined)

For explanation see the Appendix.

The diagram (Al/3—K) vs. (Al/3—Na) (de La Roche, 1978; Figs. 3, 6 and 10) integrates all the chemical constituents (since the variables are expressed as quantities, not as ratios) but emphasizes the behavior of Al and the alkalis. It clearly distinguishes a sedimentary and an igneous domain and thus permits us, at a glance, to control the *maturity* of a sedimentary rock.

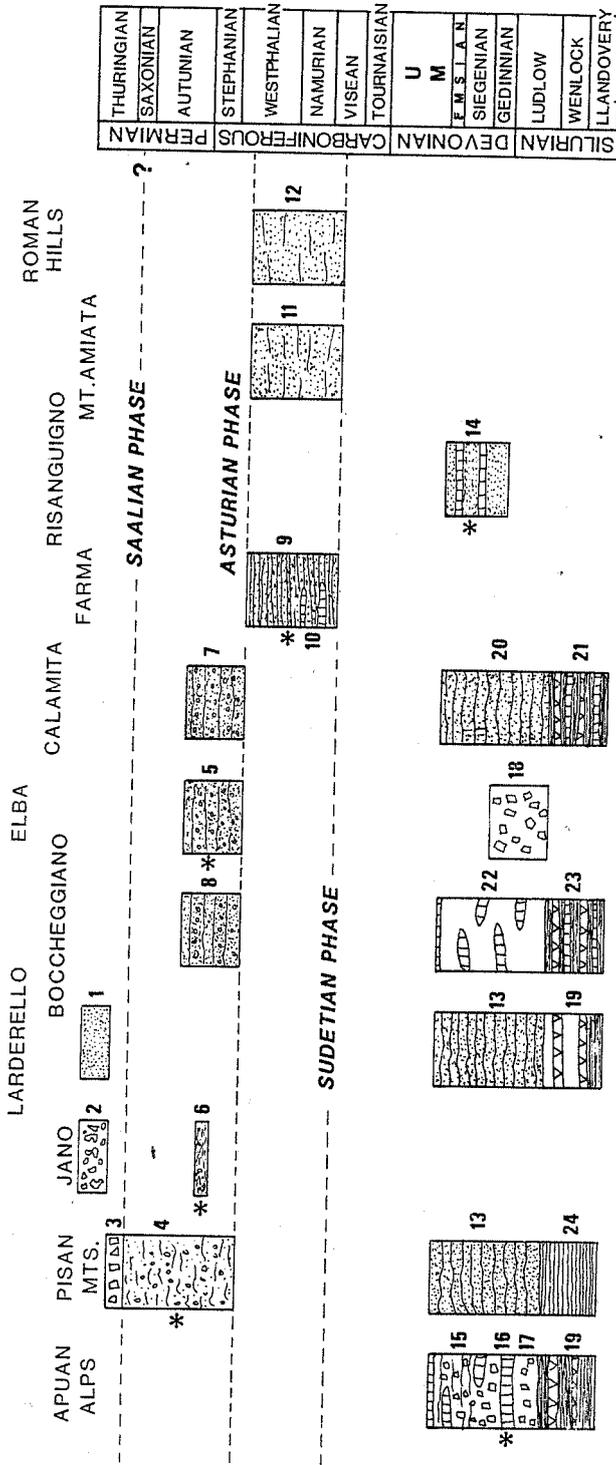


Fig. 2. Correlation diagram for the Pre-Mesozoic units of Tuscany:

1 = Castelnuovo Red Sandstone; 2 = Jano Porphyric Schist; 3 = Asciano Formation; 4 = San Lorenzo Schist; 5 = Rio Marina Formation; 6 = Jano Shale and Sandstone; 7 = Calamita Schist p.p.; 8 = Boccheggiano Formation l.s., outcrops of Boccheggiano and Serrabottini; 9 = Farma Formation; 10 = Carpineta Formation; 11 = Carboniferous of the Mount Amiata boreholes; 12 = Carboniferous of the metamorphic outcrops of the Roman Hills; 13 = Buti Phyllite (Pisan Mount and Larderello boreholes); 14 = Risanguigno Formation; 15 = Upper Phyllite; 16 = Orthoceras Dolostone and Graptolite-bearing Black Schist; 17 = Porphyroid and Porphyritic Schist, Na₂O-rich; 18 = Porphyroid and Porphyritic Schist, K₂O-rich; 19 = Lower Phyllite and Valle del Giardino Metabasite; 20 and 21 = Calamita Schist p.p., possibly forming a thermometamorphic sequence comparable to that of Boccheggiano; 22 = Boccheggiano Formation l.s., upper part of the drillings; 23 = Boccheggiano Formation l.s., lower part of the drillings and mine of Niccioleta; 24 = Lower Phyllite, outcrop of San Pantaleone; 25 = Micaschist, Gneiss and Amphibolite. Asterisks indicate presence of fossils.

Recognition of the *mineralogical composition* corresponding to the chemical composition requires several diagrams. It is thus possible to ascertain the nature and abundance of the principal mineral groups present in the sample: quartz, feldspars, sheet-silicates and carbonates (Moine, 1971; Moine et al., 1974).

The diagram $[\text{Si}/3 - (\text{Na} + \text{K})]$ vs. $[\text{Al} - (\text{Na} + \text{K})]$ (Figs. 4, 7 and 11) is designed to estimate the relative proportions of quartz, feldspars and sheet-silicates. The major petrographic subdivisions of sedimentary rocks (Pettijohn et al., 1973) occupy distinct fields in the diagram: quartzites, sandstones s.s., arkoses, graywackes and shales.

The diagram (Na/Al) vs. (K/Al) (Figs. 5, 8 and 12) ignores the role of quartz and carbonates and reveals the nature and abundance of the feldspars, compared to the sheet-silicates.

In the diagram $[\text{K}/(\text{Al} - \text{Na})]$ vs. $[(\text{Fe} + \text{Mg})/(\text{Al} - \text{Na})]$ (Figs. 9 and 13) albite (but not K-feldspar), quartz and carbonates are eliminated. The representative points of the major sheet-silicate groups (kaolinites, montmorillonites, illites and chlorites) are clearly separate.

The trace elements of the rocks under consideration are mainly concentrated in the fine-grained fractions and occasionally in the feldspars. To avoid a "dilution" effect by quartz, introducing meaningless variations of the trace-element contents, the latter were recalculated to a constant quantity of Al_2O_3 , arbitrarily fixed at 18 g. Using these data, a discrimination was attempted within the following pairs of units:

- (1) Carboniferous units vs. the Buti Group s.s. and the Upper Phyllites.
- (2) Gneisses and Micaschists vs. Calamita Schists.

Snedecor's *F*-test was applied, successively checking the hypotheses of equality of variances and of means. No important indications were derived from this work.

Metamorphites, derived from basic igneous rocks, are also reported in the various diagrams, but can only reasonably be interpreted with the diagrams of Figs. 3 and 10. The Ti vs. Y/Nb and the Ti/100—Zr—Y·3 diagrams were also used (Floyd and Winchester, 1975) (Figs. 14 and 15).

1.5. Geographic origin of the analyzed samples

The 364 analyses were divided into two sets. The first set includes the units of known stratigraphic and/or tectonic position:

- (1) Permian Red Porphyries;
- (2) Carboniferous rocks of the San Lorenzo and Farma Groups, also including samples from Rio Marina (Elba), the Roman Hills and Jano;
- (3) Buti Quartzites and Phyllites ("Quarziti e Filladi di Buti" — Pisan

TABLE II

Selected representative analyses from the reference groups (major elements in %, traces in ppm)

	PTNA 305	PTPI 031	PTNA 260	PTPI 117	PTPI 002	PTPI 124	PTPI 006	PTPI 119	PTPI 921	PTPI 112	PTNA 208	PTPI 108
SiO ₂	65.32	86.15	49.46	68.72	56.70	75.39	71.96	64.67	59.49	69.23	71.67	69.53
Al ₂ O ₃	17.98	08.64	27.41	14.29	17.58	10.34	11.52	15.78	19.23	13.90	14.62	14.71
Fe ₂ O ₃ ^t	7.10	0.18	7.47	8.08	7.23	2.22	4.12	6.61	6.87	3.58	2.82	3.89
MnO	0.02	0.03	0.09	0.02	0.12	0.10	0.05	0.02	0.04	0.05	0.08	0.06
MgO	0.84	0.05	1.45	1.11	2.48	0.78	1.80	2.36	3.23	0.81	0.58	1.20
CaO	—	—	—	—	—	1.96	1.01	—	0.53	1.19	—	0.08
Na ₂ O	1.57	0.50	0.68	0.54	0.58	0.71	3.09	2.32	2.06	3.10	1.15	0.43
K ₂ O	2.99	1.32	5.59	3.38	4.67	2.15	1.87	2.64	3.71	3.42	7.58	4.41
TiO ₂	1.14	0.52	1.04	0.73	0.93	0.54	0.60	0.79	0.71	0.48	0.25	0.51
P ₂ O ₅	—	—	—	0.15	0.08	0.08	0.14	0.14	0.17	0.24	—	0.22
L.O.I.	3.50	1.61	7.29	3.06	8.21	4.83	2.80	3.81	3.95	2.96	1.37	4.14
Total	100.46	99.50	100.48	100.08	98.58	99.10	98.96	99.14	100.00	98.96	100.12	99.23
Ba	748	278	1,070	892	807	303	314	565	—	545	1,209	505
Cr	106	37	176	71	95	43	58	79	—	<10	20	35
Cu	11	<10	34	<10	35	30	<10	<10	—	<10	<10	<10
Ni	52	37	39	52	52	45	40	69	—	31	<10	31
Sr	130	46	229	77	78	79	106	51	—	23	99	65
V	162	51	210	151	134	78	72	106	—	13	52	77
Rb	112	60	—	135	194	86	56	85	—	95	298	181
Zn	—	<10	—	54	105	24	89	134	—	37	—	51

The last two letters indicate the origin of the analysis: DE = École des Mines, Saint-Étienne; NA = C.R.P.G., Nancy (analysis by K. Govindaraju); analytical method: Govindaraju et al. (1976); PI = Istituto di Mineralogia, Pisa.
L.O.I. = loss on ignition. For further explanation see the Appendix.

Mounts), Upper Phyllites ("Quarziti e Filladi Superiori" — Apuan Alps) and the Risanguigno Formation;

(4) Porphyritic schists ("Scisti porfirici" — Apuan Alps) and Ortano Schists ("Scisti di Ortano" — Elba);

(5) Porphyroids ("Porfiroidi" — Apuan Alps);

(6) Lower Phyllites ("Quarziti e Filladi Inferiori" — Apuan Alps) and rocks from the San Pantaleone outcrop (Pisan Mounts);

(7) metabasites from Boccheggiano, Elba and the Giardino Valley.

In the diagrams, the fields corresponding to these different units are used as references where the fields of the units of uncertain position are matched.

The second set includes the following units of unknown stratigraphic or structural position:

(8) metapelites and metapsammities of the outcrops near Boccheggiano and Serrabottini;

(9) similar rocks found in mines or boreholes of the Boccheggiano—Niccioleta area;

(10) metabasites associated with units (9) and (14);

(11) micaschists;

(12) gneisses;

(13) amphibolites associated with units (11) and (12);

(14) Calamita Schists ("Scisti di Calamita" — Elba) and rocks from the small outcrops near Barabarca and Praticciolo (both on Elba).

Some selected analyses are reported in Tables II and III and amplified in the Appendix.

All the analyses dealt with here are computer-stored and can be obtained on request from one of the authors (F. Saupé).

2. ANALYTICAL RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Reference groups

An almost total absence of arkoses (if considered as binary quartz—feldspar mixtures) is conspicuous in the reference groups reported in Figs. 3 and 4. Except in a few quartzites, the sheet-silicates are always abundant and the rocks are shales, sandstones s.s. (quartz and clay minerals only) and graywackes (rocks with $\geq 15\%$ clay minerals; Pettijohn et al., 1973).

The major distinctive feature, for sediments and metasediments, is the feldspar/(quartz + clay minerals) ratio. Its importance is apparent in Fig. 4 where three parallel bands can be distinguished, corresponding to (1) the Carboniferous; (2) the Buti Group (without the Porphyroids); and (3) the Lower Phyllites.

2.1.1. Permian Red Porphyries. The Permian Red Porphyries are pumiceous rhyolites made up of a strongly oxidized microcrystalline groundmass with quartz phenocrysts and lithic fragments. The silica content is very high

TABLE III

Selected representative analyses from the groups of uncertain or disputed position (major elements in %, traces in ppm)

	PTDE 052	PTDE 074	PTDE 079	PTDE 082	PTDE 060	PTPI 085	PTDE 044	PTDE 054	PTPI 127	PTPI 105	PTPI 098
SiO ₂	76.30	50.23	66.60	67.21	66.70	68.83	68.12	67.92	66.36	60.62	67.94
Al ₂ O ₃ ^t	10.32	26.92	14.39	14.26	12.93	13.22	14.07	15.71	16.40	17.58	15.07
Fe ₂ O ₃ ^t	4.53	7.48	5.43	5.10	3.87	4.54	3.04	5.00	5.58	7.98	5.03
MnO	0.04	0.04	0.07	0.06	0.05	0.04	0.04	0.03	0.08	0.07	0.05
MgO	1.48	2.50	1.48	2.68	2.20	2.90	1.78	1.44	1.76	2.55	1.71
CaO	0.39	—	1.17	0.69	2.52	0.76	2.25	0.42	1.17	0.39	2.04
Na ₂ O	0.80	1.02	3.62	0.90	1.48	3.99	1.75	0.20	2.54	1.32	2.39
K ₂ O	2.50	5.78	3.19	3.71	5.14	1.57	4.42	3.30	2.64	3.29	2.80
TiO ₂	0.52	0.96	0.83	0.80	0.75	0.72	0.65	0.85	0.92	1.48	0.76
P ₂ O ₅	—	0.11	—	—	0.19	0.12	0.21	—	0.23	0.16	0.05
L.O.I.	3.21	4.49	2.93	3.75	2.81	2.54	3.61	4.69	2.00	3.84	1.11
Total	100.09	99.53	99.71	99.16	98.64	99.23	99.94	99.56	99.68	99.28	98.95
Ba	212	847	—	—	2,210	241	857	3,230	507	778	420
Cr	2,000	134	210	155	88	72	71	1,900	75	156	83
Cu	—	<10	—	—	<10	15	9	—	131	22	<10
Ni	10	22	75	75	43	57	28	39	51	48	45
Sr	46	120	66	92	480	112	212	80	221	290	175
V	—	161	—	—	119	105	95	—	108	332	105
Rb	5	275	108	145	223	52	208	132	16	153	110
Zn	—	—	83	58	—	37	47	—	<10	108	53

The last two letters indicate the origin of the analysis: DE = École des Mines, Saint-Étienne; NA = C.R.P.G., Nancy (K. Govindaraju); PI = Istituto di Mineralogia, Pisa.
L.O.I. = loss on ignition. For further explanation see the Appendix.

and the alkali content very low (Figs. 3–5). Their field never overlaps that of the Porphyroids (for a long time considered Permian) or that of the Porphyritic Schists.

2.1.2. Lower Permian—Carboniferous Groups. The different units assigned to the *Lower Permian—Carboniferous* (San Lorenzo Group, Farma Group, Rio Marina Formation) have similar mineralogical and petrographic compositions. The metasandstones of the San Lorenzo Group have a blastopsammitic texture and contain quartz clasts, lithic fragments, muscovite, subordinate chlorite and some plagioclase recrystallized into a quartz-sericite association; accessory minerals are tourmaline, zircon, apatite, as well as graphite, leucoxene and sulfides. The Farma metasandstones, compared to the San Lorenzo sandstone, contain more calcite, chlorite and K-feldspar, with chloritoid sometimes present. The phyllites of both groups cannot be distinguished. The Lower Permian—Carboniferous rocks of Tuscany underwent a low-grade metamorphism (Azzaro et al., 1975; Deschamps, 1980).

The chemical composition of the San Lorenzo and Farma Groups is fairly homogeneous. The rocks are shales and sandstones s.s., almost devoid of feldspars (Figs. 3 and 4). Illite was the dominating original clay mineral. Kaolinite and/or smectites were far from negligible (Fig. 5), and permitted

PTPI 099	PTNA 251	PTNA 245	PTNA 239	PTNA 234	PTNA 229	PTPI 905	PTPI 906	PTPI 916	PTNA 218	PTPI 917
67.47	83.51	62.77	59.42	72.32	81.63	43.57	44.43	46.81	45.93	47.15
15.14	7.67	17.51	23.77	14.01	9.63	16.07	16.36	14.56	14.18	15.38
5.61	4.04	6.21	3.13	3.40	1.61	10.37	10.80	12.83	12.31	14.19
0.08	0.02	0.05	0.03	0.01	—	0.17	0.16	0.15	0.21	0.22
2.11	0.32	2.40	0.90	0.75	0.62	7.77	6.65	5.74	5.58	6.35
3.19	—	0.07	0.92	0.47	0.20	7.39	7.06	5.88	9.18	9.23
1.73	0.14	0.48	4.19	4.45	2.33	1.78	3.41	2.10	1.06	2.42
1.69	1.30	4.57	2.84	2.30	2.08	1.11	0.44	0.95	2.73	0.94
0.85	0.31	0.85	1.58	0.48	0.67	1.17	1.37	2.28	2.25	1.40
0.18	—	0.15	0.29	—	—	0.21	0.23	0.28	0.54	0.11
1.64	1.75	3.36	2.35	1.02	1.20	10.37	9.09	8.42	5.07	2.60
99.69	99.06	98.42	99.42	99.21	99.97	99.98	100.00	100.00	99.04	99.99
243	303	574	817	1,073	396	—	—	—	578	—
93	43	94	67	32	49	—	—	—	240	—
13	26	133	148	<10	<10	—	—	—	156	—
67	46	53	34	14	45	—	—	—	99	—
190	65	76	192	105	98	—	—	—	191	—
122	104	124	125	90	81	—	—	—	213	—
74	48	219	81	109	104	—	—	—	152	—
90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

the formation of the pyrophyllite described on Elba (Deschamps, 1980). Some rocks have higher chlorite content, as can be seen in the diagram of Fig. 9. All these rocks are very mature, with the exception of a few rocks of the Farma Group. These exceptions have a noteworthy detrital albite content, with a Na/Al ratio approaching that of graywackes (Fig. 5). This reflects a difference in the depositional environment: it is frankly marine and flysch-like for the Farma Group, and continental to marine-deltaic for the San Lorenzo Group (Bagnoli et al., 1979).

The degree of the Si/Al substitution in the phengites and the existence of pyrophyllite in the Carboniferous Rio Marina Formation indicate the following P - T conditions for the Alpine metamorphism: $T = 345$ – 450°C and $P = 2$ kbar (Deschamps, 1980; Deschamps et al., 1983).

2.1.3. Buti Group l.s. The *Buti Phyllites* (= Buti Group s.s.) and the *Upper Phyllites* consist of finely alternating quartzites and phyllites, with interbedded Fe-rich carbonates or hematite levels and minor metagraywackes. The *Risanguigno Formation* (Puxeddu et al., 1979), included in the Buti Group l.s., is made up of alternating quartzites, phyllites, dolostones and jaspers. All the rocks of the Buti Group l.s. underwent a low-grade metamorphism, generally in the chlorite zone. The rare occurrence of biotite

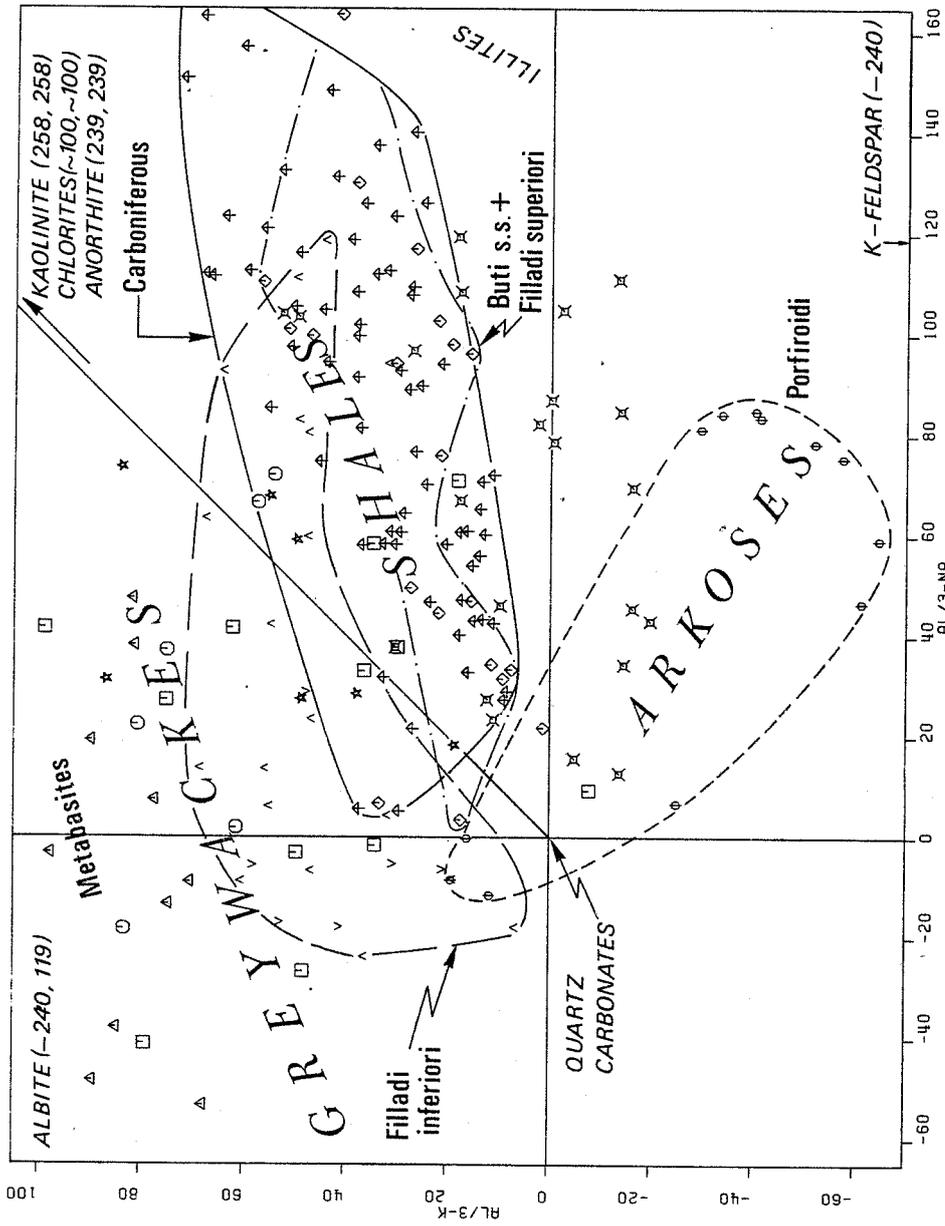


Fig. 3. (Al/3-K) vs. (Al/3-Na) diagram for the reference groups (same legend as Fig. 4).

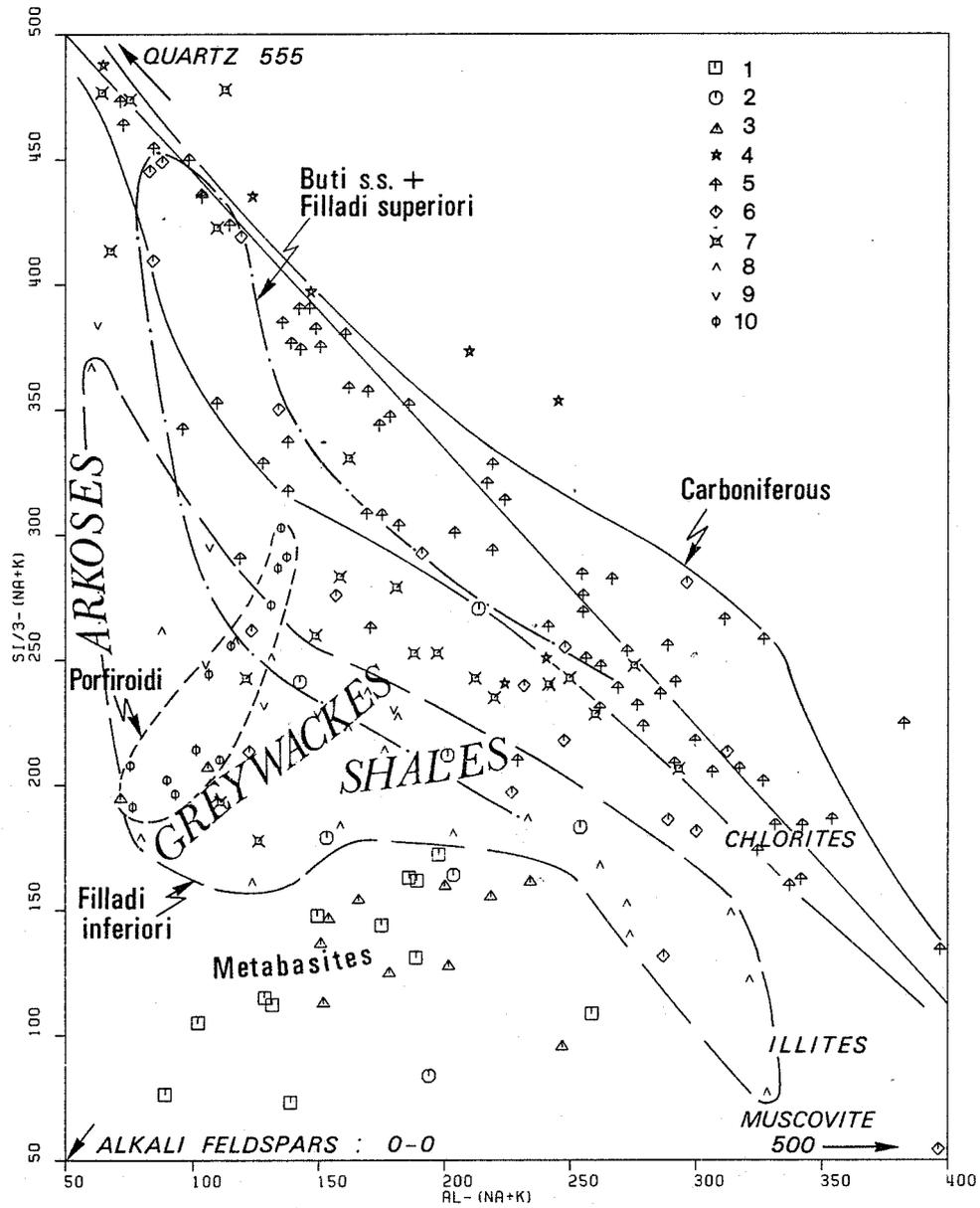


Fig. 4. $[\text{Si}/3 - (\text{Na} + \text{K})]$ vs. $[\text{Al} - (\text{Na} + \text{K})]$ diagram for the reference groups (1 = Metabasites (Elba and Niccioleta); 2 = Metabasites (amphibolites associated with Gneisses and Micaschists); 3 = Metabasites (Apuan Alps/Valle del Giardino); 4 = Red Porphyries; 5 = Carboniferous; 6 = Buti Phyllites, Upper Phyllites and Risanguigno Formation; 7 = Porphyritic Schists and Ortano Schists; 8 = Lower Phyllites; 9 = Lower Phyllites, var. S. Pantaleone; 10 = Porphyroids).

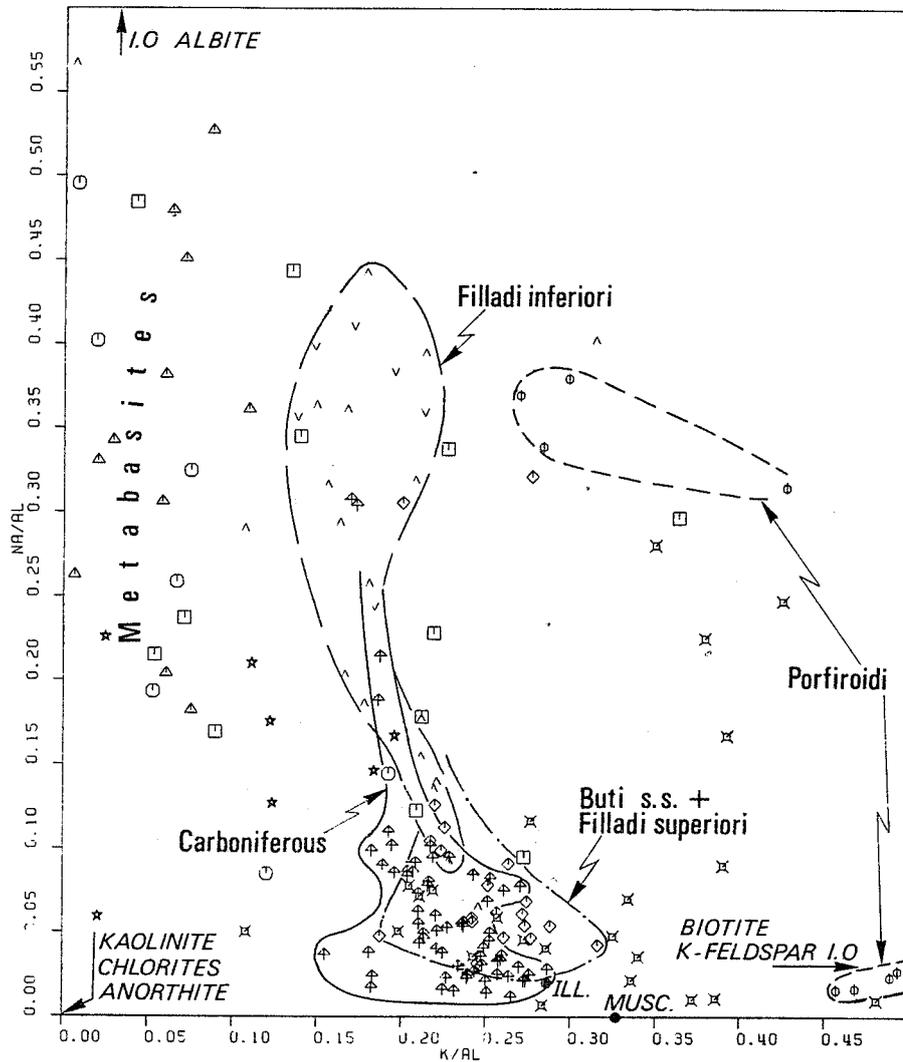


Fig. 5. (Na/Al) vs. (K/Al) diagrams for the reference groups (same legend as Fig. 4).

indicates that the biotite isograde was locally attained. All these rocks have chemical compositions of shales and sandstones (Fig. 4). Despite a markedly higher alkali content than the Permo-Carboniferous rocks, the rocks of the Buti Group l.s. are the metamorphic equivalents of extremely mature sediments, with a minor albite content. Illite was the dominating clay mineral (Fig. 5), with subordinate chlorite.

The *Porphyroids* are metavolcanites of acidic to intermediate composition, with abundant microcline and/or albite porphyroclasts, dispersed in a matrix of quartz and muscovite, with subordinate chlorite. Two subsets of *Porphyroids* can be distinguished in Figs. 3 and 5: (1) sodic-potassic

rhyolites, mainly from the Apuan Alps; and (2) potassic rhyolites, mainly from Ortano (Elba Island).

The *Porphyritic Schists*, and the similar *Ortano Schists* are granolepidoblastic—blastoporphyratic rocks principally made up of quartz and muscovite. Subordinate minerals include albite, microcline, chlorite, chloritoid, biotite or stilpnomelane; Fe-rich carbonates or Fe-oxides are sometimes abundant; hematite layers or oolites may also be present; accessories are tourmaline, leucoxene, apatite and zircon. Levels of black phyllites often contain graphite and sulfides. Microcline porphyroclasts can be abundant in some samples. Chemically, the Porphyritic Schists and the Ortano Schists appear to be mixtures of quartzo—illitic shaly materials and Porphyroids. The quartz—illite shales, similar to the Buti Phyllites and sometimes trending towards quartzites, are easily distinguished in Fig. 4. The trend towards the two subsets of Porphyroids, mentioned above, is noticeable in Figs. 3 and 5.

2.1.4. Lower Phyllites Group. The *Lower Phyllites* are metagraywackes and albite-bearing quartzitic phyllites. The former consist of quartz, albite, rare microcline, muscovite, chlorite and accessories (ilmenite, leucoxene, sulfides, graphite, tourmaline, apatite and zircon) and have a granolepidoblastic texture. The quartzitic phyllites contain quartz, muscovite and chlorite and the same accessories as the metagraywackes. The rare occurrence of biotite, coexisting with muscovite, has been observed in samples from drillings in southern Tuscany (Gianelli et al., 1978). The Lower Phyllites have the lowest maturity of all the sediments discussed here. According to Fig. 4, they also have the highest feldspar content, are predominantly graywackes and shales, and include a few arkoses. The original clay minerals are illite and chlorite. Chlorites control the composition (Figs. 5 and 13) and derive from a partial contribution of basic volcanic materials. Compared to typical graywackes, the graywackes of the Lower Phyllites Group are Na-deficient.

2.2. Groups of uncertain or disputed position

2.2.1. Boccheggiano Formation l.s. The rocks of the outcrops are coarse-grained schist with quartz-clasts in a quartz—sericite matrix; some metaconglomerates contain quartz pebbles of up to 2 cm. In all diagrams, these rocks plot exactly in the field of the Tuscan Carboniferous rocks.

The rocks coming from boreholes can be divided into two associations:

(I) Carbonatic quartzites, phyllites, dolostones, minor anhydrite, graphitic schists, with sulfide orebodies and basic metatuffites. The quartzites and phyllites are fine- to medium-grained lepidoblastic rocks containing variable amounts of quartz, muscovite, chlorite and Fe-rich carbonates.

(II) Albite—chlorite schists, dolomitic marbles, anhydrite (containing interlayered dolostone levels and bordered by quartz—muscovite schists) and sulfide orebodies. Skarns are intercalated between schists and anhydrite.

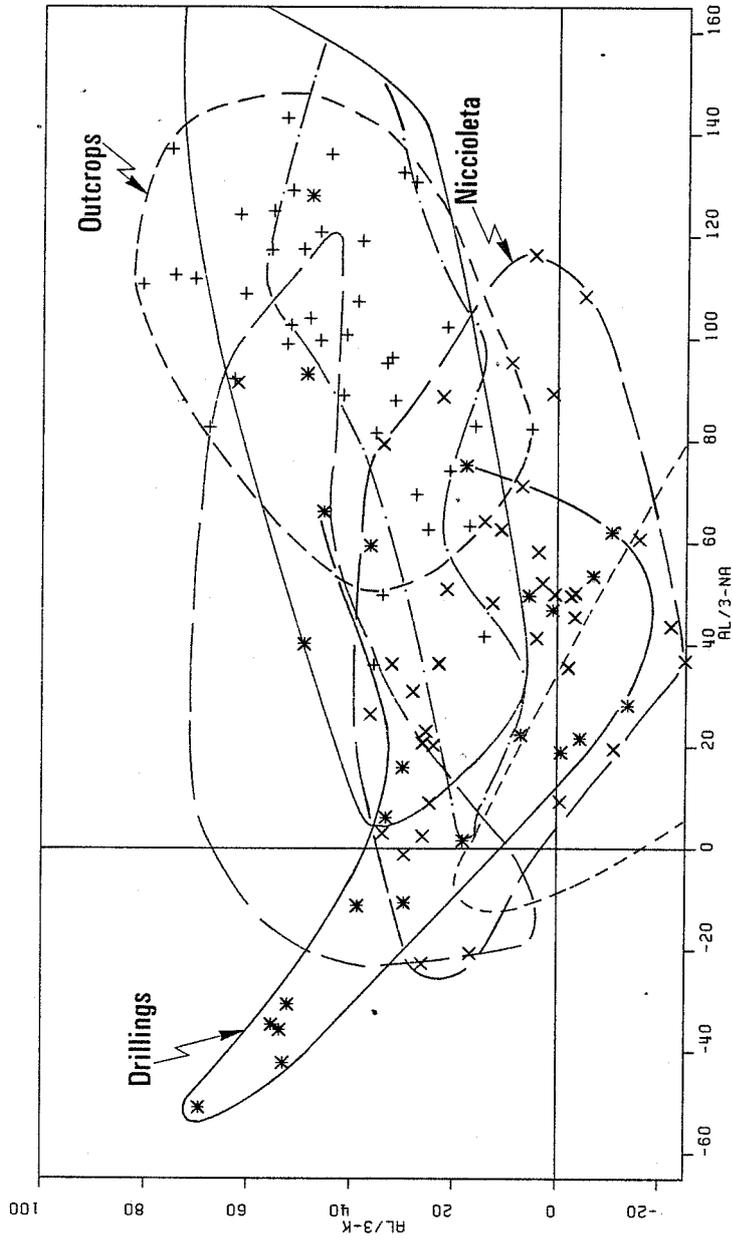


Fig. 6. (Al/3-K) vs. (Al/3-Na) diagram for the Boccheggiano Formation (same legend as Fig. 7; coloured contours same reference contours as in Fig. 3).

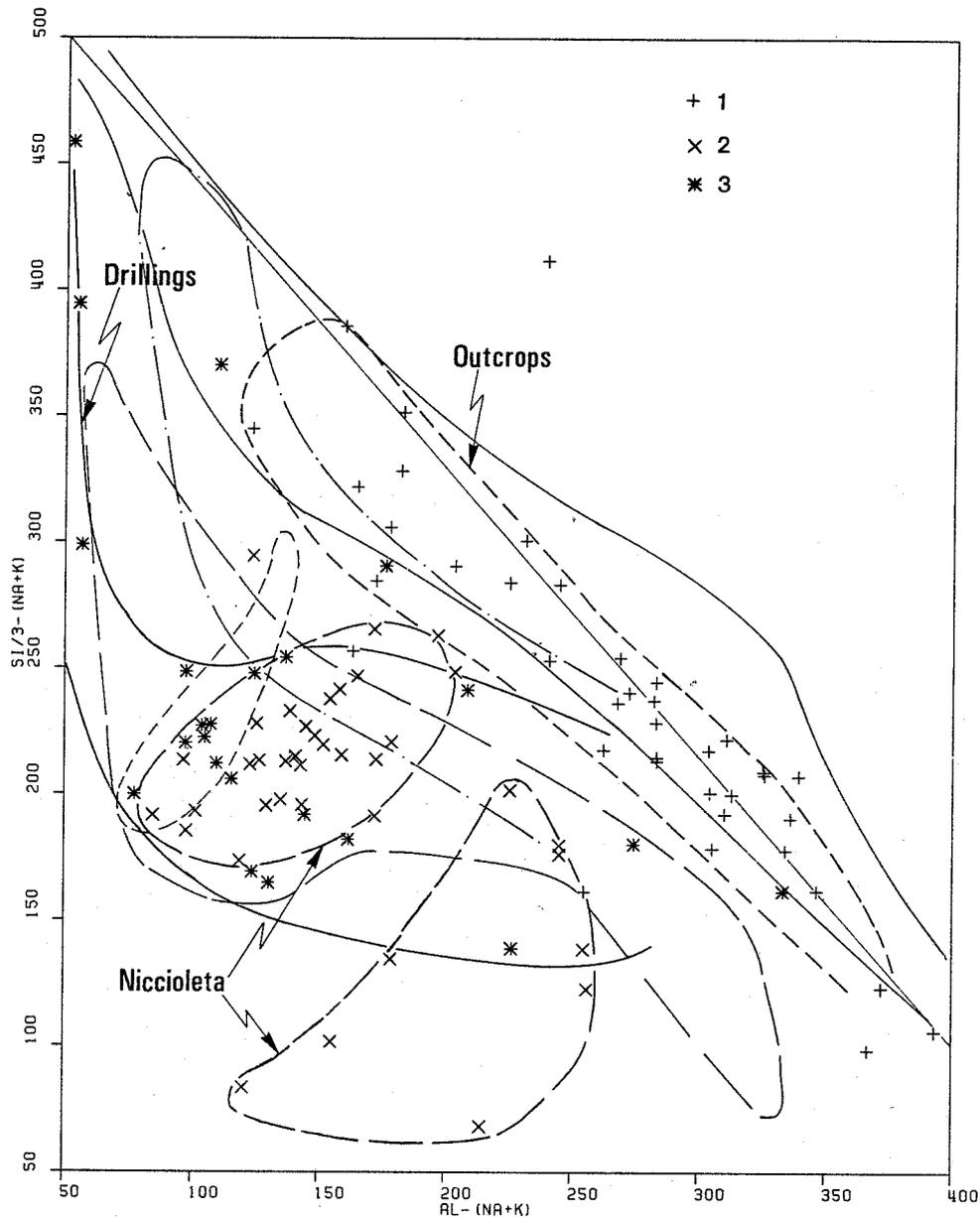


Fig. 7. $[\text{Si}/3 - (\text{Na} + \text{K})]$ vs. $[\text{Al} - (\text{Na} + \text{K})]$ diagram for the Boccheggiano Formation (1 = outcrops; 2 = drillings; 3 = Niccioleta mine). (Coloured contours same reference contours as in Fig. 4).

The skarns contain andradite, clinopyroxene or epidote, and derive from anhydrite, dolostone or schist respectively (Déchomets, 1983). A potassium-metasomatism, testified by late adularia, developed in the phyllites.

Underneath the worked orebodies, albite-chlorite schists are the prevailing rock, as shown by drilling. These schists are fine-grained granolepido-

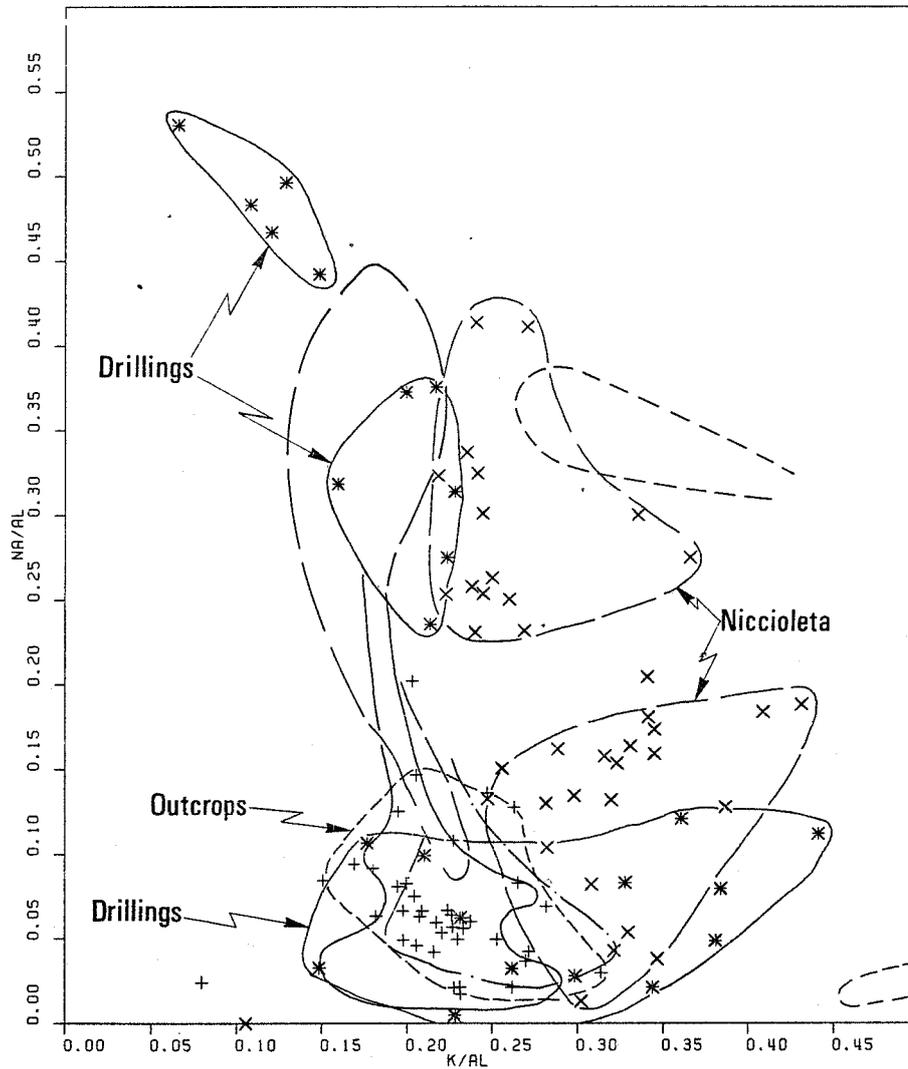


Fig. 8. (Na/Al) vs. (K/Al) diagram for the Boccheggiano Formation (same legend as Fig. 7; coloured contours same reference contours as in Fig. 5).

blastic rocks, made up of quartz and chlorite with minor muscovite, and of carbonates, ilmenite, apatite, graphite and sulfides. Rocks of somewhat similar mineralogical composition, containing albite, sphene and larger amounts of chlorite and ilmenite, are considered basic metatuffites.

In the four diagrams of Figs. 6–9, the rocks of the Boccheggiano Formation l.s. have been divided into three classes: (1) those from the surface, identical with Carboniferous formations and therefore considered as a Carboniferous unit; (2) those from boreholes; and (3) those from the Niccioleta mine. The phyllites from class (2) have a wide range of composition reflect-

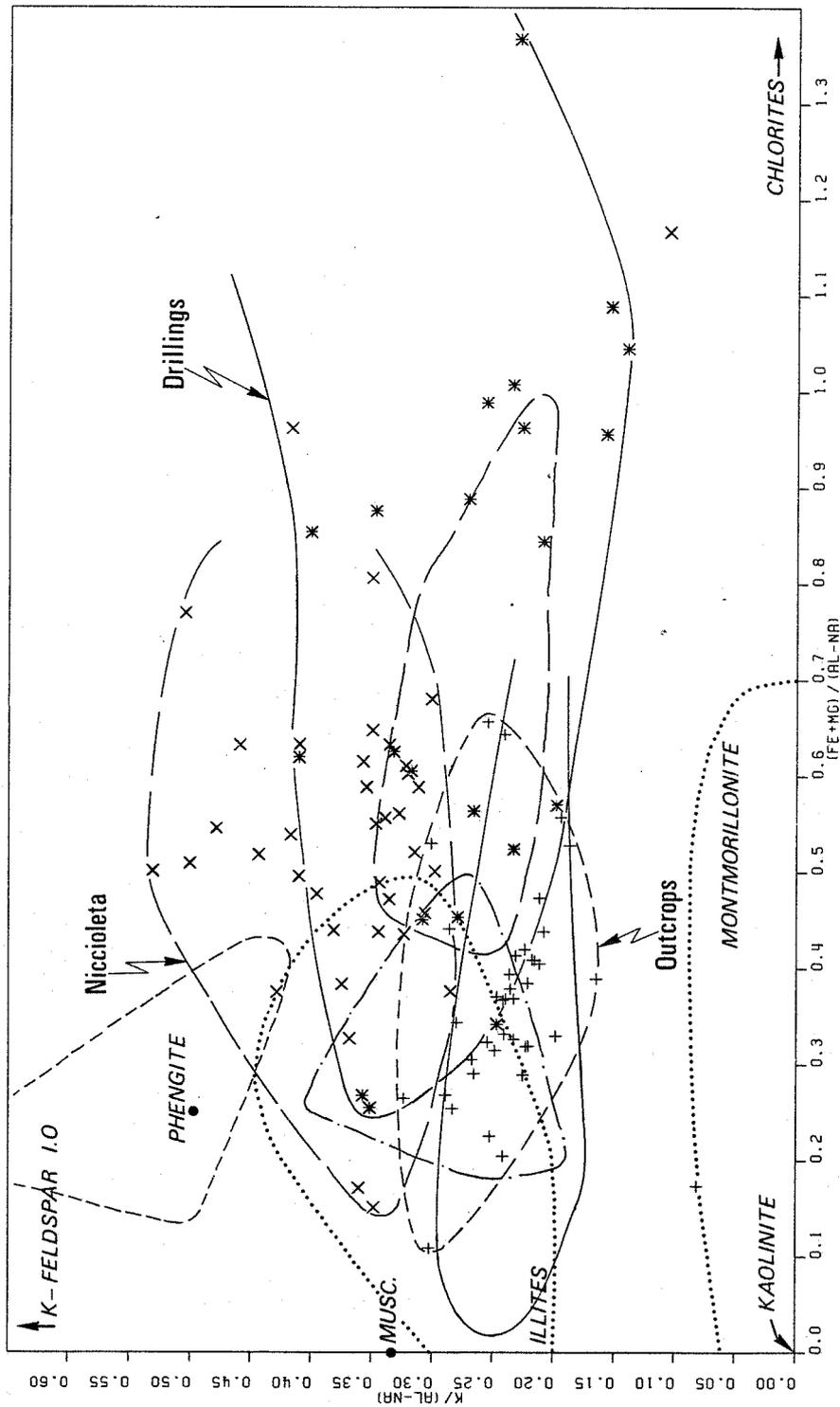
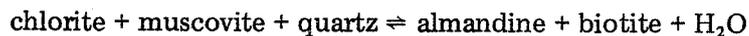


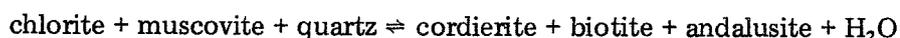
Fig. 9. $[K/(Al-Na)]$ vs. $[(Fe + Mg)/(Al-Na)]$ diagram for the Boccheggiano Formation (same legend as Fig. 7; coloured reference contours: full = Carboniferous; points and dashes = Buti s.s. and Upper Phyllites; long dashes = Lower Phyllites; short dashes = Porphyroids).

ing their petrographic variability, quite normal with respect to the depth of the drillholes. The phyllites of the upper parts of the wells correspond to the petrographical association (I). In the diagram of Fig. 7, these rocks are situated in a quartzite—shale range, similar to that of the rocks from the Buti Group l.s. In the diagrams of Figs. 6 and 8 they show higher K contents, like part of the Porphyritic Schists. Other features, however, such as higher Ti and lower Ba contents, clearly distinguish between the rocks of the upper parts of the boreholes and the Porphyritic Schists. Thus, the rocks under discussion should rather be compared with the Upper Phyllites, and their higher alkali content explained by a sedimentation or by diagenetic reactions in a restricted environment, as suggested by the presence of dolomite. The rocks from the deeper parts of the boreholes [part of class (2)] and from same depths in the Niccioleta mine [class (3)] are albite—chlorite schists: petrographical association (II). In all diagrams (Figs. 6—8) their representative points fall in the graywacke fields, as did the Lower Phyllites. The deepest samples have particularly high Na and (Fe + Mg) values, compared to the Lower Phyllites. Numerous samples from the Niccioleta mine have high K/Al ratios (Fig. 8). In the diagram of Fig. 7, some of these samples fall in a low-SiO₂ zone and contain little free SiO₂ (low values of (Si/3—(Na + K))). These samples are Ba-rich (1000—2200 ppm) and underwent a strong adularization. Most non-adularized samples coincide with the albite—chlorite schists from the boreholes and are similar to the graywackes of the Lower Phyllites. The quartz—muscovite schists, found near the anhydrite, have low Na/Al and high K/Al ratios, features that could also be related to a sedimentation in an evaporitic environment with an immature detrital contribution. As opposed to evaporitic conditions prevailing over a carbonate platform, there is no Mg excess induced by the Mg sheet-silicates (Moine et al., 1981). Traces of Mg clays are locally found at Niccioleta within the anhydrite only (Déchomets, 1983). In conclusion, the phyllites in the upper part of the Boccheggiano Formation are associated mainly with dolostones, and are similar to the Upper Phyllites. In the intermediate (mine) and lower part, the phyllites are associated with anhydrite and little dolomite, and closely resemble the Lower Phyllites.

2.2.2. *Micaschist group.* These rocks are polymetamorphic garnet-bearing plagioclase micaschists (Gianelli and Puxeddu, 1979). The almandine-rich garnet and the plagioclases (26% An) are pre-tectonic, as shown by a relict helicitic texture. The rare occurrence of kinked, pre-tectonic biotite, coexisting with garnet, indicates a crystallization in a low-grade garnet zone. The following reaction can be assumed (Thompson and Norton, 1968):



In places, post-tectonic andalusite, cordierite and biotite develop in equilibrium with quartz, according to the reaction:



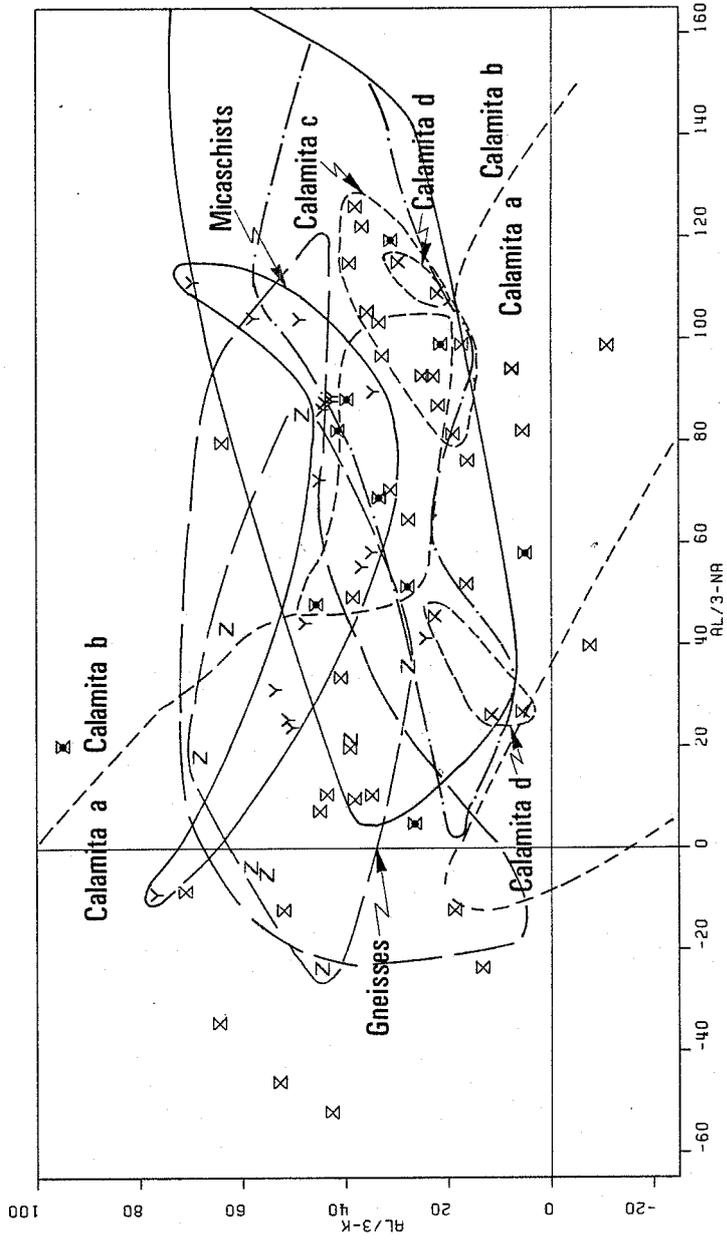


Fig. 10. (Al/3-K) vs. (Al/3-Na) diagram for the Micaschist Group, the Gneisses and the Scisti di Calamita (same legend as Fig. 11; coloured contours same reference contours as in Fig. 3).

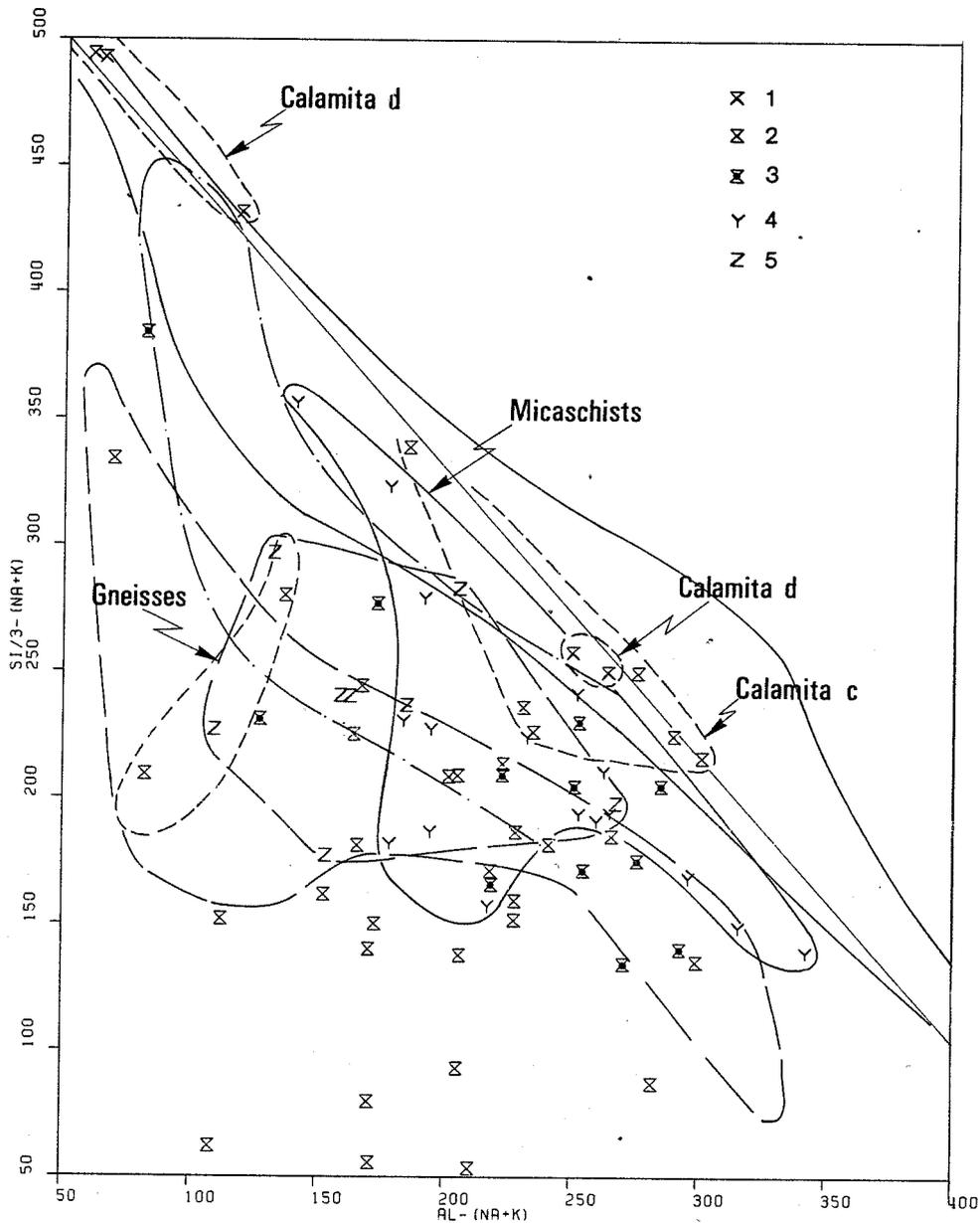


Fig. 11. $[\text{Si}/3 - (\text{Na} + \text{K})]$ vs. $[\text{Al} - (\text{Na} + \text{K})]$ diagram for the Micaschist Group, the Gneisses and the Scisti di Calamita (1 = Calamita Schists, subgroup d; 2 = Calamita Schists, subgroup a and c; 3 = Calamita Schists, group b; 4 = Micaschists; 5 = Gneisses (coloured contours same reference contours as in Fig. 4)).

This reaction corresponds to temperatures of 500–550°C for pressures between 0.5 and 4 kbar (Hirschberg and Winkler, 1968). The Rb/Sr dating of the muscovite gives a Hercynian age for this mineral (Del Moro et al., 1982). A post-tectonic metamorphism developed albite rims around the

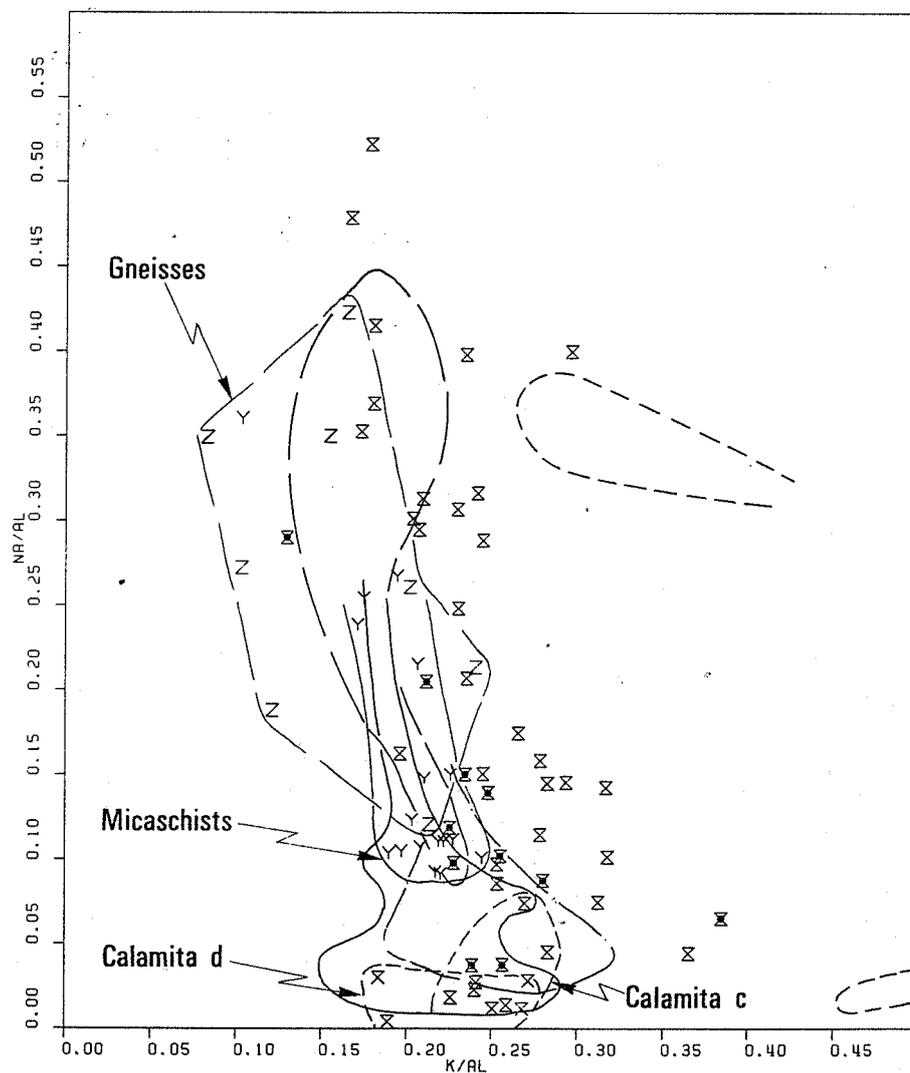


Fig. 12. (Na/Al) vs. (K/Al) diagram for the Micaschist Group, the Gneisses and the Scisti di Calamita (same legend as Fig. 11; coloured contours same reference as in Fig. 5).

older plagioclase and a younger poikiloblastic garnet. A polyphase metamorphism, with P - T conditions extending from intermediate- P - T to high- T -low- P conditions, is well documented for many Hercynian regions (see, e.g., Bard and Rambeloson, 1973; Boriani et al., 1974; Amodio-Morelli et al., 1976; Seyler, 1977; Ricci and Sabatini, 1978).

The Micaschists have chemical compositions of shales and quartz-rich shales and have quartz:clay:feldspar ratios similar to those of the Buti Group, sometimes trending towards the fields of the graywackes and of the shales of the Lower Phyllites (Fig. 11). Taking in account the sedimentary maturity (Figs. 10 and 12), the Micaschists show even a stronger similarity to some

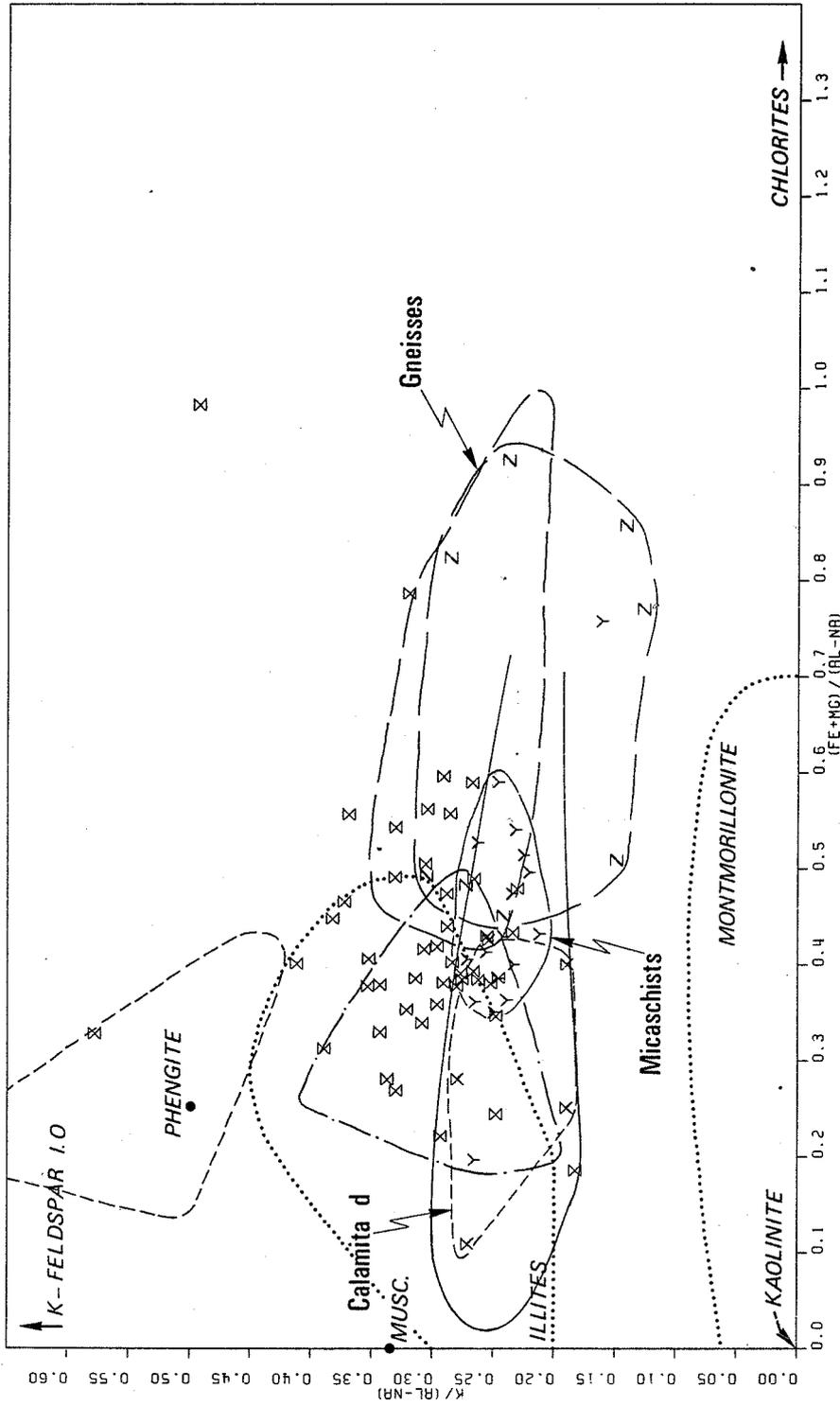


Fig. 13. $[K/(Al-Na)]$ vs. $[(Fe + Mg)/(Al-Na)]$ diagram for the Micaschist Group, the Gneisses and the Scisti di Calamita (same legend as Fig. 11; coloured contours same reference contours as in Fig. 9).

shales and graywackes of the Lower Phyllites: the Micaschists derive from sediments comparatively richer in quartz and poorer in Na and chlorites.

2.2.3. *Gneisses*. The *gneisses* of the *Sasso 22* well are fine-grained, granoblastic rocks showing alternating quartz and muscovite—biotite layers. A polyphase history is demonstrated by the coexistence of different metamorphic mineral assemblages. The oldest assemblage is that of quartz, plagioclase (35–40% An), biotite ± muscovite. The plagioclase and biotite often show kink bands and recrystallize into a later fine-grained aggregate of biotite and plagioclase, in equilibrium with quartz, cordierite and andalusite. In the deepest samples, muscovite reacts with quartz to give K-feldspar and Al_2SiO_5 (andalusite and/or sillimanite). In places, these rocks underwent a retrograde metamorphism with the following transformations: (1) biotite → chlorite; (2) plagioclase → albite; and (3) cordierite → muscovite. The *gneisses* probably represent a pre-Alpine unit that underwent a polyphase Hercynian metamorphism, similar to that undergone by the micaschists. The high-*T*—low-*P* phase reached the high grade, as shown by the breakdown of muscovite and formation of K-feldspar and sillimanite. This assemblage indicates a temperature > 600°C in a pressure range of 2–2.5 kbar (Evans, 1965; Chatterjee and Johannes, 1974). The chemical composition of these rocks classifies them as metagraywackes and the representative points fall in the fields of the Lower Phyllites (Figs. 10–12). However, the composition of the *gneisses* is more variable than that of the graywackes of the Lower Phyllites and the former have a higher chlorite content than the latter. The *gneisses* are similar to the micaschists but have higher Na and Mg contents (see Bertini et al., 1980).

2.2.4. *Calamita Schist*. The *Calamita Schists* are a rather monotonous unit, which is difficult to subdivide on field evidence only. Four groups of samples can be established on the basis of petrographic and geochemical data, and a tendency towards some geographical grouping can be observed if the sampling stations for the different groups are plotted on a map. Barberi et al. (1967) proposed several lithostratigraphic units and an outline distribution map of these units. The respective stratigraphic position of the four groups is still unknown, except for group d which overlies the other three.

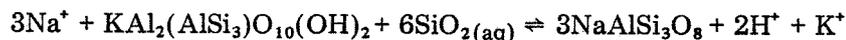
Group d includes the muscovite—biotite quartzites of the type locality Barabarca (*Calamita Promontory, Elba*) and the micaschists and muscovite—biotite quartzites of the locality Praticciolo (*Calamita Promontory, Elba*). These formations were thought to rest on the *Calamita Schists* of the basement with a slight unconformity (Barberi et al., 1967). In fact, they seem rather to be interlayered with the *Calamita Schists* (C. Marignac, unpublished data, 1980). The chemical composition of these rocks is surprisingly similar to that of the Carboniferous sandstones and shales (Figs. 10–12).

Group c: on top of Mount *Calamita* (in the centre of the *Calamita Pro-*

montory), and near the shore of Lido (NW of the promontory) occur sheet-silicate-rich micaschists, made up of muscovite, biotite and andalusite. Their chemical composition is that of shales and resembles that of the Carboniferous rocks. Some features indicate a possible analogy with the Upper Phyllites (of the Buti Group l.s.). (See Figs. 11 and 12, compared to Figs. 4 and 5, respectively.)

Group b. The muscovite- and biotite-rich gneisses of the Pareti area (between Capoliveri and the Calamita open pit) and of the Buzzancone area (NE of the Calamita Promontory) frequently contain andalusite porphyroblasts and thin layers of metabasites and metasedimentary carbonate rocks. Their chemical composition is similar to that of the Buti and Lower Phyllites Groups (Fig. 11). A clear K enrichment (Figs. 10–12), compared to the reference groups, shows that group b is more closely related to the Buti Group than to the Lower Phyllites.

Group a. Muscovite–biotite gneisses, that are graphitic and frequently contain albite porphyroblasts, occur in the eastern part of the promontory (Poggio Turco, Ginevro). Andalusite and cordierite are described in the “silico-aluminous hornfelses” from the Fe deposits of Ginevro and Sassi Neri (Dimanche, 1971). In the diagram of Fig. 11, the representative points of these rocks plot in the field of the shales of the Lower Phyllites Group, with only a few points approaching the graywacke field. Several points correspond to very low $[\text{Si}/3 - (\text{Na} + \text{K})]$ values, i.e. to rocks poor in quartz. This trend effectively exists, but is enhanced by: (1) a few samples, collected just underneath the thrust plane separating the Triassic carbonatic host-rock of the Calamita Fe deposit, from the underlying Calamita Schists; and (2) by older, possibly less reliable analyses. The diagrams of Figs. 10 and 12 reveal higher Na contents, related to albite, and a chemical composition approaching those of the Lower Phyllites. These rocks are not graywackes, but albite-bearing shales recalling the micaschists. The highest Na contents correspond to quartz-poor rocks. A metasomatic origin of these features seems plausible: the albitization of muscovite, by reaction with solutions related to the granitic intrusion, could well lead to rocks of this type, according to the reaction:



2.3. Metabasites

Four groups of metabasites can be distinguished according to their geographic location, a grouping that also corresponds to different host-rocks and, in part, to different chemical compositions.

2.3.1. Metabasites from the Apuan Alps. The metabasites of the Giardino Valley have a blastophitic to granolepidoblastic texture and are made up of quartz, plagioclase, chlorite, carbonates, ilmenite, leucoxene, sphene, apatite

and rare epidote. A metamorphic recrystallization under a high CO_2 partial pressure is suggested by the rarity of epidote and of other Ca-silicates.

2.3.2. Metabasites from Niccioleta. These rocks do not differ substantially from the Giardino Valley metabasites, except for the existence of biotite and amphibole in places.

2.3.3. Metabasites from Elba. These rocks have granoblastic to nematoblastic texture and are made up of andesinic plagioclase (30–31% An in general, and up to 70% An in the amphibolite of Cala del Remaiolo, according to Barberi et al., 1967), tremolite–actinolite, sphene, ilmenite and apatite. They are associated with muscovite–biotite schists (Calamita Schists, group b), and with clinopyroxene–grossularite–felses (Barberi et al., 1967; Deschamps, 1980). This mesoscopic feature (thin amphibolite interbedded within phyllites and hornfelses) is analogous to the succession of metavolcanites, shales and carbonatic–sulfatic rocks present in the mines of Niccioleta and in the deepest part of the Solmine drillholes.

2.3.4. Amphibolites interlayered in the gneisses. The amphibolites in the gneisses contain green hornblende, plagioclase (40–50% An), some biotite, ilmenite and sulfides. Accessory minerals are apatite, sphene and tourmaline.

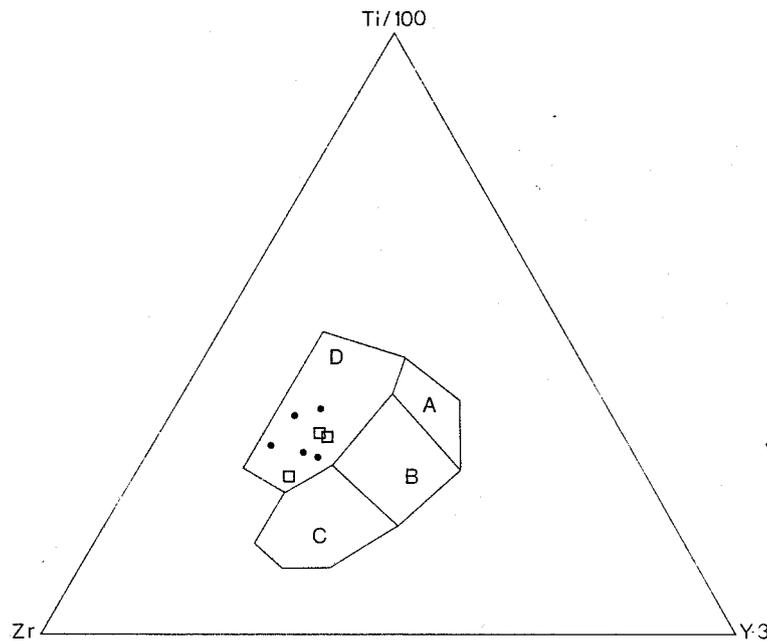


Fig. 14. Ti/100–Zr–Y · 3 diagram for the Tuscan Paleozoic metabasites (dots = metabasites from Niccioleta; squares = metabasites from Elba). (A + B) = low-K tholeiites; B = ocean-floor basalts; (B + C) = calcalkalibasalts; D = within-plate basalts.

This mineral association sometimes recrystallizes in a low-temperature assemblage of actinolite, albite and chlorite.

2.3.5. Geotectonic position of the metabasites. In a previous paper (Gianelli and Puxeddu, 1979) it was shown that the metabasites of the Giardino Valley are "within-plate basalts" (WPB), with a weak tholeiitic or a transitional affinity; those of the Boccheggiano Formation are also WPB, trending, however, towards the alkali basalts (Gianelli and Puxeddu, 1979). The three analyzed amphibolites from the Calamita Complex show a striking analogy with the samples from Boccheggiano and also fall in the WPB field in a Ti/100—Zr—Y · 3 diagram (Pearce and Cann, 1973) (Fig. 14). It has been shown that this diagram often fails to discriminate between WPB and OFB ("ocean-floor basalts"), as some continental tholeiites plot in the OFB field (Zeck and Morthorst, 1982, and related bibliography). However, both the alkaline affinity of the three samples and their chemical similarity with the metabasites from the Boccheggiano Formation s.s., permit the use of the Ti/100—Y · 3—Nb diagram. As opposed to the above-mentioned rocks, the amphibolites have a marked tholeiitic affinity: three samples out of five have Y/Nb > 5. Furthermore, their Ti, Zr, Y and Nb values closely fit with the average values for the OFB (Pearce and Cann, 1973; Table I). The distinction into two groups is confirmed by a plot in a TiO₂ vs. Y/Nb diagram (Pearce and Cann, 1973; Fig. 15).

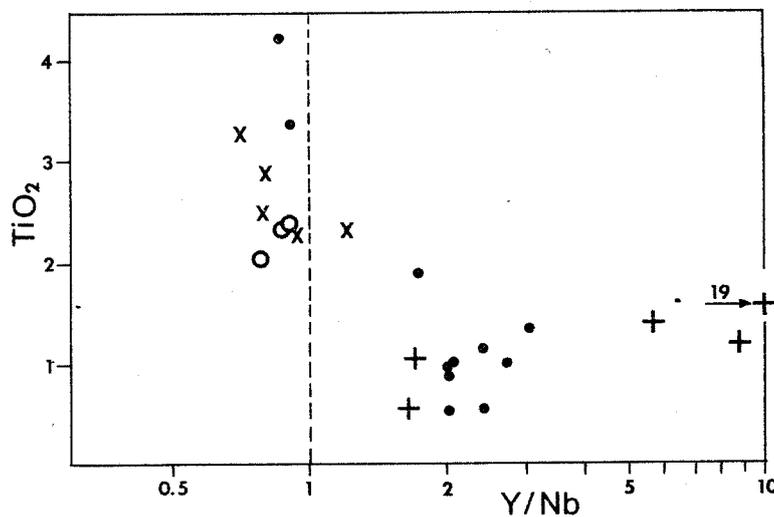


Fig. 15. Ti vs. (Y/Nb) diagram for the Tuscan Paleozoic metabasites (*dots* = metabasites from the Apuan Alps; *diagonal crosses* = metabasites from Niccioleta; *open circles* = metabasites from Elba; *crosses* = amphibolites associated with Gneisses and Micaschists).

3. CONCLUSIONS

The following results, listed in stratigraphical sequence, were obtained from comparison of the geochemical compositions of Paleozoic Tuscan Formations. The correlation diagram (Fig. 2) summarizes these results graphically.

(1) The *Permian Red Porphyries* differ chemically from the *Porphyroids* and from the *Porphyritic Schists* of the *Buti Group* and thus cannot belong to the same lithostratigraphic unit. The *Red Porphyries* have been compared with similar, better developed volcanic sequences of Permian age, well known in the Southern Alps, Provence, Corsica and Sardinia (Bagnoli et al., 1979; Gianelli and Puxeddu, 1979).

(2) The Carboniferous rocks are generally very mature and homogeneous shelf sediments, well singled out in the diagrams used. The *Farma Group* also includes less mature sediments, in agreement with the flyschoid character of this unit. It is noteworthy that, in all the chemical diagrams, the fields of the Carboniferous rocks show only minor overlapping with the fields of the other Tuscan Paleozoic rocks. This result, and the petrographic analogies already emphasized by Bagnoli et al. (1980), permit us to attribute to the Carboniferous the metamorphic outcrops of the Roman Hills, of the Boccheggiano—Serrabottini area and the core samples of the Mount Amiata boreholes.

(3) The rocks of the *Buti Phyllites* and the *Upper Phyllites* are also shelf sediments, similar to, but less mature than the Carboniferous. They show chemical features transitional towards those of the *Porphyritic Schists*.

(4) The *Porphyroids* from the two zones of occurrence also differ in their alkali content: those of the Apuan Alps are rich in both Na and K, whereas only K-rich metavolcanites are present on Elba. This could suggest the existence of two different volcanic sequences within the *Porphyroids*, but too few data have been gathered so far to confirm this hypothesis.

(5) The *Porphyritic Schists* and the analogous *Ortano Schists* are reworked *Porphyroids*. Vai (1972) referred the *Porphyritic Schists* to a flysch-like sequence of Lower—Middle Carboniferous age and considered the Upper Silurian *Orthoceras Dolostone* as olistoliths within the sequence; but the presence, among the *Porphyritic Schists*, of phyllites derived from quartz—illite shales similar to the *Buti Phyllites* indicates that the *Porphyritic Schists* are shelf sediments deposited together with the *Orthoceras Dolostones* in a near-shore marine environment.

(6) The geochemical features of the *Buti Group* indicate a mixture of shelf sediments and acidic (rhyolitic to rhyodacitic) volcanites. The deposition of the *Buti Group* in shallow-water intracratonic seas of varied physiography was suggested by Gianelli and Puxeddu (1978). Lithologic associations of Silurian—Devonian age, similar to that of the *Buti Group*, were described for the Cantabrian Belt by Truyols et al. (1974), for the Mouthoumet Massif by Ovtracht (1967a), for the Northern Pyrenean Belt by Ovtracht (1967b),

for Sardinia by Carmignani et al. (1978a, 1979) and for Corsica by Baudelot et al. (1976).

(7) The *Lower Phyllites* are sediments of low maturity associated with metabasites. A deposition in a marine environment deeper than that of the Buti Group can be suggested.

(8) The lithostratigraphic position of the *Boccheggiano Formation* s.s. is not definitively settled, but the geochemical and petrographic features allow two different interpretations of its composition and origin:

(a) The lithological association found in the upper part of the boreholes is comparable to the Upper Phyllites and the associated carbonatic levels described in the Apuan Alps, but differs from it in the absence of Porphyroids and Porphyritic Schists. The lower part of the wells is comparable to the Lower Phyllites with their Giardino Valley Metabasites. According to this interpretation a sequence of Paleozoic formations, unconformably overlain by the Verrucano, could be present in the Boccheggiano area. This sequence would comprise Carboniferous (outcrops of Boccheggiano and Serrabottini), Lower Devonian and Silurian formations (mines and wells).

(b) The chemical features of the rocks of the upper part of the boreholes are due to a lateral variation of the Lower Phyllites, chemically reflecting an evaporitic environment.

In both cases, the age of the Boccheggiano Formation must be similar to that of the Lower Phyllites, up to now considered as Silurian—Ordovician. The evidence of a glacial episode in the Gondwana during Upper Ashgill and Early Llandovery ages, and the analogies between the Lower Phyllites and the Boccheggiano Formation s.s. strongly suggest a post-Llandovery age for both formations. The presence of ferriferous sandstones and oolites or evaporitic levels in the Middle—Upper Silurian and Early Devonian sequences of northern Gondwana indicate a general subarid climate (see Ziegler et al., 1977) and hence a latitude of less than 40°S (for the definition of Gondwana, see Scotese et al., 1979) for this paleogeographic realm. Evaporitic levels are known from Silurian—Devonian series of Mauritania (Sougy, 1961), Algeria (Poueyto, 1952; Legrand, 1966), Normandia (Cayeux, 1930) and the Mouthoumet Massif (Ovtracht, 1967a). Fe-rich oolites have been found in Silurian—Devonian formations of the Cantabrian Belt (Truyols et al., 1974), the Montagne Noire (Feist, 1977), the North Pyrenean Belt (Ovtracht, 1967b) and Sardinia (Di Colbertaldo and Venerandi, 1962; Venerandi, 1965). Recently Del Rio et al. (1979) report, from sediments of Upper Llandovery—Lower Wenlock of Sardinia, Acritarchs belonging to the Iberian realm of Cramer (1971), thought to be placed in a paleo-latitudinal belt lying between 20° and 40°S. Further evidence could suggest a Silurian age for the Boccheggiano Formation s.s. This formation contains strata-bound ore deposits interpreted as volcanogenic—hydrothermal—sedimentary deposits (Bodechtel, 1965; Gianelli and Puxeddu, 1978), more or less remobilized during the emplacement of post-tectonic Alpine granite (Dalleghno et al., 1979). The association of strata-bound sulfide deposits

with graphitic schists and volcano-sedimentary sequences are known in the Silurian of Sardinia (Garbarino et al., 1976; Padalino et al., 1978) and of the Eastern Alps (Brigo, 1971; Frizzo and Omenetto, 1974), for example.

(9) As for the Boccheggiano Formation l.s., the *Calamita Schists* include rocks similar to the Carboniferous, Upper Phyllites and Lower Phyllites. Some metabasites within the Calamita Schists are associated with Ca—Mg-hornfelses, considered to be metamorphosed dolostones, and have compositions (major and minor elements) similar to that of basic metavolcanites found in the Boccheggiano Formation s.s. at Niccioleta.

(10) The *metabasites* from the Apuan Alps and the *metavolcanites* from Niccioleta are WPB. The former are slightly tholeiitic, the latter slightly alkaline. They have been compared to the basic volcanites of Silurian—Devonian age of southern and central Europe (Gianelli and Puxeddu, 1979). The amphibolites interlayered within Micaschists and Gneisses seem OFB. A similar affinity is reported for many amphibolites of Cambrian or Brioverian age in Europe (Bebien and Gagny, 1980; Cogné and Wright, 1980).

(11) The *Micaschists* and the *Gneisses* derive from shales and graywackes respectively and, therefore, they recall the Lower Phyllites. However, there is no evidence for a lateral correlation with these rocks.

Some conclusions as to the method itself can also be derived from the work presented on Tuscany. The major elements are a powerful tool for the correlation of azoic (metamorphic) formations if some limiting conditions are respected. Chemical parameters are used in lieu of weight percentages or their ratios. These parameters are defined from two-dimensional networks of a few purposely selected minerals. The advantages of such a *modus operandi* are evident:

(1) Mineral compositions and rock compositions are dealt with in the same diagrams.

(2) The original mineral composition of metamorphic rocks is readily visualized.

(3) The necessary movement forth and back between the mineralogical composition (present and past) and the chemical composition is made easy. A correlation is valid, only if no diagram fails to corroborate it. Further, the method applies well to thick rock units, with an approximately isochemical metamorphism as regard major elements. In thin, alternating sequences of chemically very different rocks, possible metasomatic exchanges may need separate handling, an eventuality not illustrated in this paper.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the help received from the ENEL and Solmine companies who provided samples from their drillholes. Mrs. Marnell Dickson improved the English text.

APPENDIX

Selected representative analyses

(1) REFERENCE GROUPS (Table II)

Red Permian Porphyries:

305: Asciano Formation

Lower Permian—Carboniferous Groups:

031: quartzitic type — M. Bellino 6 (Roman Mountains)

260: shale type — R. Marina (Elba)

Buti Group l.s.:

117: Buti Phyllites s.s.

002: Upper Phyllites (Apuan Alps)

124: Risanguigno Formation

Lower Phyllites:

006: Lower Phyllites (Apuan Alps)

119: Lower Phyllites (Pisan Mounts: S. Pantaleone)

921*: drilling LP 1846

Porphyroids and Porphyritic Schist:

112: Porphyroid (Apuan Alps)

208: Porphyritic Schist (Apuan Alps)

108: Porphyroid (Elba)

(2) GROUPS OF UNCERTAIN OR DISPUTED POSITION (TABLE III)

Niccioleta and Boccheggiano: surface:

052: quartzitic type

074: shale type

Niccioleta and Boccheggiano: mine:

079: albite-bearing type

082: normal type

060: adularized type

Niccioleta and Boccheggiano: drillings:

085: N 284 — 325 m

044: N 284 — 684 m

054: B 198 — 352 m

Micaschists:

127: drilling Serrezano Sperimentale — 2324 m

105: drilling Anqua — 2265 m

Gneisses:

098: drilling Sasso 22 — 3800 m

099: drilling Sasso 22 — 4028 m

Calamita Schists:

251 — group d: Praticciolo

245 — group c: Mount Calamita

239 — group b: Morcone

234 — group a: Poggio Turco (higher albite content)

229 — group a: Remaiolo (lesser albite content)

APPENDIX (continued)

Metabasites: Apuan Alps:

905

906

Metabasites: Niccioleta and Elba

916: Niccioleta, drilling N82 — 340 m

218: Elba

Metabasites: amphibolites s.s.:

917: drilling Montecerboli 1 — 2315 m

REFERENCES

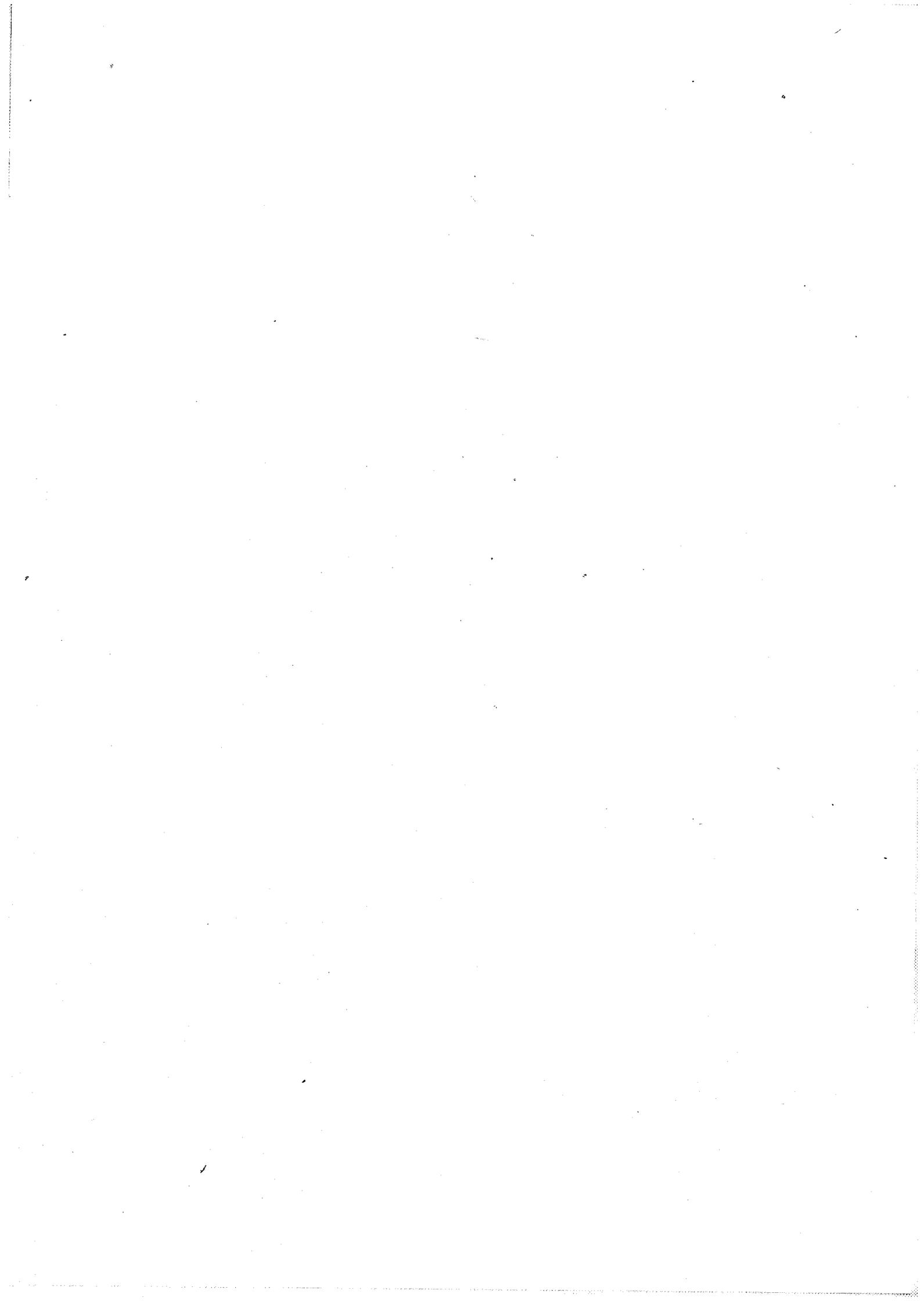
- Abbate, E., Bortolotti, V., Passerini, P. and Sagri, M., 1970. Introduction to the geology of the Northern Apennines. In: G. Sestini (Editor), Development of the Northern Apennines Geosyncline. Sed. Geol., Spec. Iss., 4(3/4): 207–250.
- Amodio-Morelli, L., Bonardi, G., Colonna, V., Dietrich, D., Giunta, G., Ippolito, F., Liguori, V., Lorenzoni, S., Paglionico, A., Perrone, V., Piccarreta, G., Russo, M., Scandone, P., Zanettin-Lorenzoni, E. and Zuppetta, A., 1976. L'arco calabro-peloritano nell'orogenesi Appenninico-Maghrebide. Mem. Soc. Geol. Ital., 17: 1–60.
- Arnold, M., 1976. Analyse isotopique et origine du soufre des sulfures de Rio Marina. 4e Réunion. Annu. Sci. Terre, Paris, p. 15.
- Azzaro, E., di Sabatino, B. and Negretti, G., 1975. Metamorfiti di basso e bassissimo stadio nel settore Monti Romani-Argentario (Lazio settentrionale, Toscana meridionale). Period. Mineral., 44(2–3): 287–304.
- Bagnoli, G., Gianelli, G., Puxeddu, M., Rau, A., Squarci, P. and Tongiorgi, M., 1978. The Tuscan Paleozoic: a critical review. In: M. Tongiorgi (Editor), Report on the Tuscan Paleozoic basement; Rapp. Inter., Sottoprogetto Energia Geotermica, Progetto Finalizzato Energetica, Pisa, pp. 9–26.
- Bagnoli, G., Gianelli, G., Puxeddu, M., Rau, A., Squarci, P. and Tongiorgi, M., 1979. A tentative stratigraphic reconstruction of the Tuscan Paleozoic Basement. Mem. Soc. Geol. Ital., 20: 99–116.
- Bagnoli, G., Gianelli, G., Puxeddu, M., Rau, A., Squarci, P. and Tongiorgi, M., 1980. Segnalazione di una potente successione clastica di età probabilmente carbonifera nel basamento della Toscana Meridionale. Mem. Soc. Geol. Ital., 21: 127–136.
- Barberi, F., Innocenti, F. and Ricci, C.A., 1967. Il complesso scistoso di Capo Calamita (Isola d'Elba). Atti Soc. Toscana. Sci. Nat. Pisa, Mem., P.V., Ser. A, 74(2): 579–617.
- Bard, J.P. and Rambelison, R., 1973. Métamorphisme plurifacial et sens de variation du degré géothermique durant la tectogenèse polyphasée hercynienne dans la partie orientale de la zone axiale de la Montagne Noire (Massif du Caroux, Sud du Massif Central français). Bull. Soc. Géol. Fr. (7e), 15(5–6): 579–586.
- Baudelot, S., Doubinger, S., Durand-Delga, M. and Vellutini, P., 1976. Caractéristique et âge des cinq cycles paléozoïques du Nord-Ouest de la Corse. Bull. Soc. Géol. Fr. (7e), 18(5): 1221–1228.
- Bebien, J. and Gagny, C. (Editors), 1980. Volcanites du Précambrien au Crétacé et leur signification géostructurale. In: A. Autran and J. Dercourt (Editors), Géologie de la France. Mém. Bur. Rech. Géol. Min. B.R.G.M. 107, pp. 99–135.
- Bertini, G., Giovannoni, A., Stefani, G.C., Gianelli, G., Puxeddu, M. and Squarci, P., 1980. Deep Exploration in Larderello Field: Sasso 22 Drilling Venture. Proc. 2nd Int. Seminar on Results of E.C. Geothermal Energy Research, Strasbourg, Mar. 4–6, 1980. D. Reidel, Dordrecht, pp. 303–314.

- Boccaletti, M., Coli, M., Decandia, F.A., Giannini, E. and Lazzarotto, A., 1980. Evoluzione dell'Appennino settentrionale secondo un nuovo modello strutturale. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 21: 359-373.
- Bodechtel, J., 1965. Zur Genese der Eisenerze der Toskana und der Insel Elba. *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, 103: 147-162.
- Boriani, A., Dal Piaz, G.V., Hunziker, J.C., von Raumer, J. and Sassi, F.P., 1974. Caratteri, distribuzione ed età del metamorfismo prealpino nelle Alpi. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 13(1): 165-225.
- Brigo, L., 1971. Mineralizzazioni e metallogenese nell'area della Fillade quarzifera di Bressanone. *Studi Trentini Sci. Nat., Ser. A*, 48(1): 80-125.
- Carmignani, L., Cocozza, T., Minzoni, N. and Pertusati, P., 1978a. Falde di ricoprimento erciniche nella Sardegna a Nord-Est del Campidano. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 19: 501-510.
- Carmignani, L., Giglia, G. and Kligfield, R., 1978b. Structural evolution of the Apuane Alps: an example of continental margin deformation in the Northern Apennines, Italy. *J. Geol.*, 86: 487-504.
- Carmignani, L., Franceschelli, M., Pertusati, P.C. and Ricci, C.A., 1979. Evoluzione tettonico-metamorfica del basamento ercinico della Nurra (Sardegna NW). *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 20: 57-84.
- Cavarretta, G., Gianelli, G. and Puxeddu, M., 1980. Hydrothermal metamorphism in the Larderello Geothermal Field. *Geothermics*, 9: 297-314.
- Cavarretta, G., Gianelli, G. and Puxeddu, M., 1982. Formation of authigenic minerals and their use as indicators of physico-chemical parameters of the fluid in the Larderello-Travale geothermal field. *Econ. Geol.*, 77: 1071-1084.
- Cayeux, L., 1930. Le Gothlandien du sondage de Danneville (Calvados) et son milieu générateur. *Cent. Soc. Géol. Fr., Livre Jubilaire*, pp. 197-212.
- Chatterjee, N.D. and Johannes, W., 1974. Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic $2M_1$ -muscovite, $KAl_2[AlSi_3O_{10}(OH)_2]$. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 48: 89-114.
- Cogné, J. and Wright, A.E., 1980. L'orogène cadomien. In: J. Cogné and M. Slansky (Editors), *Géologie de l'Europe du Précambrien aux bassins sédimentaires post-hercyniens*, *Mém. Bur. Rech. Géol. Min. (B.R.G.M.)*, 108: 29-55.
- Colbertaldo, D. di and Venerandi, I., 1962. Il giacimento ferrifero della Nurra nella Sardegna nord-occidentale. *Atti Soc. Ital. Sci. Nat.*, 101(2): 61-92.
- Cramer, F.H., 1971. A palynostratigraphic model for atlantic Pangea during Silurian time. *Colloque Ordovicien-Silurien, Brest 1971, Mém. Bur. Rech. Geol. Min. (B.R.G.M.)*, 73: 229-235.
- Dallegno, A., Gianelli, G., Lattanzi, P. and Tanelli, G., 1979. Pyrite deposits of the Gavorrano area, Grosseto. *Atti Soc. Toscana Sci. Nat. Mem., P.V., Ser. A*, 86: 127-165.
- Decandia, F.A., Giannini, E. and Lazzarotto, A., 1980. Evoluzione paleogeografica del margine appenninico nella Toscana a Sud dell'Arno. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 21: 375-384.
- Déchomets, R., 1983. Particularités chimiques et minéralogiques de la série méta-évaporitique du gisement de pyrite de Niccioleta, Toscane, Italie. *Bull. Soc. Géol. Fr. (7e)*, 25(3): 411-419.
- Del Moro, A., Puxeddu, M., Radicati Di Brozolo, F. and Villa, I.M., 1982. Rb-Sr and K-Ar ages on minerals at temperatures of 300°-400°C from deep wells in the Larderello geothermal field (Italy). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 81: 340-349.
- Del Rio, M., Leone, F. and Pittau, P., 1979. Acritarchi siluriani della successione paleozoica di Domusnovas (Sardegna Sud-occidentale). *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 20: 289-299.

- Deschamps, Y., 1980. Contribution à l'étude des gisements à pyrite-hématite de Rio Marina (Ile d'Elbe, Italie) — Approche pétrographique, géochimique et structurale. Thèse Dr. spécialité, Université Claude Bernard, Lyon, 448 pp.
- Deschamps, Y., Moine, B. and Saupé, F., 1979. Étude chimique des séries porteuses des minerais de fer d'Elbe, Italie. 7^e Réunion. Annu. Sci. Terre, Lyon, p. 161.
- Deschamps, Y., Dagallier, G., Macaudière, J., Marignac, C., Moine, B. and Saupé, F., 1983. Le gisement de pyrite-hématite de Valle Giove (Rio Marina, Ile d'Elbe, Italie) (Contribution à l'étude des gisements de Toscane, I). Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 63: 153-169 (part 1); in press (part 2).
- Dimanche, F., 1971. Les minerais de magnétite et les skarns du Ginevra (Ile d'Elbe, Italie). Miner. Deposita, 6: 356-379.
- Elter, P., 1980. 3.a. Apennin septentrional. In: Géologie des pays européens (Espagne, Grèce, Italie, Portugal, Yougoslavie), Dunod, Paris, pp. 202-206.
- Evans, B.W., 1965. Application of a reaction-rate method to the breakdown equilibria of muscovite and muscovite + quartz. Am. J. Sci., 263: 647-667.
- Feist, R., 1977. Le Siluro-Dévonien du Sud-Est de la Montagne Noire et ses faunes de Trilobites. Publ. Univ. Sci. Technol. Languedoc, Montpellier, 251 pp.
- Floyd, P.A. and Winchester, S.A., 1975. Magma type and tectonic setting discrimination using immobile elements. Earth Planet. Sci. Lett., 27: 211-218.
- Frizzo, P. and Omenetto, P., 1974. Le manifestazioni metallifere nel basamento cristallino della Val Camonica (Lombardia). Mem. Mus. Tridentino Sci. Nat., 20(2): 1-75.
- Garbarino, C., Minzoni, N., Padalino, G., Tocco, S., Uras, I. and Violo, M., 1976. La serie paleozoica della Sardegna centrale: un programma di ricerche geominerarie. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 32(2): 511-520.
- Gianelli, G. and Puxeddu, M., 1978. Some observations on the age and genesis of the sulphide deposits within the "Boccheggiano group" (southern Tuscany). Mem. Soc. Geol. Ital., 19: 705-711.
- Gianelli, G. and Puxeddu, M., 1979. An attempt at classifying the Tuscan Paleozoic: geochemical data. Mem. Soc. Geol. Ital., 20: 446-455.
- Gianelli, G., Puxeddu, M. and Squarci, P., 1978. Structural setting of the Larderello-Travale geothermal region. Mem. Soc. Geol. Ital., 19: 469-476.
- Gianelli, G., Puxeddu, M. and Squarci, P., 1981. Sintesi delle conoscenze nelle strutture profonde nelle aree geotermiche Toscane. In: Energia Geotermica: prospettive aperte dalle ricerche del C.N.R., Progetto Finalizzato Energetica, PEG Edit., pp. 236-246.
- Govindaraju, K., Mevelle, G. and Chouard, C., 1976. Automated optical emission spectrochemical bulk analysis of silicate rocks with microwave plasma excitation. Anal. Chem., 48: 1325-1331.
- Hirschberg, A. and Winkler, H.G.F., 1968. Stabilitätsbeziehungen zwischen Chlorit, Cordierit und Almandin bei der Metamorphose. Contrib. Mineral. Petrol., 18: 17-42.
- Lambert, R. St. J., Winchester, J.A. and Holland, J.G., 1981. Comparative geochemistry of pelites from the Moinian and Appin Group (Dalradian) of Scotland. Geol. Mag., 118(5): 477-490.
- La Roche, H. de, 1978. La chimie des roches présentée et interprétée d'après la structure de leur faciès minéral dans l'espace des variables chimiques: fonctions spécifiques et diagrammes qui s'en déduisent — Application aux roches ignées. Chem. Geol., 21: 63-87.
- Legrand, P., 1966. Précisions biostratigraphiques sur l'Ordovicien inférieur et le Silurien des chaînes d'Ougarta (Sahara algérien). C.R. Somm. Soc. Geol. Fr. Fasc., 7: 243-245.
- Marinelli, G., 1969. Some geological data on the geothermal areas of Tuscany. Bull. Volcanol., 33: 319-333.
- Moine, B., 1971. Caractères de sédimentation et de métamorphisme des séries précambriennes épizonales à catazonales du centre de Madagascar (région d'Ambatofinandrahana). Sci. Terre, Mém., Nancy, 31: 293.

- Moine, B., Prost, A. and Englund, J.O., 1974. Étude chimique d'une série détritique: les sparagmites de Norvège du Sud, région du Lac Mjøsa. 2e Réunion. Annu. Sci. Terre, Pont-à-Mousson, p. 291.
- Moine, B., Sauvan, P. and Jarousse, J., 1981. Geochemistry of evaporite-bearing series: a tentative guide for the identification of metaevaporites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76: 401-412.
- Neugebauer, J. and Kleinschmidt, G., 1971. Ansatz zu einer echten Stratigraphie im metamorphen Altpaläozoikum der Ostalpen. *Z. Dtsch. Geol. Ges.*, 122: 113-122.
- Ovtracht, A., 1967a. Gothlando-Dévonien et Dévonien inférieur du Massif de Mouthoumet (Aude). In: *Colloq. sur le Dévonien Inférieur et ses limites - Rennes, Bur. Rech. Géol. Min. (B.R.G.M.), Mém.*, 33: 171-188.
- Ovtracht, A., 1967b. Le Dévonien du Domaine Nord-Pyrénéen Oriental. In: D.H. Oswald (Editor), *International Symposium on Devonian System, Calgary, Alta., 1967. Alberta Soc. Pet. Geol.*, 1: 27-35.
- Padalino, G., Tocco, S. and Violo, M., 1978. Present hypothesis on the correlation between paleogeographic environments and ore deposits. Examples from Sardinian mining district (Italy). *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 19: 721-725.
- Pearce, S.A. and Cann, J.R., 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 19: 290-300.
- Pettijohn, F.J., Potter, P.E. and Siever, R., 1973. *Sand and Sandstones*. Springer, Berlin, 618 pp.
- Poueyto, A., 1952. Rhyolites et grés d'Ougarta. In: H. Alimen, D. LeMaitre, N. Menchikoff, G. Petter and A. Poueyto (Editors), *Les Chaînes d'Ougarta à la Saoura*. 19th Int. Geol. Congr., Alger 1952, Mon. Reg., Ser. 1, 15: 25-36.
- Puxeddu, M., 1981. Structure of the Tuscan basement in the Larderello-Travale geothermal field (Italy). *Proc. 4th Int. Conf. on Basement Tectonics, Oslo, 1981 (in press)*.
- Puxeddu, M., Raggi, G. and Tongiorgi, M., 1979. Descrizione di alcuni sondaggi e osservazioni geologiche nel Paleozoico della zona di Monticiano (Siena). *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 20: 233-242.
- Reutter, K.J., Giese, P. and Closs, H., 1980. Lithospheric split in the descending plate: observations from the Northern Apennines. *Tectonophysics*, 64: T1-T9.
- Ricci, C.A. and Sabatini, G., 1978. Petrogenetic affinity and geodynamic significance of metabasic rocks from Sardinia, Corsica and Provence. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1: 23-38.
- Saupé, F., Marignac, C., Moine, B., Sonet, J. and Zimmermann, J.L., 1982. Datation par les méthodes K/Ar et Rb/Sr de quelques roches de la partie orientale de l'île d'Elbe (Province de Livourne, Italie). *Bull. Minéral.*, 105(3): 236-245.
- Scotese, C.R., Bambach, R.K., Barton, C., Van der Voo, R. and Ziegler, A.M., 1979. Paleozoic base maps. *J. Geol.*, 87: 217-277.
- Seyler, M., 1977. Pétrologie du métamorphisme du Massif des Maures à partir d'une transversale Est-Ouest allant du Réal Martin à Grimaud (Var, France). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 19(5): 1077-1084.
- Simpson, T.A. and Gray, T.R., 1968. 11. The Birmingham Red-Ore District, Alabama. In: J.D. Ridge (Editor), *Ore Deposits in the United States 1933-1967*, 2 vols. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. (A.I.M.E.), New York, N.Y., 1: 187-206.
- Sougy, J., 1961. Les formations paléozoïques du Zemmour Noir; Mauritanie septentrionale. Thèse Dr. État, University of Nancy, Nancy, 695 pp.
- Thompson, J.B. and Norton, S.A., 1968. Paleozoic regional metamorphism in New England and adjacent areas. In: E.A. Zen (Editor), *Studies on Appalachian Geology: Northern and Maritime*, Interscience-Wiley, New York, N.Y., pp. 319-327.
- Tongiorgi, M. and Bagnoli, G., 1981. Stratigraphie du socle paléozoïque de la bordure continentale de l'Apennin septentrional (Italie centrale). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (7e), 23(4): 319-323.

- Truyols, J., Philippot, A. and Julivert, M., 1974. Les formations siluriennes de la zone Cantabrique et leur faune. *Bull. Soc. Géol. Fr. (7e)*, 16(1): 23-35.
- Vai, G.G., 1972. Evidence of Silurian in the Apuan Alps (Tuscany - Italy). *G. Geol.*, 38(1): 349-372.
- Venerandi, J., 1965. Nuove osservazioni sul giacimento ferrifero della Nurra. *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.*, 21: 317-333.
- Vighi, L., 1966. Descrizione di alcuni sondaggi che hanno attraversato lenti anidritico-dolomitiche intercalate alle filladi triassiche (Verrucano) dei dintorni di Massa Marittima (Grosseto-Toscana). In: *Atti Symp. Verrucano, Soc. Toscana Sci. Nat., Pisa*, pp. 72-95.
- Zeck, H.P. and Morthorst, J.R., 1982. Continental tholeiites in the Ti-Zr-Y discrimination diagram. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 5: 193-200.
- Ziegler, A.M., Hansen, K.S., Johnson, M.E., Kelly, M.A., Scotese, C.R. and Van der Voo, R., 1977. Silurian continental distributions, paleogeography, climatology, and biogeography. In: M.W. McElhinny (Editor), *The Past Distribution of Continents. Tectonophysics*, 40: 13-51.



PUBLICATION **C**



Titres des figures

- Figure 1 : Log schématique montrant la disposition spatiale des ensembles lithologiques.
- Figure 2 : Isochores calculées des quartz des loupes d'exsudation des micaschistes.
- Figure 3 : Le système $H_2O - NaCl - KCl - CaCl_2$ (d'après Konnerup - Madsen, 1979) ; interprétation du comportement cryométrique des solutions.
- Figure 4 : Isochores calculées des minéraux des skarns.

Titres des tableaux

- Tableau I : Résultats microthermométriques pour les minéraux des groupes A et B.
 $t^{\circ}h$, $t^{\circ}ffg$, $t^{\circ}fc$ en $^{\circ}C$.
Ph pression à $t^{\circ}h$, en bars.
* pics établis à partir d'un petit nombre de mesures.
() salinités minimales calculées à partir de $t^{\circ}fc$ ou $t^{\circ}ffg$.
- Tableau II : Résultats microthermométriques des minéraux des skarns (Groupe C) ($t^{\circ}h$ soulignées = pics primaires ; i = inférieur à).
- Tableau III : Résultats microthermométriques des minéraux des minéralisations tardives (Groupe D).
- Tableau IV : Résultats des mesures à la MOLE ; pics en mm pour une sensibilité de 1024 FS (i = inférieur à)
- Tableau V : Compositions des fluides (calcul suivant Ramboz, 1980).
(x_{NaCl} = mole/kg H_2O ; X_{NaCl} = fraction molaire)

ETUDE MICROTHERMOMETRIQUE ET A LA MOLE DES INCLUSIONS FLUIDES
DU GISEMENT DE PYRITE DE NICCIOLETA (TOSCANE)
ET DE SON ENCAISSANT META-EVAPORITIQUE

par Roland Déchomets (*)

I - INTRODUCTION

* Cadre géologique

La genèse du gisement de Niccioleta, près de Massa Marittima (Grosseto), et de son encaissant est marquée par la succession de trois phénomènes majeurs dans lesquels les fluides ont joué un rôle considérable : (a) la sédimentation qui fait alterner des sédiments argilo-gréseux et des évaporites (anhydrite et dolomie) ; (b) le métamorphisme régional épizonal ; (c) l'hydrothermalisme, très intense dans la région et au droit du gîte.

Arisi-Rota et Vighi (1971) ont précisé la géologie du gisement, encaissé dans des micaschistes recouverts par, au moins, 100 à 200 m de "Calcare Cavernoso" (Carnien - Norien), suivant une vaste antiforme d'axe N - S. Les amas de pyrite massive sont associés à des lentilles d'anhydrite interstratifiées dans les micaschistes. D'autres amas se trouvaient au contact des micaschistes et du C.C. et dans des fractures du C.C. Des skarns à grenat, à pyroxène et à épidote sont associés à la minéralisation.

(*)

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 158 cours Fauriel,
42023 Saint Etienne Cedex. E.R.A. n° 805 et G.R.E.C.O. n° 52 du C.N.R.S.

Puxeddu et al. (1983) ont établi l'origine grauwackeuse des mica-schistes qu'ils ont corrélés avec les séries siluro-dévonniennes de Buti et des "Filladi Inferiori" (Bagnoli et al., 1979), connues dans le nord de la Toscane. La présence des évaporites est soulignée (Déchomets, 1983) par de légères anomalies en Mg et B affectant les lits schisteux de l'anhydrite. Ces anomalies, enregistrées par les argiles lors du dépôt des évaporites, ont été conservées dans les micas du métamorphisme dont l'intensité n'a jamais dépassé 400-450°C et 2-3 kbar (Déchomets, 1983). Plus tard, des solutions hydrothermales ferrifères, engagées dans des circuits géothermiques liés au magmatisme acide tardi-apenninique, ont entraîné la formation de la pyrite et des skarns. Aucune roche intrusive n'est connue près du gîte dont la genèse relève d'une métasomatose de percolation développée sur des substrats différenciés (Déchomets, a) :

anhydrite →→ grenatite
dolomie →→ pyroxénite
schiste →→ épidotite

La structure des corps minéralisés correspond étroitement à la disposition originelle des substrats et met en évidence le rôle de barrage joué par les lentilles d'anhydrite vis à vis des solutions minéralisantes. La figure 1 donne une représentation schématique de la disposition spatiale des différentes roches.

* But de l'étude

Pour chacun des trois phénomènes définis ci-dessus, les domaines de stabilité des minéraux congénères fixent les conditions physico-chimiques. Mais celles-ci dépendent en priorité du comportement des phases fluides et de leur nature.

Cette note présente les résultats de l'étude des inclusions fluides des minéraux des différentes générations, et apporte des éléments de base à l'étude métallogénique qui est en cours. Les inclusions fluides donnent des renseignements de deux ordres : (a) sur la composition chimique des fluides, (b) sur les conditions physiques au moment du piègeage. L'objectif poursuivi est triple :

(1) Reconstituer la composition des fluides hydrothermaux, leur

origine et les conditions physico-chimique de leur action.

- (2) Évaluer la composition des fluides métamorphiques et déterminer si elle est influencée par la nature particulière du milieu.
- (3) Retrouver les traces éventuelles des saumures sédimentaires.

Les échantillons (80 au total) sont répartis en quatre groupes suivant leur origine :

Groupe A : Les anhydrites et dolomies (3 échantillons).

Groupe B : Les micaschistes ; seuls les quartz des loupes d'exsudation ont donné des résultats (9 éch.). Ce groupe représente une phase du métamorphisme régional.

Groupe C : Les skarns à grenat, pyroxène, épidote, quartz avec parfois la calcite et l'adulaire (18 éch.).

Groupe D : Les roches formées au cours des épisodes tardifs de l'hydrothermalisme (9 éch.).

Une difficulté de l'étude des inclusions des groupes A et B vient de la superposition des transformations hydrothermales tardives.

* Données générales sur la microthermométrie

Les bases générales de l'étude des inclusions fluides ont fait l'objet de nombreuses publications (Roedder, 1972, 1981 ; Weisbrod et al., 1976 ; Hollister et al., 1981), il n'est pas utile d'y revenir. Les mesures ont été faites avec l'installation CHAIXMECA (Poty et al., 1976) du Laboratoire de Géologie de l'Ecole des Mines de Saint Etienne.

L'étude microthermométrique a été complétée par l'analyse à la MOLE d'inclusions sélectionnées, ce qui a permis de préciser la composition des fluides.

A quelques exceptions près les inclusions sont biphasées (L + G). Elles permettent d'effectuer les mesures suivantes :

$t^{\circ}h$ température d'homogénéisation,

$t^{\circ}dfg$ température de début de fusion (eutectique) de la glace,

$t^{\circ} ffg$ température de fin de fusion de la glace,

$t^{\circ} fc$ température de fin de fusion du clathrate (hydrate de CO_2),

$t^{\circ} fh$ température de fin de fusion de l'hydrate $NaCl \cdot 2H_2O$,

$t^{\circ} d$ température de décrépitation,

Vb, le volume du libelle est estimé (charte de Roedder, 1972).

Lorsque c'était possible on a fait un nombre suffisant de mesures pour que les résultats thermométriques possèdent une représentativité statistique. Ces mesures, reportées sur des histogrammes par classes de $10^{\circ}C$ se regroupent en pics dont les valeurs sont reportées dans les tableaux I à III. Certains skarns (à grenats ou épidotes) sont si pauvres en inclusions qu'il faudrait leur consacrer un temps très long pour obtenir un histogramme représentatif. Heureusement, ils ont fourni des mesures globalement suffisamment cohérentes pour être interprétées.

Sur les tableaux I à IV, à partir de $t^{\circ} ffg$, on a calculé la salinité des fluides occlus dans un système équivalent à $H_2O - x\%$ poids $NaCl$ (Roedder, 1962). Avec $t^{\circ} h$ on obtient la densité du fluide à l'homogénéisation (Potter et Brown, 1978). Ph, la pression à $t^{\circ} h$, est estimée suivant Sourirajan et Kennedy (1962) ; Ph et $t^{\circ} h$ correspondent aux P et T minimales de formation et marquent l'origine de l'isochore de formation. $t^{\circ} fc$ ne permet pas d'interprétation sûre en l'absence de CO_2 liquide (Hendel et Hollister, 1981) ; le clathrate, de composition mal définie (Takenouchi et Kennedy, 1965 ; Bozzo et al., 1973), signale seulement la présence de CO_2 .

Peu soluble dans l'eau, moins encore dans les solutions salines (Ellis et Golding, 1963), CO_2 se concentre dans le libelle. Entre $-56.6^{\circ}C$ et $+ 31^{\circ}C$, la pression dans l'inclusion est fixée par $CO_{2l} - CO_{2g}$ si XCO_2 est suffisant ($P = 56$ b à $20^{\circ}C$; Touret et Bottinga, 1979). En l'absence de CO_2 liquide, la pression est fixée très bas par $H_2O_l - H_2O_g$ ($P = 0.02$ b à $20^{\circ}C$; Kennedy et Holser, 1966), et moins encore pour les solutions salines (Sourirajan et Kennedy, 1962), cas représenté à Niccioleta.

* Les analyses à la MOLE

A la suite de l'étude microthermométrie, quelques inclusions ont été étudiées sur l'appareil Jobin-Yvon du C.R.E.G.U. - Nancy en collaboration avec J. Dubessy.

Le seuil de détection d'un gaz est approximativement de 10^{-2} mole/l dans la phase gazeuse (Dhamelincourt et al., 1979). Dans le liquide, SO_4 est détectable à environ $2 \cdot 10^{-3}$ mole/Kg (Dubessy et al., 1982).

CO_2 , CH_4 , N_2 et H_2S ont été recherchés dans la phase gazeuse. SO_4 et quelquefois CO_2 dans la phase liquide.

La MOLE a mis en évidence un très faible pourcentage de volatils (excepté H_2O_g bien sûr) dans les inclusions de Niccioleta. Les résultats présentés dans le tableau IV correspondent à la hauteur normée des pics (en mm).

CO_2 a été rencontré, mais en faible proportion, dans les bulles, et quelquefois dans le liquide, des inclusions des quartz d'exsudation, mais jamais dans les inclusions primaires des minéraux métasomatiques. De petites quantités de CH_4 et N_2 sont sporadiquement détectées dans les inclusions à CO_2 , mais en général, CH_4 , N_2 , H_2S et $SO_4(1)$ sont en dessous du seuil de détection.

Pour les fluides avec CO_2 , la composition a été calculée suivant le protocole de Ramboz (1980). Il est imprécis en l'absence de CO_2 liquide, la pression dans les inclusions étant fixée par $H_2O_l-H_2O_g$ à une valeur très basse, de l'ordre de 0.02 bar à $20^\circ C$. La densité de CO_2g n'est pas connue à cette pression. Elle est de $1.35 \cdot 10^{-3}$ à $127^\circ C$ et 1 bar (Bottinga et Richet, 1981), elle doit être infime à $20^\circ C$ et à 0.02 bar. Sa valeur réelle importe peu compte-tenu de l'erreur sur les mesures. Pour les calculs nous avons pris $dCO_2g = 5 \cdot 10^{-3}$. Dans le tableau V, pour faire apparaître XCO_2 , les compositions des fluides avec CO_2 sont données avec trois décimales.

Les XCO_2 ainsi calculées ne se corrélaient pas directement avec la hauteur des pics mesurée à la MOLE. La hauteur est fonction de $X'CO_2$, la fraction molaire de CO_2 dans le libelle gazeux. $X'CO_2$ étant faible, XCO_2 est quasiment négligeable.

Tous les fluides analysés sont des solutions salines peu chargées en volatils. Cette absence, ou très faible abondance, a aidé l'interprétation des résultats thermométriques en simplifiant les systèmes fluides.

II - RESULTATS POUR LE GROUPE A : LES EVAPORITES

L'interêt de ces échantillons réside dans la présence de solutions hypersalines. Le tableau I rend compte des mesures faites sur des inclusions diphasées (L + G) s'homogénéisant à plus de 300°C et d'origine vraisemblablement métamorphique.

Les anhydrites possèdent également des inclusions à 3 et 4 phases (L + G + C₁ ± C₂) ; C₁ étant un cristal de halite. Assez peu nombreuses, ces inclusions n'ont pas fourni de mesures cohérentes. La plupart décrépitent à plus de 400°C sans changement de phases, certaines subsistent jusqu'à 600°C sans modification apparente, sinon une diminution de V_b et de la taille du cube de sel. Quelques inclusions à trois phases se sont homogénéisées (L + C₁) entre 350 et 475°C et une, à quatre phases, à 519.6°C (L + C₁ + C₂). Nous n'avons jamais observé de fusion des phases cristallines. En cryométrie, deux inclusions triphasées ont donné t^o ffg = -25.4°C ; NaCl n'est pas le seul soluté ce qui est évident dans un récipient en CaSO₄.

Ces inclusions hypersalines n'ont pas été retrouvées ailleurs que dans l'anhydrite.

A quoi correspondent-elles ? Peut-être à des reliques plus ou moins transformées des saumures sédimentaires et diagénétiques ? Le fait qu'on les trouve seulement dans l'anhydrite massive le suggère. Dans un milieu aussi peu perméable, les inclusions primaires ont dû décrépiter lors de l'élévation de la température. Une partie du fluide occlus a été libérée, l'autre, piégée lors de la fermeture des inclusions, a peu été contaminée par les fluides métamorphiques. Le comportement thermométrique de ces inclusions est difficilement interprétable, la solubilité de l'anhydrite étant difficile à évaluer, à haute température, dans le système à H₂O_g + H₂O_l + NaCl_c + NaCl_d.

Blount et Dickson (1969), montrent qu'après un stade de diminution, entre 0 et 300°C environ, la solubilité de l'anhydrite s'accroît ensuite à partir de 350-400°C ; elle est fortement accentuée en présence de NaCl.

On peut supposer qu'au chauffage, la salinité de la solution s'accroît par fusion du cristal de halite (sa taille diminue nettement au début de la montée en température), d'où une dissolution des parois de l'inclusion et un accroissement notable du volume du fluide qui empêche son homogénéisation.

Lors du piégeage du fluide, l'hystérésis de la halite peut influencer sur l'apparition de la bulle.

III - GROUPE B : LES QUARTZ DES LOUPES D'EXSUDATION

Présentant la même paragenèse (quartz + chlorite ± muscovite) que leur encaissant, quoique avec un nombre réduit de phases, les loupes se sont formées à une température voisine de celle des paragenèses des micaschistes qui correspondent au "pic" du métamorphisme prograde. Dans l'épizone, la température est le facteur prépondérant qui détermine les paragenèses. En accord avec Hollister et al. (1979) et Crawford et al. (1979), Pêcher (1980) admet que la formation des loupes prend place après le relâchement des contraintes, phénomène rapide, qui permet l'ouverture des fentes ($P_f > \sigma_3$, la plus petite contrainte de l'ellipsoïde des contraintes anisotropes), mais avant le refroidissement, beaucoup plus lent.

Les fluides occlus dans les quartz ont a priori des compositions bien représentatives des fluides métamorphiques. La température de piégeage est certainement très proche de celle du métamorphisme, mais la pression, probablement abaissée, avoisine la pression lithostatique.

Résultats :

Le tableau I rassemble les résultats obtenus. La présence de CO₂ caractérise ces inclusions (clathrate, platine à écrasement et MOLE). Le clathrate se forme lorsque la glace disparaît ce qui rend la mesure de $t^{\circ}ffg$ très délicate. Sur le tableau I, les valeurs placées en position

intermédiaire, entre $t^{\circ}ffg$ et $t^{\circ}fc$, correspondent vraisemblablement à des pics de $t^{\circ}fc$, lorsque $t^{\circ}ffg$ n'a pas été relevée. La salinité calculée () correspond alors à un minimum.

Les inclusions s'homogénéisent en phase liquide. Quelques inclusions dispersées de N-232 et N-239 s'homogénéisent à haute température (480 - 495°C) à l'état critique. Ce comportement permet d'évaluer leur salinité pour le système H₂O-NaCl (Sourirajan et Kennedy, 1962) : 10 - 11% NaCl, valeur qui s'accorde bien avec les résultats cryométriques des inclusions du pic primaire (indexé I dans le tableau I) et confirme que NaCl est bien le soluté dominant de la solution. Les pics mineurs sont attribués à des inclusions secondaires d'origine hydrothermale.

Une inclusion de N-230, s'homogénéisant à basse température, a permis d'effectuer les mesures suivantes :

$$\begin{aligned} t^{\circ}h &= +239.9^{\circ}C & t^{\circ}fc &= -0.9^{\circ}C \\ t^{\circ}ffg &= ? & t^{\circ}d &\approx 390^{\circ}C \\ t^{\circ}fc_1 & \text{ (} t^{\circ} \text{ de fusion du cristal de halite)} & &= +163.9^{\circ}C \end{aligned}$$

C'est la seule inclusion triphasée (L + G + C₁) vue dans les quartz ; le cristal de halite n'y est apparu qu'après congélation de l'inclusion. Après sa fusion, à $t^{\circ}fc_1 = +163.9^{\circ}C$, de nombreuses tentatives de congélation n'ont pas permis de le faire réapparaître. Des phénomènes de métastabilité pourraient donc fausser l'interprétation des résultats de certaines inclusions (Roedder, 1971) ; ils ne semblent pas intervenir pour les inclusions homogénéisées à haute température.

La MOLE confirme que les inclusions primaires des quartz d'exsudation contiennent toujours un peu de CO₂ et parfois des traces de N₂ et CH₄ (Tabl. IV). Le calcul des compositions de ces fluides (Tabl. V) donne des XCO₂ très faibles (0.1 à 0.2 %).

Conditions P-T du piègeage :

Tous ces quartz présentent un pic de $t^{\circ}h$ très important entre 340 et 380°C et de pics mineurs à plus hautes températures. Le pic à 340 - 380°C est interprété comme celui des inclusions primaires dérivées du métamorphisme.

Pour quatre quartz :

N-230 (370°C, 180 b pour 9% eq. pds NaCl)

N-232 (380°C, 200 b pour 12% eq. pds NaCl)

N-233 (335°C, 130 b pour 10.5% eq. pds NaCl)

N-239 (350°C, 140 b pour 11% eq. pds NaCl)

les densités des fluides, homogénéisés aux conditions P-T rappelées ci-dessus, sont de 0.69 , 0.73 , 0.76 , 0.76 , valeurs éloignées des conditions critiques pour les systèmes H₂O-NaCl considérés.

Nous avons calculé les isochores (fig. 2) en utilisant la méthode et les données de Potter et Brown, (1978). Peu pentées, elles n'atteignent des pressions de 2-3 kbar qu'à 600-700°C. A 400-450°C, températures des paragenèses métamorphiques (Déchomets, 1983), correspondent des pressions de 500 à 1200 b s'accordant bien avec la genèse tardive des loupes, après le relachement des contraintes.

Si, après cette détente, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ et $\sigma_3 = P_f$, et si la pression fluide - qui participe à l'ouverture des fentes - égale la pression lithostatique, la profondeur de mise en place des loupes est évaluée alors à 1500 à 3500 m. Ces conditions sont peu supérieures à celles de l'actuel champ géothermique de Larderello (Bertini et al., 1980).

Composition chimique :

* Les sels en solution

Les inclusions primaires, s'homogénéisant à 340-380°C, contiennent un fluide qui appartient au système ternaire H₂O-NaCl-CO₂. Sa salinité est voisine de 10 ± 1% eq. poids NaCl. L'albite étant stable, NaCl est bien le soluté dominant de la solution dont la composition peut être déduite des résultats cryométriques. Ce raisonnement est justifié en évaluant par le calcul (Frantz et al., 1981 ; Helgeson et al., 1978, 1981) la composition de la solution en équilibre avec une paragenèse de micaschiste à 400°C et 2000 b ; les teneurs en KCl, CaCl₂, MgCl₂, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺,..., sont très faibles par rapport à celles de NaCl, Na⁺

et Cl^- et, de ce fait, peu susceptibles d'influer sur la cryométrie de la solution.

En présence de clathrate, sans CO_2 liquide, la quasi totalité du CO_2 est dans la phase gazeuse. La MOLE (tableaux IV & V) prouve que la proportion de CO_2 dans le libelle lui-même est faible. Le système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ est encore mal connu ; Bozzo et al. (1973) fournissent un diagramme de phase montrant que la présence du clathrate modifie considérablement la salinité apparente de la solution ; un abaissement cryoscopique ($t^{\circ}\text{ffg}$) de -4.5°C , correspond à $\text{H}_2\text{O} - 5\% \text{NaCl}$ en l'absence de CO_2 , et à $\text{H}_2\text{O} - 20\% \text{NaCl}$ à la saturation en CO_2 (CO_2). Pour XCO_2 très faible, l'erreur commise, par défaut, en raisonnant sur $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, l'est aussi.

La pauvreté du contenu en CO_2 et une salinité assez faible ($10 \pm 1\%$ eq. pds NaCl) caractérisent les fluides primaires des loupes quartzieuses.

Selon Crawford (1981b), la salinité des inclusions des métapélites dans l'épizone est extrêmement variable et peut atteindre 23 à 25, et même 40 % eq. pds NaCl , en liaison avec des séquences évaporitiques. Les fluides métamorphiques étant contrôlés par la géochimie des roches ; leur composition est ainsi un héritage indirect du milieu sédimentaire et diagénétique.

Niccioleta n'y fait pas exception ; la sédimentation a été marquée par l'alternance brutale de deux systèmes sédimentaires très différents, l'un détritique, l'autre confiné. Seuls les schistes intimement associés aux évaporites sont riches en Mg et B (Déchomets, 1983). Ceci démontre bien (1) que, là où les saumures ont existé, les schistes ont enregistré leur présence, (2) que, réciproquement, elles n'ont jamais imprégné la masse des micaschistes.

Ces résultats prouvent qu'il n'y a probablement pas eu de niveaux de halite dans la série de Niccioleta ; leur dissolution diagénétique ou métamorphique aurait engendré des fluides riches en NaCl dont les percolations auraient sûrement laissé des traces (inclusions fluides, albitisation,...).

* Le CO₂

Le contenu en CO₂ des fluides de l'épizone est en général faible ; il s'accroît avec le degré de métamorphisme (Crawford, 1981b ; Touret, 1981). Sisson et al. (1981) décrivent des inclusions sans CO₂ dans des quartz associés à des calcaires alors que d'autre quartz en loupes concordantes ont, au contraire, des inclusions à CO₂ dominant. A Niccioleta, la dolomite est restée stable au cours du métamorphisme ce qui suppose une a_{CO_2} assez élevée. Selon Jacobs et Kerrick (1981, fig. 8), l'association dolomite + quartz reste stable même pour des valeurs basses de X_{CO_2} : environ 0.09 pour 450°C et 3 Kb et 0.03 pour 400°C et 2 Kb.

Était-elle plus faible lors de la formation des loupes qui ne sont pas carbonatées ? Une forte diminution de a_{CO_2} n'indique pas une variation importante de X_{CO_2} en raison de la non-idéalité du système H₂O-CO₂ (Kerrick et Jacobs, 1981). Lors de la décompression, a_{CO_2} est fortement diminuée mais les équilibres des minéraux non carbonatés ne sont pas affectés car a_{H_2O} varie peu.

A 2-3 kbar la dolomite est stable avec une solution chlorurée même si X_{CO_2} est peu élevée ; à haute pression et faible X_{CO_2} , la présence de NaCl augmente a_{CO_2} (Jacobs et Kerrick, 1981, fig. 25).

La solubilité de CO₂ dans les solutions salines à haute température dépend beaucoup de P et de la salinité (Takenouchi et Kennedy, 1965). Les diagrammes de Gehrig (1980) visualisent bien l'influence des divers paramètres.

A 400-450°C et 1500 bars, la fraction molaire de CO₂ soluble atteint 0.25 lorsque $X_{NaCl} = 0.025$ (cas du quartz N-230, tableau V) ; à 500 bar, elle ne dépasse pas 0.07 pour la même salinité. A saturation en CO₂, la décompression de 2-3 kbar à 1 kbar entraînerait la libération d'importantes quantités de CO₂. La stabilité de la dolomite imposant des X_{CO_2} très inférieures à la limite d'immiscibilité du système H₂O-CO₂ (0.09 à 0.03 dans le cas calculé, et même moins en présence de NaCl), la libération de CO₂ serait bien inférieure à celle prévue initialement, une partie se fixant sous forme de carbonates "rétrogrades" (Crawford,

1981b), une petite partie pouvant être piégée sous forme d'inclusions riches en CO₂.

La charge carbonatée maximale des schistes est faible (CaO = 1.86 ± 1.27%, Déchomets, 1983). L'absence d'inclusions de faible densité, et les considérations théoriques ci-dessus, permettent de supposer que les fluides du pic de métamorphisme étaient pauvres en CO₂.

* La silice

A haute température, la solubilité de la silice dans H₂O dépend beaucoup de P (Kennedy, 1950). Fournier et al. (1982), Fournier (1983), montrent que la solubilité augmente légèrement avec la salinité et Novgorodov (1975) prouve qu'elle décroît en fonction de XCO₂. Avec XCO₂ faible et la salinité variant peu, la précipitation du quartz des loupes est facilitée par la décompression. Pour l'eau pure à 400°C, le passage de 1750 bars à 1000 bars provoque la précipitation de 0.60 g (1/10^e mole) de SiO₂ par Kg de H₂O, soit 25% de sa charge.

Soulignons que dans des conditions P-T voisines de celles de l'hydrothermalisme, il n'y a pas de transformation notable de l'anhydrite, ni de la dolomite. Diverses raisons l'expliquent : (a) un régime tectonique et hydraulique très différent, (b) l'absence de certains éléments nécessaires à la transformation de l'anhydrite (Fe en particulier), alors que l'on est très loin des conditions P-T de stabilité de la wollastonite.

IV - LES MINÉRAUX DES SKARNS (GROUPE C)

Le tableau II regroupe les mesures provenant des grenats, pyroxènes, épidotes et quartz, ainsi que de quelques calcites et adulaires. Dans les grenats et les épidotes, les inclusions sont très rares. Elles sont nombreuses dans le pyroxène, mais l'on est gêné par la couleur sombre du minéral. Plutôt que de consacrer beaucoup de temps à définir précisément des pics de t^h pour deux ou trois échantillons seulement, nous avons préféré en étudier un plus grand nombre en faisant quelques mesures pour chacun. La valeur statistique de l'ensemble de ces mesures paraît, a priori, plus représentative à l'échelle du gisement. L'homogénéité des résultats confirme ce choix.

Résultats :

Pour les quartz, les valeurs de $t^{\circ}h$ sont dans l'ensemble assez homogènes avec un pic bien marqué entre 375 et 395°C. Dans les grenats, pyroxènes et épidotes associés à ces quartz on retrouve toujours des inclusions correspondant à ce pic. Dans les autres échantillons, de nombreuses mesures sont situées dans la fourchette de 350 à 395°C. Nous considérons que ce sont les inclusions primaires des skarns. Leur salinité varie de 8 à 13 % eq. pds NaCl. Les inclusions secondaires s'homogénéisent à plus basse température et ont une salinité plus faible en général.

La MOLE confirme l'absence de CO₂, CH₄, N₂ et H₂S dans les inclusions primaires des minéraux des skarns (Tabl. IV et V).

Composition chimique des fluides :

La composition des fluides exprimée en % equivalent poids NaCl est déduite de $t^{\circ}ffg$; d et Ph correspondent à la densité sur l'isochore et à la pression d'homogénéisation pour la solution H₂O-NaCl considérée (tableau II).

Les fluides hydrothermaux apparaissent comme des solutions salines à 8 à 13 % eq. pds NaCl. Ici se pose un problème majeur de cette interprétation ; aucun minéral sodique ni potassique n'étant stable (albite et muscovite →→ épidote ; Déchomets, a), les teneurs en Na et K de la solution ne sont pas contrôlées par les équilibres fluides - minéraux. Rien ne prouve que ces deux éléments soient les solutés dominants. Ils pourraient être absents.

Cette indétermination a été levée par une étude cryométrique complémentaire d'une trentaine d'inclusions des quartz des skarns, pour préciser les températures des fusions eutectiques afin d'estimer la nature des solutés présents et leur abondance relative (système H₂O-NaCl-KCl, Roedder, 1971 ; systèmes H₂O-NaCl-CaCl₂ , H₂O-KCl-CaCl₂ et H₂O-NaCl-KCl-CaCl₂, Konnerup - Madsen, 1979). FeCl₂ et MgCl₂ ne sont pas considérés, leurs diagrammes de phases étant mal connus (Crawford, 1981a).

Il n'a pas été possible d'effectuer des mesures précises des fusions eutectiques ($t^{\circ}dfg$), mais on a observé systématiquement le même

comportement pour ces inclusions.

- (1) Congélation brutale vers -60°C à -70°C environ, avec formation d'une glace limpide et homogène.
- (2) Entre -45°C et -25°C environ, la glace prend progressivement un aspect réticulé, grumeleux, puis prismatique.
- (3) Vers -25°C à -20°C il se produit souvent un léger "relâchement" de la bulle.
- (4) La phase liquide s'observe ensuite clairement vers -19°C à -17°C , la glace achève de fondre à $t^{\circ}\text{ffg}$.

Ces observations s'interprètent bien si l'on considère le système quaternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ (fig. 3).

A -52°C , point eutectique ternaire E_{123} (fig. 3a), se forme la première phase liquide, très riche en CaCl_2 ; peu abondante, elle n'est pas visible. De -52°C jusqu'à -22.9°C , la fusion congruente de la glace (de E_{123} à E_{12}) est matérialisée par son changement d'aspect ; réticulé, grumeleux, puis prismatique.

A partir de -22.9°C , il existe deux possibilités (fig. 3b) : (a) soit le liquide évolue vers E_1 , si $\text{NaCl} \gg \text{KCl}$, (b) soit de E_{12} vers E_2 , si $\text{NaCl} > \text{KCl}$. L'accroissement brutal de la proportion de liquide vers -19°C à -17°C montre que le second cas doit être retenu. Le rapport NaCl/KCl est alors de l'ordre de 2 à 3 (Point A, fig. 3b).

Ces observations permettent de conclure que NaCl est bien le soluté principal de ces solutions, que KCl est également abondant (1/2 à 1/3 de NaCl). CaCl_2 est présent à des teneurs beaucoup plus faibles.

L'absence de CO_2 dans les inclusions des skarns est a priori difficile à admettre, les transformations de la dolomite en ayant libéré des quantités colossales. Pour les systèmes ouverts, Walther et Helgeson (1980) ont montré que pour 1 à 2 Kbar et 400 à 500°C , la décarbonatation s'effectue à faible X_{CO_2} (0.05 à 0.3), et moins encore s'il y a sous-saturation de la silice. Nous verrons ultérieurement (Déchomets, b) que les calculs thermodynamiques pour les équilibres dolomite - salite Hed₅₀ donnent des X_{CO_2} comparables en présence d'andradite et de quartz.

L'absence de SO_4 dans la phase liquide est moins surprenante ; pour une solution aqueuse de NaCl de molalité 1 à 2, piégée à 1000 bars entre 300 et 450°C, la teneur maximale en SO_4 ne dépasse pas $5 \cdot 10^{-3}$ mole/kg environ (Blount et Dickson, 1969) ; valeur à la limite de détection du sulfate par la MOLE ($2 \cdot 10^{-3}$ mole/kg ; Dubessy et al., 1983).

Isochores de formation des skarns :

Les isochores de formation des différents minéraux dans le système P-T-X considéré sont présentés sur la figure 4.

Si l'on admet que les skarns se sont formés à des profondeurs au plus égales à celles des quartz d'exsudation ($P_f = 500$ à 1200 bars) le domaine P-T est le suivant :

500 bars -	410°C
750 bars -	440°C
1000 bars -	470°C
1250 bars -	500°C
1500 bars -	530°C

Ces valeurs sont cohérentes avec les conditions admises en d'autres lieux pour les skarns d'infiltration (Zharikov, 1970 ; Einaudi et al., 1981) et avec le contexte géologique des skarns du Sud de la Toscane (Tanelli, 1977 ; Dallegno et al., 1979).

L'étude des équilibres minéraux permettra ultérieurement de fixer précisément les conditions P-T de formation en définissant des intersections des limites des domaines de stabilité des minéraux avec les isochores (Déchomets, b).

V - LES MINÉRAUX HYDROTHERMAUX TARDIFS (GROUPE D)

Le groupe D rassemble des échantillons divers qui ont en commun d'être postérieurs aux skarns. Leur chronologie est grosso modo la suivante :

- 1 - Skarns à amphibole : amphibole + quartz + calcite + pyrite ± héma-

tite. Une forte proportion de ces skarns dérive de pyroxénite par altération hydrothermale. Le reste provient de la métasomatose (tardive ?) de carbonates.

- 2 - Paragenèse à calcite - pyrite, bien représentée dans le chantier nord de la mine, au toit de la pyrite massive.
- 3 - Minéralisation à blende - pyrite - galène - chalcopryrite et sulfosels complexes ("solfuri misti"), à gangue de quartz et calcite. Elle est essentiellement filonienne.
- 4 - Minéraux tardifs : N-254 correspond à de rares filonets de quartz recoupant la pyrite massive, N-261 à des cristaux de quartz hyalin des géodes de l'anhydrite, N-196 à des cristaux de celestite (SrSO_4), en association avec gypse et S natif, recouvrant les quartz précédents.

Les résultats sont rassemblés sur le tableau III. Quelques échantillons présentent du CO_2 en infime proportion. Les tableaux IV et V donnent les résultats des mesures à la MOLE sur les inclusions des quartz N-254 et N-261. On n'y détecte aucun gaz, autre que H_2O_g .

A l'exception des amphiboles, ces minéraux sont la marque d'épisodes hydrothermaux mineurs sans influence réelle sur les processus métallogéniques proprement dits. Les compositions chimiques des fluides sont données sur le tableau III.

Deux faits sont à souligner : (a) les mesures de $t^{\circ}\text{h}$ sur les blends donnent des résultats légèrement différents de ceux de Lattanzi (1982) pour les blends brun-rougeâtre (B) et jaunes (C). Comme cet auteur, nous avons trop peu de mesures pour expliquer leur disparité. Dans les deux cas, la blende claire, tardive, correspond à un fluide plus froid ; (b) Les minéraux des géodes, qui sont les derniers à s'être mis en place (quartz, celestite, gypse, S natif), présentent des inclusions, sûrement primaires, s'homogénéisant à des températures élevées, indiquent que les derniers épisodes hydrothermaux ont eu lieu dans des conditions thermiques encore très rigoureuses.

VI - CONCLUSION

Cette étude a été menée essentiellement dans le but de préciser les conditions P-T-X des principaux phénomènes à l'origine de la formation du gîte de Niccioleta. Nous en rappellerons ici les résultats directement utilisables pour les études physico-chimiques en cours.

* Le principal phénomène métallogénique est la métasomatose ferri-fère ; les isochores construits à partir des inclusions fluides des minéraux des skarns situent le domaine P-T entre 500 b et 410°C et 1500 b et 530°C. Les solutions ont des salinités de l'ordre de 8 à 13 % équivalent poids NaCl. Il a été démontré que, bien qu'il n'y ait pas de minéraux alcalins stables, NaCl et KCl sont bien les composants majeurs de ces solutions, avec NaCl/KCl voisin de 2 à 3 et CaCl₂ à des teneurs très faibles.

Les décarbonatations métasomatiques en milieu ouvert n'exigent pas des XCO₂ élevées, surtout lorsque les pyroxènes qui en découlent sont ferrifères. L'absence apparente de SO₄²⁻ s'explique par les limites de détection de la MOLE.

En ce qui concerne les minéraux hydrothermaux tardifs, rappelons seulement qu'ils sont nés de fluides légèrement moins salins, sans CO₂, mais à des températures supérieures à 350°C. Peut-être faut-il envisager des pressions plus faibles que pour les skarns ?

* Le métamorphisme régional épizonal, antérieur à la skarnification, dont les équilibres minéralogiques indiquent un domaine P-T de 2-3 Kb et 400-450°C, a été étudié à partir des inclusions des quartz d'exsudation. Les isochores obtenus ne permettent pas d'approcher les conditions P-T ci-dessus, ce qui est tout à fait classique pour ces matériaux dont on connaît l'origine tardi-métamorphique. La pression de formation des loupes est sûrement très inférieure à 2-3 kb. La composition chimique des fluides est plus significative, avec une salinité de 10 ± 1 % eq. pds NaCl (NaCl

et KCl sont les solutés dominants) et une X_{CO_2} encore assez basse.

La faible salinité de ces inclusions, dans certaines séries évaporitiques il en existe à 40 % eq. pds NaCl, indique qu'il n'y a jamais eu de halite dans la série de Niccioleta. On n'y constate par ailleurs aucune tendance à des transformations sodiques (albitisation par exemple).

L'héritage direct (saumures), ou indirect (par le biais de la minéralogie), du milieu évaporitique n'apparaît pas au niveau des fluides baignant les micaschistes, ce qui correspond bien à la géochimie de la série (Déchomets, 1983).

* Pourtant, on retrouve dans les anhydrites massives de rares inclusions à trois ou quatre phases ($L + V + C_1 \pm C_2$), présentant un cristal de halite (C_1) assez volumineux. Le comportement thermométrique de ces inclusions est aberrant, et les résultats inutilisables. Elles correspondent - c'est l'hypothèse la plus vraisemblable - à des reliques, peu transformées, des saumures sédimentaires et diagénétiques ayant formé l'anhydrite.

Leur présence confirme que les dépôts ont bien eu lieu dans un bassin évaporitique sursalé, ce qui avait été démontré par la géologie et par la géochimie, mais les saumures n'ont jamais imprégné la masse des micaschistes.

* Il est intéressant de constater que les fluides métamorphiques et hydrothermaux n'apparaissent en fait pas fondamentalement différents, au moins en ce qui concerne leur charge saline, leur contenu en élément majeurs et les conditions P-T de leur action. Leurs contenus en volatils ne peuvent pas être évalués avec certitude, et il y a des paramètres essentiels tels f_{H_2S} et a_{Fe} que cette étude ne prend pas en compte.

Apparaissent surtout très différents, les régimes hydrauliques du métamorphisme et de l'hydrothermalisme. Lors du métamorphisme, les solutions, circulant très peu, ont leur composition fixée par celles des roches qu'elles baignent ; elles appartiennent au système rocheux et participent aux équilibres paragénétiques. Au cours du second, la composition

des solutions, au moins pour certains constituants, est fixée, hors du système, à leur "source" ; leur renouvellement constant maintient le déséquilibre avec les milieux qu'elles traversent ; chaque milieu se transforme en une paragenèse qui tend vers l'équilibre avec le fluide, en tenant compte principalement de la mobilité des éléments du système fluide - minéraux, de la nature des phases présentes, des vitesses de réactions et du flux hydrothermal.

Remerciements

L'auteur remercie le C.R.E.G.U.-Nancy qui a permis l'étude à la MOLE, et J. Dubessy pour la participation active qu'il a prise à ces mesures et à leur interprétation. M. Cuney et B. Moine ont aidé, par leurs conseils, à la présentation de ces résultats.

Soumis au BULLETIN SUISSE le 1er Septembre 1983.



Résumé :

La microthermométrie, complétée par l'étude précise des fusions eutectiques et des analyses à la MOLE-Raman, permet de déterminer la nature des fluides associés aux trois phénomènes majeurs - sédimentation, métamorphisme, métasomatose - qui ont formé le gisement et son encaissant, et de préciser les conditions P-T de leur action.

Au cours de la métasomatose, aucun minéral sodique ou potassique n'est stable. L'interprétation des fusions eutectiques montre que NaCl, KCl et CaCl₂ sont quand même les solutés dominants. La salinité est comprise entre 8 et 13 % eq. pds NaCl. Les teneurs en CO₂, CH₄, N₂, H₂S et SO₄(1) sont très basses. Les conditions P-T sont entre 500 b - 410°C et 1500 b - 530°C.

Les fluides des loupes quartzzeuses du métamorphisme - 2-3 Kb et 400-450°C, d'après les paragenèses - ont une salinité de 10 ± 1 % eq. pds NaCl et une XCO₂ de 0.1 % environ. Les micaschistes n'ont donc pas les fluides hypersalins qui caractérisent certaines séries d'origine évaporitique. A 400-450°C, les pressions isochores ne dépassent pas 1200 b ; résultat normal pour les loupes.

Dans les anhydrites, et là seulement, il y a des inclusions hypersalines à halite. Leur comportement thermométrique est aberrant ; il peut s'expliquer par la solubilité rétrograde de l'anhydrite. Ces saumures correspondent, probablement, à des reliques des solutions sédimentaires et diagénétiques à l'origine des évaporites. Elles n'ont jamais imprégné les micaschistes.

Abstract :

The microthermometry, completed by the study of the eutectic meltings and the MOLE-Raman microprobe analysis, allows to determine the fluids nature associated with the three phenomenons of first importance - sedimentation, metamorphism, metasomatism - which have formed the ore-deposit and its surroundings, and to specify the P-T conditions of their action.

During the metasomatism, no sodic or potassic mineral is stable. The interpretation of eutectics meltings shows that NaCl, KCl and CaCl₂ are nevertheless the dominants dissolved species. The salinity is between 8 and 13 wt. % eq. NaCl. The CO₂, CH₄, N₂, H₂S and SO₄(l) contents are very low. The P-T conditions are between 500 b - 410°C and 1500 b - 530°C.

The fluids of epizonal metamorphic quartz lenses - 2-3 Kb and 400-450°C, according to the paragenesis - have a salinity of 10 ± 1 wt. % eq. NaCl and a XCO₂ of about 0.1 %. The micaschists-rocks do not contain the hypersalines fluids characterizing some evaporitic series. At 400-450°C, the isochoric pressures do not exceed 1200 b, which is an usual result for the quartz of metamorphic lenses.

In the anhydrites, and in them only, there are hypersalines inclusions with a halite crystal. Their thermometric behaviour is aberrant ; it can be explained by the retrograde solubility of the anhydrite. These brines probably correspond to relics of sedimentary and diagenetic solutions that were at the origin of the evaporite-rocks. They have never permeated micaschists-rocks.

Bibliographie

- ARISI-ROTA F., VIGHI L., (1971). Le mineralizzazioni a pirite e a solfuri misti del la Toscana meridionale. Rend. Soc. It. Mineral. Petrol., 27, p.169-210, p.357-422
- BAGNOLI G., GIANELLI G., PUXEDDU M., RAU A., SQUARCI P., TONGIORGI M., (1979). A tentative of stratigraphic reconstruction of the Tuscan Paleozoic basement. Mem. Soc. Geol. It., 20, p. 99-116
- BERTINI G., GIOVANNONI A., STEPHANI G.C., GIANELLI G., PUXEDDU M., SQUARCI P., (1980). Deep exploration in Larderello field : Sasso 22 drilling venture. In Stub, A.S. and Ungenach P. Eds. Advances in European geothermal research : Dordrecht D. Reidel, p. 303-311.
- BLOUNT C.W., DICKSON F.W., (1969). The solubility of anhydrite (CaSO_4) in $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ from 0 to 450°C and 1 to 1000 b. Geochim. Cosmochim., 33, 2, p. 227-245
- BOTTINGA Y., RICHT P., (1981). High pressure and temperature equation of state and calculation of the thermodynamic properties of gaseous carbon dioxide. Am. J. Sci., 281, p. 615-660
- BOZZO A.T., CHEN H.S., KASS J.R., BARDHUN M., (1973). The properties of the hydrate of chlorine and carbon dioxide. 4th Int. Symp. on Fresh Water from the Sea, 3, p. 437-451
- CRAWFORD M.L., (1981 a). Phase equilibria in aqueous. In "Fluid inclusions : applications to petrology". Miner. Assoc. Canada, Short Course Handbook, 6, p. 75-100
- CRAWFORD M.L., (1981 b). Fluid inclusions in metamorphic rocks - low and medium grade. In "Fluid inclusions : applications to petrology". Miner. Assoc. Canada, Short Course Handbook, 6, p. 157-176
- CRAWFORD M.L., FILER J., WOOD C., (1979). Saline fluid inclusions associated with retrograde metamorphism. Bull. Min., 102, 5-6, p. 562-568
- DALLEGNO A., GIANELLI G., LATTANZI P., TANELLI G., (1979). Pyrite deposits of the Gavorrano area, Grosseto. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., serie A, LXXXVI, p.127-165
- DECHOMETS R., (1983 , sous presse). Particularités chimiques et minéralogiques de la série méta-évaporitique paléozoïque du gisement de pyrite de Niccioleta, Toscane, Italie. Bull. Soc. Géol. Fr.
- DECHOMETS R., (a, en prép.). Sur l'origine de la pyrite et des skarns du gisement de Niccioleta, Toscane, Italie (I - Les principales transformations métasomatiques, la mobilité des éléments.
- DECHOMETS R., (b, en prép.). Sur l'origine de la pyrite et des skarns du gisement de Niccioleta, Toscane, Italie (II - Les conditions physico-chimiques de la métallogenèse).

- DHAMELINCOURT P., BENY J.M., DUBESSY J., POTY B., (1979). Analyse d'inclusions fluides à la microsonde M.O.L.E. à effet Raman. Bull. Min., 102, p. 600-610.
- DUBESSY J., AUDEOUD D., WILKINS B., KOSTOLANYI C., (1982). The use of the Raman microprobe môle in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. Chem. Geol., 37, p. 137-150
- DUBESSY J., GEISLER D., KOSTOLANYI C., VERNET M., (1983). The determination of sulfate in fluid inclusions using the MOLE Raman microprobe. Application to a Keuper halite and geochemical consequences.
- EINAUDI M.T., MEINERT L.D., NEWBERRY R.J., (1981). Skarns deposits. Econ. Geol. Seventy-Fifth Anniversary Vol., p. 317-391
- ELLIS A.J., GOLDING R.M., (1963). The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and sodium chloride solutions. Amer. J. Sci., 261, p. 47-60
- FOURNIER R.O., (1983). A method of calculating quartz solubilities in aqueous chloride solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 3, p. 579-586.
- FOURNIER R.O., ROSENBAUER R.J., BISCHOFF J.L., (1982). The solubility of quartz in aqueous sodium chloride solution at 350°C and 180 to 500 b. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, p. 1975-1978
- FRANTZ J.D., POPP R.K., BOCTOR N.Z., (1981). Mineral-solution equilibria : V- Solubilities of rock-forming minerals in supercritical fluids. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1, p. 69-78
- GEHRIG M., (1980). Phasengleichgewichte und PVT - daten ternärer mischungen aus wasser kohlendioxid und natriumchlorid bis 3 kbar und 550°C. Thesis, Inst. Phys. Chem., Univ. Karlsruhe.
- HELGESON H.C., DELANY J.M., NESBITT H.W., BIRD D.K., (1978). Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. Am. J. Sci., 278 A, p. 1-227
- HELGESON H.C., KIRKHAM D.H., FLOWERS G.C., (1981). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures : IV. Calculations of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 Kb. Am. J. Sci., 281, 10, p. 1249-1516
- HENDEL E.M., HOLLISTER L.S., (1981). An empirical solvus for CO₂ - H₂O -2.6 wt % salt. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, p. 225-228
- HOLLISTER L.S., BURRUS R.C., HENRY D.L., HENDEL E.M., (1979). Physical conditions during uplift of metamorphic terranes, as recorded by fluid inclusions. Bull. Min., 102, 5-6, p. 555-561
- HOLLISTER L.S., CRAWFORD M.L., ROEDDER E., BURRUS R.C., SPOONER E.T.C., TOURET J., (1981). Practical aspects of microthermometry. In "Fluid inclusions : applications to petrology". Miner. Assoc. Canada, Short Course Handbook, 6, p. 278-301

- JACOBS G.K., KERRICK D.M., (1981). Devolatilization equilibria in H₂O - CO₂ and H₂O - CO₂ - NaCl fluids : an experimental and thermodynamic evaluation at deviated pressures and temperatures. Am. Miner., 66, p. 1135-1153.
- KENNEDY G.C., (1950). A portion of the system silica - water. Econ. Geol., 45, p. 629-659
- KENNEDY G.C., HOLSER W.T., (1966). Pressure - volume - temperature and phase relations of water and carbon dioxide. In Handbook of Physical Constants, Geol. Soc. Amer. Memoir, 97, p. 374-422
- KERRICK D.M., JACOBS G.K., (1981). A modified Redlich-Kwong equation for H₂O, CO₂ and H₂O - CO₂ mixtures at elevated pressures and temperatures. Am. J. Sci., 281, p. 735-767
- KONNERUP-MADSEN J., (1979). Fluid inclusions in quartz from deep-seated granitic intrusion, South Norway. Lithos, 12, p. 13-23.
- LATTANZI P., (1982). Fluid inclusions and stratigraphy of sphalerite from the pyrite and base metal deposits of southern Tuscany, Italy ; a preliminary report. VI Symp. I.A.G.O.D., Tbilisi, Sept. 1982.
- NOVGORODOV P.G., (1975). Solubility of quartz in H₂O - CO₂ mixtures at 700°C and pressures of 3 and 5 kbar. Geochem. Int., p. 122-126
- PECHER A. (1980). Déformations et métamorphisme associés à une zone de cisaillement. Exemple du grand chevauchement central himalayen (M.C.T.), transversale des Annapurnas et du Manaslu, Népal. Thèse Doct. Etat, Grenoble, 354p.
- POTTER R.W., BROWN D.L., (1978). The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 500°C at pressure up to 2000 bars, based on a regression of available data in literature. U.S. Geol. Survey Bull., 1421c, 36p.
- POTY B., LEROY J., JACHIMOWICZ L., (1976). Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope : l'installation de microthermométrie Chaixméca. Bull. Min., 99, p. 182-186
- PUXEDDU M., SAUPE F., DECHOMETS R., GIANELLI G., MOINE B., (à paraître) Geochemistry and stratigraphic correlations. (Application to the investigation of geothermal and mineral resources of Tuscany, Italy). Chem. Geol.
- RAMBOZ C., (1980). Géochimie et étude des phases fluides de gisements et indices d'étain - tungstène du sud du Massif Central (France). Thèse Spec., Nancy, 278 p.
- RAMBOZ C., PICHAVANT M., WEISBROD A., (1982). Fluid immiscibility in natural processes : use and misuse of fluid inclusion data : II- Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. Chem. Geol., 37, p. 29-48
- ROEDDER E., (1962). Studies in fluid inclusions : I Low temperature application of a dual purpose freezing and heating stage. Econ. Geol., 57, p. 1045-1061

- ROEDDER E., (1971). Fluid inclusion study on the porphyry-type ore deposit at Bingham, Butte, Montana, and Climax, Colorado. Econ. Geol., 66, p. 98-120
- ROEDDER E., (1971). Metastability in fluid inclusions. Soc. Min. Geol. Japan Spec. Issue, 3, p. 327-334
- ROEDDER E., (1972). Data of geochemistry Sixth Ed. : Composition of fluid inclusions. Geol. Surv. Prof. Paper, 440-455, 164 p.
- ROEDDER E., (1979). Fluid inclusions as samples of ore fluids. In "Geochemistry of hydrothermal ore-deposits", 2nd Ed. H.L. Barnes, John Wiley & sons, p. 684-737
- ROEDDER E., (1981). Origin of fluid inclusions and changes that occur after trapping. In "Fluid inclusions : applications to petrology". Miner. Assoc. Canada, Short Course Handbook, 6, p. 101-129
- SISSON V.B., CRAWFORD M.L., THOMPSON P.H., (1981). CO₂ brines immiscibility at high temperatures, evidences from calcareous meta-sedimentary rocks. Contrib. Mineral. Petrol., 78, 4, p. 371-378
- SOURIRAJAN S., KENNEDY G.C., (1962). The system H₂O-NaCl at elevated temperatures and pressures. Am. J. Sci., 260, p. 115-141
- TAKENOUCI S., KENNEDY G.C., (1964). The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures. Am. J. Sci., 262, p. 1055-1064
- TAKENOUCI S., KENNEDY G.C., (1965). Dissociation pressures of the phase CO₂,5.75H₂O . J. Geol., 73, 2, p. 383-389
- TAKENOUCI S., KENNEDY G.C., (1965). The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. Amer. J. Sci., 263, p. 445-454
- TANELLI G., (1977). I giacimenti a skarn della Toscana. R.C. Soc. Ital. Miner. Petrol., 33, 2, p. 875-903
- TOURET J., (1981). Fluid inclusions in high grade metamorphic rocks. In "Fluid inclusions : applications to petrology". Miner. Assoc. Canada, Short Course Handbook, 6, p. 182-204
- TOURET J., BOTTINGA Y., (1979). Equations d'état pour le CO₂ : application aux inclusions carboniques. Bull. Min., 102, 5-6, p. 577-583
- WALTHER J.V., HELGESON H.C., (1980). Description and interpretation of metasomatism phase relations at high pressures and temperatures : 1- Equilibrium activities of ionic species in non-ideal mixtures of CO₂ and H₂O. Am. J. Sci., 280, p. 575-606.
- WEISBROD A., POTY B., TOURET J., (1976). Les inclusions fluides en géochimie - pétrologie : tendances actuelles. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 99, p. 140-152
- ZHARIKOV V.A., (1970). Skarns. Intern. Geol. Rev., 12, p.541-559, p.619-647, p. 760-775

Roche	Echantillon	Minéral	t ^h	t [°] ffg	t [°] fc	Pic	%eq.NaCl d	Phbar	Observations	
A/ Roches sédimentaires										
Anhydrite	N-38	Anhydrite	340	-7.4	-1.2		11	0.77	135	Inclusions à 2 phases Nombreux cristaux négatifs
Anhydrite	N-226	Anhydrite	325	-3.5			(5.5)	0.73	135	
Dolomie	N-46	Dolomite	380* 425*	-5.4			8.5	0.68	205	
B/ Roches métamorphiques										
Loupe exsud.	N-229	Quartz	370 420* 460*	-4.3		I	(7)	0.66	185	Nombreux cristaux négatifs
"	N-230	Quartz	295* 370	-6.	-0.9 -1.0	I	9	0.69	180	
"	N-231	Quartz	350 400	-3.5 -4.6		I	(5.5) (7.5)	0.68 0.61	150 270	Une I.F. à 3 ph. (Cf texte) Nombreux cristaux négatifs
"	N-232	Quartz	340 380 440 485	-4.8 -8.	-3.7	I	(8) 12	0.72 0.73	135 200	
"	N-233	Quartz	335	-7.*	-4.6	I	10.5	0.76	130	I.F. t ^h pour d critique
"	N-238	Quartz	415	-4.7		II	(8)	0.60	300	
"	N-239	Quartz	265* 350 400 440 495	-7.5	-4.5 -4.9 -5.6	I	11 (8) (8.5)	0.76 0.62 0.55	140 265 400	Nombreux cristaux négatifs I.F. t ^h pour d critique
"	N-241	Quartz	380*			I				
"	N-242	Quartz	280* 340* 400*			I?				

Tableau I : Résultats microthermométriques pour les minéraux

des groupes A et B.

t^h, t[°]ffg, t[°]fc en °C.

Ph pression à t^h, en bars.

* pics établis à partir d'un petit nombre de mesures.

() salinités minimales calculées à partir de t[°]fc ou t[°]ffg.

Roche	Echantillon	Minéral	<u>t^h</u>	t ^{ffg}	Pic	%NaCl	d	Ph _{bar}	Observations
<u>Skarns à grenat</u>									
Grenatite	N-17c	Grenat	280	-6.7	II	10.	0.85	i120	1 mesure seulement
"	N-19bc	Quartz	275	-0.9		3.	0.78	i120	quartz avec grenats
			325	-5.5		8.5	0.76	130	3 mesures
"	N-81	Quartz	<u>375</u>	-5.6*	I	8.5*	0.68	190	Qz + Gt + Ben
"	N-83	Quartz	285	-5.3		8.	0.82	i120	
			340	-5.4		8.5	0.73	130	
			<u>385</u>	-6.9	I	10.5			
				-8.4		12.	0.70	210	
		Grenat	300	-4.4		7.	0.79	i120	5 mesures
			340	-6.4		10.	0.75	130	
			<u>375</u>	-7.5*	I	11.	0.72	185	1 mesure de t ^{fg}
Grenatite	N-119	Grenat	<u>392</u>		I				3 mes. peu précises
"	N-188	Grenat	<u>350</u>	-7.2	I	10.5	0.74	140	2 mes. t ^b ; 1 de t ^{fg}
"	N-211	Grenat	310	-3.1		5.	0.74	i120	2 mesures t ^{fg}
			<u>380</u>		I				2 mesures
<u>Skarns à pyroxène et grenat</u>									
Pyroxénite	N-05e	Pyroxène	<u>370</u>	-6.5	I	10.	0.70	175	1 mesure
		Grenat	283						Qz contenant des Gts
		Quartz	<u>375</u>	-4.1	I	6.5	0.64	200	
<u>Skarns à pyroxène</u>									
Pyroxénite	N-16	Calcite	240	-3.0		5.	0.85	i120	Post pyroxène ?
			<u>370</u>		I				
"	N-174e	Pyroxène	<u>390</u>		I				5 mesures
"	N-186	Pyroxène	345	-6.1		9.5	0.81	140	2 mesures
			<u>370</u>		I				6 mesure
		Calcite	290						
<u>Skarns à épidote</u>									
Epidotite	N-01	Epidote	365		I?				2 mesures
			<u>385</u>		I				1 mesure
		Quartz	<u>395</u>	-4.9		7.			
				-7.3	I	11.	0.65	250	
"	N-27	Epidote	<u>385</u>		I				5 mesures
"	N-44c	Calcite	280	-2.1*		3*	0.78	i120	3 mesures, hydrate ?
		Adulaire	345						1 mesure
			<u>375</u>	-2.2*		3*	0.59	210	hydrate ?
"	N-48	Epidote	<u>368*</u>		I				1 mesure peu précise
		Quartz	<u>378</u>		I				
		Calcite	325						
			<u>375</u> à 390		I				tardi-skarn
		Adulaire	220	-5.4		8.5	0.90	i120	5 mesures
			250						2 mesures
Epidotite	N-225a	Epidote	<u>375</u>	-6.6	I	10.	0.70	190	4 mesures
"	N-221	Epidote	<u>370</u>	-7.0	I	10.5	0.71	190	
		Pyroxène	<u>375</u>	-6.6		10.	0.70		
				-9.3	I	13.	0.74	190	
Veinule/sch.	N-227	Epidote	298						1 inclusion
			<u>355</u>		I				2 mesures

Tableau II : Résultats microthermométriques des minéraux des skarns (Groupe C) (t^h soulignées = pics primaires ; i = inférieur à).

Roche	Echantillon	Minéral	t°h	t°Efg	t°fc	Pic	%eq.NaCl d	Phbar	Observations	
<u>Skarn à amphibole</u>										
	N-91e	Quartz	270 310 350	-6.0 -5.7 -4.9		I	9. 8.5 7.5	0.85 0.78 0.71	i120 i120 175	5 mesures 3 mesures seulement
<u>Association calcite - pyrite</u>										
	N-93	Calcite	265 315 400	-4.4	-1.1	I?	7.	0.84	i120	8 points 3 points
	N-129	Calcite	270 330	-3.5 -6.1	-1.9 -4.5	I? I?	5.5 9.5	0.81 0.78	i120 i120	
<u>Paragenèse D.P.G.C.</u>										
	N-60	Blende	310			I				Blende sombre, 6 points
	N-216	Blende Calcite	315 320 360	-4.8 -5.8 -4.6		I	7.5 9. 7.5	0.78 0.77 0.71	i120 i120 160	Blende sombre, 4 mesures
	N-226f	Blende	180 220	-3.6 -3.6			6. 6.	0.94 0.90	i120 i120	Blende claire tardive 6 mesures
<u>Minéraux tardifs</u>										
	N-254	Quartz	250 340	-4.5 -3.3	-2.7 -1.1	I?	7. 5.5	0.86 0.69	i120 130	
	N-261	Quartz	250 310	-1.1 -1.4		I?	2. 2.5	0.81 0.71	i120 i120	Crist. dans géodes Pas de CO ₂ (MOLE)
	N-196	Celestite	370	-1.8		I	3.	0.59	195	Assoc. Gypse + SrSO ₄ + S nat

Tableau III : Résultats microthermométriques des minéraux des minéralisations tardives (Groupe D).

Échantillon	Minéral	n.incl.	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ S	SO ₄ /liq	t ^h	t°FEG	t°Fc	Pic	WNaCl	d	Phbar	Vbulle	
<u>Quartz d'exsudation</u>																
N-230	Quartz	1	150	0	0	0	-	376.7	-6.0	-1.3	I	9.2	0.69	200	Vb=308	
		2	386	0	25	0	0	375.6	-6.4	-0.9	I	9.8	0.70	200	=408	
			37(CO ₂ /liquide)													
N-232	Quartz	1	110	0	0	0	-	329.9	?	-4.1	II	(6.6)	?	1120	Vb=408	
		2	80	0	0	0	0	327.6	-8.9	-5.2	II	12.8	0.81	1120	=408	
		3	85	0	0	0	0	376.4	-7.2	-3.8	I	10.8	0.72	195	=408	
		4	0	-	-	-	-									
<u>Skarns</u>																
N-221	Epid. Pyroxène	1	0	0	0	0	-	371.3	-7.7		I	11.5	0.72	175	Vb=308	
		2	0	0	0	0	-	374.2	-9.3		I	13.3	0.74	185	=308	
N-83	Grenat. Quartz	1	0	0	0	0	0	302.1	-4.4		II	7.0	0.79	1120	Vb=308	
		2	50	0	0	0	-	346.5	-5.4		II	8.4	0.72	130	=458	
N-05	Pyroxène	1	0	0	0	0	-	367.4	-6.4		I	9.8	0.72	175	Vb=508	
N-01	Rpid. Quartz	1	24	0	9	0	-	350.4	-4.8		II?	7.5	0.71	175	Vb=408	
<u>Minéraux tardifs</u>																
N-129	Calcite	1	Fluorescence parasite					344.0	-6.1	-4.5		I	9.4	0.73	135	Vb=308
N-254	Quartz	1	0	0	0	0	-	277.5	-5.2		I	8.1	0.83	1120	Vb=258	
N-261	Quartz	1	0	0	0	0	-	264.3	-1.0		I?	1.7	0.77	1120	Vb=208	

Tableau IV : Résultats des mesures à la MOLE ; pics en mm pour une sensibilité de 1024 FS (i = inférieur à)

Minéral	n° incl.	Phase	Volume	mesures		MOLE (picn mm)	calculée	Observations
N-230 Quartz	1	H ₂ O	0.7	t°h=376.7 t°Ffg=-6.0	d=0.69 xNaCl=2.76		XH ₂ O= 0.973 XNaCl=0.025	Fluide métamorphique
		CO ₂	0.3	t°Fc=-1.3		hCO ₂ =150 hCH ₄ =0 hN ₂ =0 hH ₂ S=0	XCO ₂ = 0.001	
	2	H ₂ O	0.6	t°h=375.6 t°Ffg=-6.4	d=0.70 xNaCl=2.93	hSO ₄ =0	XH ₂ O= 0.970 XNaCl=0.020	Fluide métamorphique
		CO ₂	0.4	t°Fc=-0.9		hCO ₂ =386 hCH ₄ =t hN ₂ =25 hH ₂ S=0	XCO ₂ = 0.002	
N-232 Quartz	2	H ₂ O	0.6	t°h=327.6 t°Ffg=-8.9	d=0.81 xNaCl=3.80		XH ₂ O= 0.962 XNaCl=0.036	Inclusion secondaire
		CO ₂	0.4	t°Fc=-5.2		hCO ₂ =80 hCH ₄ =hN ₂ =hH ₂ S=0	XCO ₂ = 0.001	
	3	H ₂ O	0.6	t°h=376.4 t°Ffg=-7.2	d=0.72 xNaCl=3.22	hSO ₄ =0	XH ₂ O= 0.966 XNaCl=0.031	Fluide métamorphique
		CO ₂	0.4	t°Fc=-3.8		hCO ₂ =85 hN ₂ =t hCH ₄ =hH ₂ S=0	XCO ₂ = 0.002	
N-221 Pyroxène	1	H ₂ O(l)	0.75	t°h=371.9 t°Ffg=-7.7	d=0.72 xNaCl=3.43		XH ₂ O= 0.96 XNaCl=0.03	Fluide métasomatique
		H ₂ O(v)	0.25			tous h=0		
	2	H ₂ O(l)	0.70	t°h=374.2 t°Ffg=-9.3	d=0.74 xNaCl=3.94		XH ₂ O= 0.96 XNaCl=0.04	Fluide métasomatique
		H ₂ O(v)	0.30			tous h=0		
N-03 (Quartz dans grenat)	1	H ₂ O(l)	0.70	t°h=302.1 t°Ffg=-4.4	d=0.79 xNaCl=2.11		XH ₂ O= 0.98 XNaCl=0.02	Inclusion secondaire
		H ₂ O(v)	0.30			tous h=0		
	2	H ₂ O	0.55	t°h=346.5 t°Ffg=-5.4	d=0.72 xNaCl=2.53		XH ₂ O= 0.976 XNaCl=0.023	Inclusion secondaire
		CO ₂	0.45			hCO ₂ =50 hCH ₄ =hN ₂ =hH ₂ S=0	XCO ₂ = t	
N-05 Pyroxène	1	H ₂ O(l)	0.50	t°h=367.4 t°Ffg=-6.4	d=0.72 xNaCl=2.93		XH ₂ O= 0.97 XNaCl=0.03	Fluide métasomatique
		H ₂ O(v)	0.50			tous h=0		
N-01 (Quartz dans épidote)	1	H ₂ O(l)	0.60	t°h=350.4 t°Ffg=-4.8	d=0.71 xNaCl=2.26		XH ₂ O= 0.977 XNaCl=0.023	Fluide métasomatique
		H ₂ O(v)	0.40			hCO ₂ =24 hN ₂ =9 hCH ₄ =hH ₂ S=0	XCO ₂ =t	
N-254 Quartz	1	H ₂ O(l)	0.75	t°h=277.5 t°Ffg=-5.2	d=0.83 xNaCl=1.41		XH ₂ O= 0.99 XNaCl=0.01	Fluide hydrothermal des phases tardives
		H ₂ O(v)	0.25			tous h=0		
N-261 Quartz	1	H ₂ O(l)	0.80	t°h=264.3 t°Ffg=-1.0	d=0.77 xNaCl=0.52		XH ₂ O= 0.99 XNaCl=0.01	Fluide hydrothermal des phases tardives
		H ₂ O(v)	0.20			tous h=0		

Tableau V : Compositions des fluides (calcul suivant Ramboz, 1980).
(xNaCl = mole/kg H₂O ; XNaCl = fraction molaire)

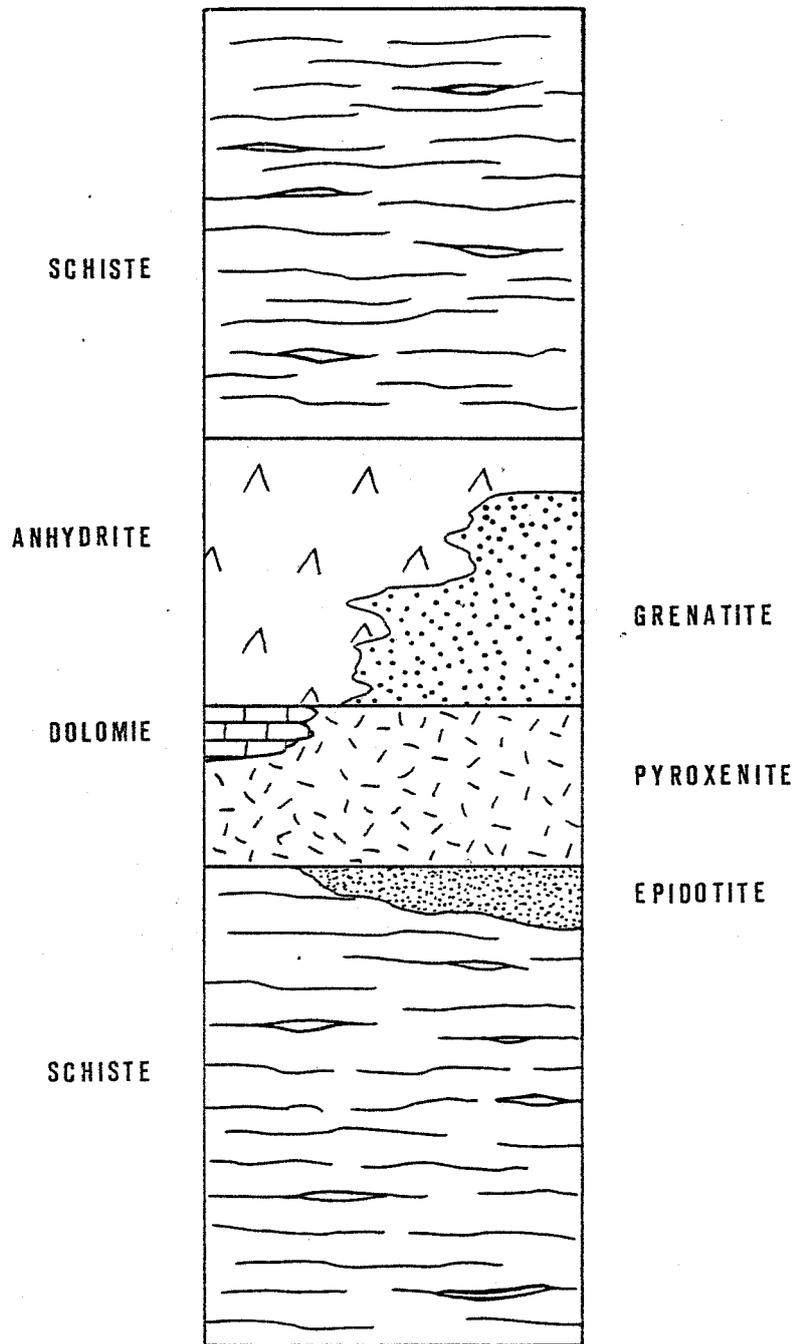


Figure 1 : Log schématique montrant la disposition spatiale des ensembles lithologiques.

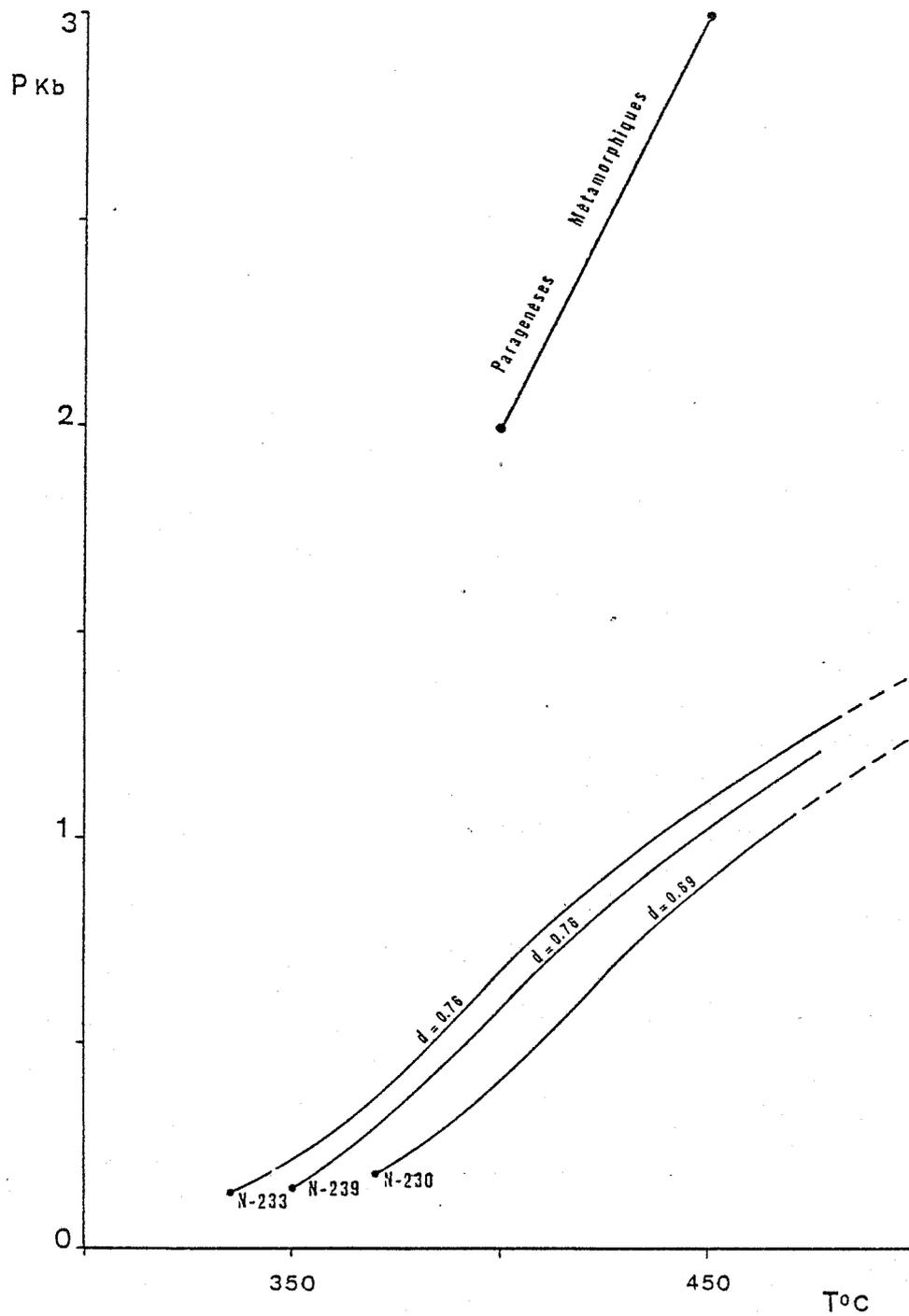


Figure 2 : Isochores calculées des quartz des loupes d'exsudation des micaschistes.

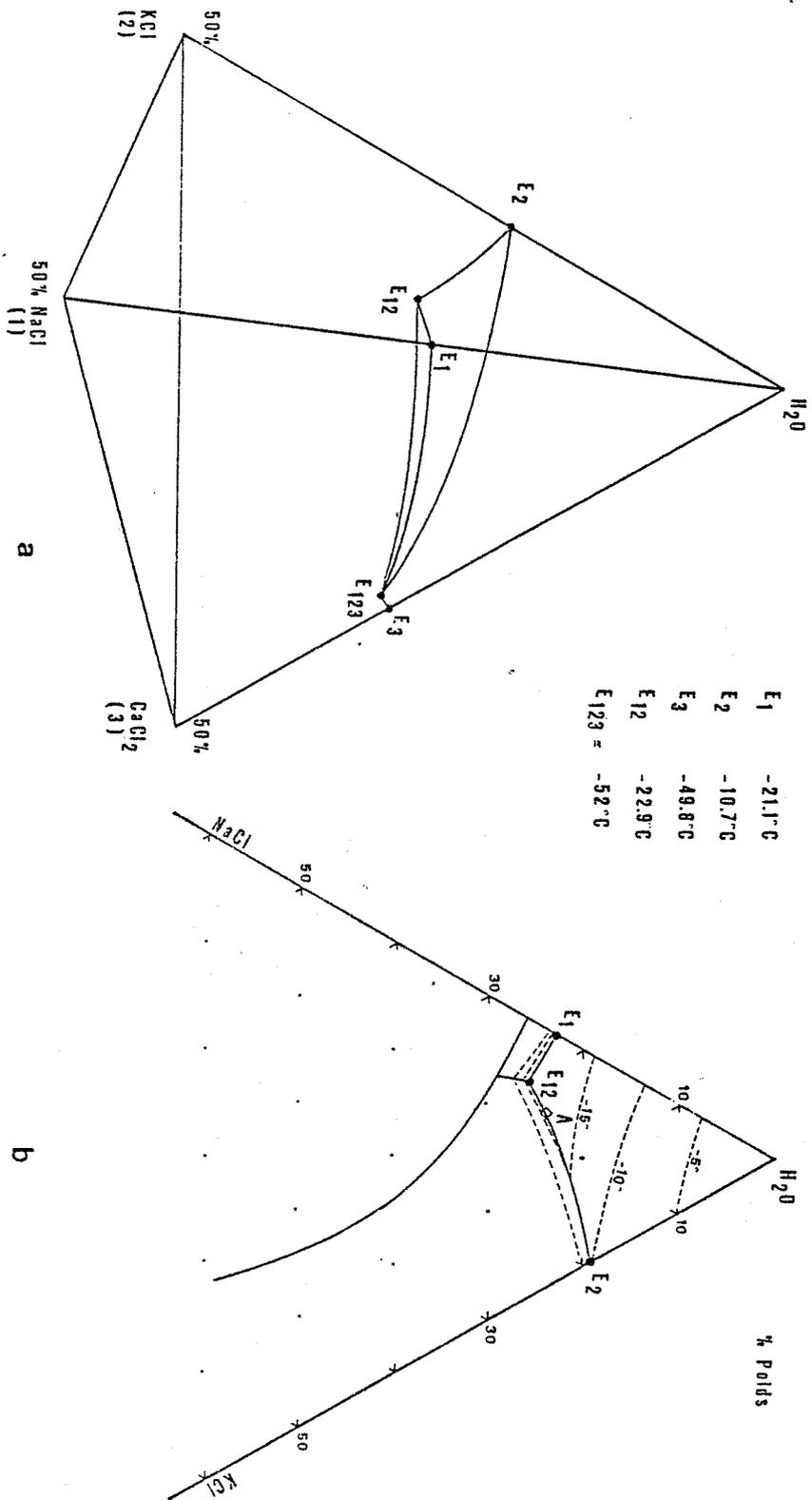


Figure 3 : Le système H₂O - NaCl - KCl - CaCl₂ (d'après Konnerup - Madsen, 1979) ; interprétation du comportement cryométrique des solutions.

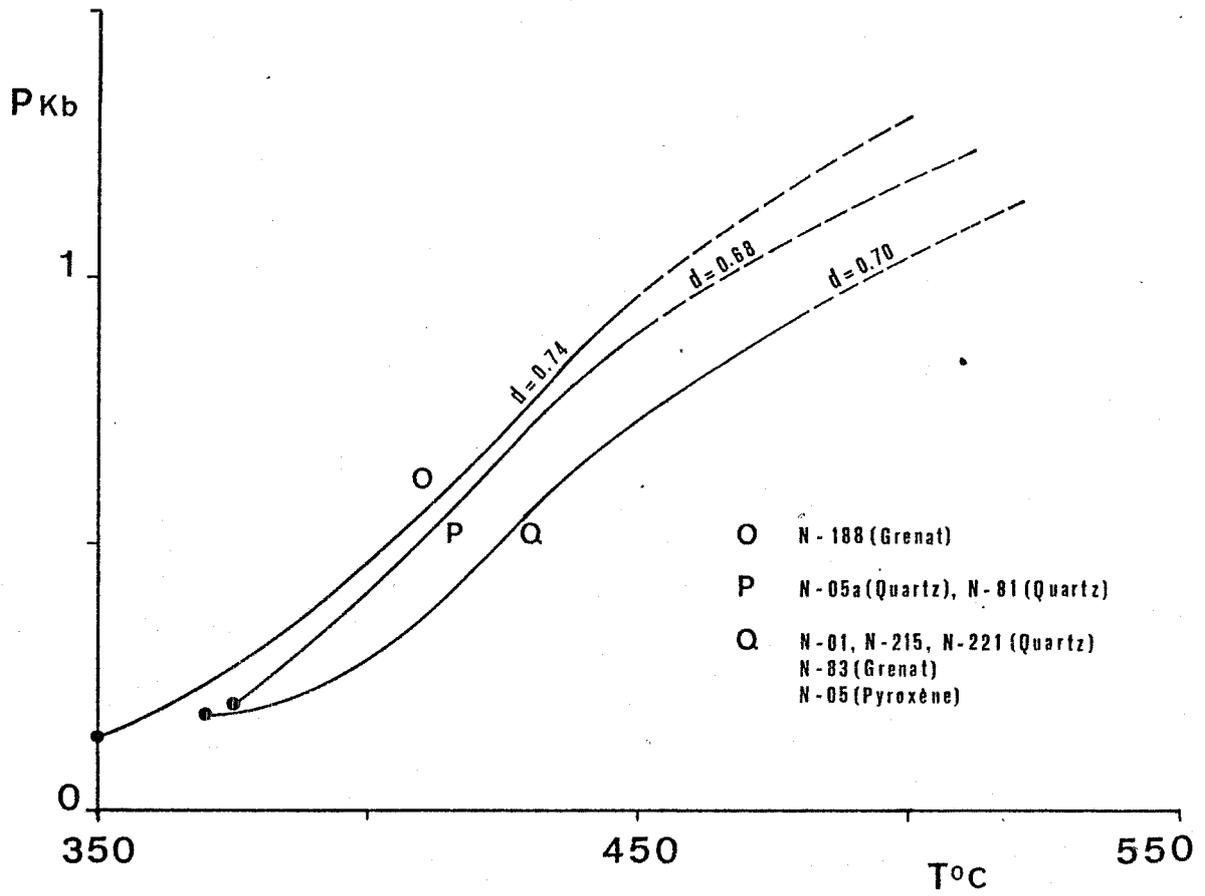


Figure 4 : Isochores calculées des minéraux des skarns.



PUBLICATION **D**



Sur l'origine de la pyrite et des skarns du gisement, en contexte évaporitique, de Niccioleta (Toscane, Italie)

Les transformations des sulfates et les principales transformations métasomatiques, la mobilité des éléments

R. Déchomets

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 158, cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex, France. C.N.R.S. Greco n° 52 et E.R.A. n° 805

Abstract. The chemical and petrological studies and the mineral microprobe analyses of the rocks of the Niccioleta ore deposit allow the determination of the metasomatic reactions that have changed anhydrite rock to garnet skarn, dolomite rock to pyroxene skarn and mica schists to epidote skarn, and that have involved pyrite formation by sulfate reduction. The Fe-rich solutions have completely leached Na, K and CO₂ and partly Ca and Mg. The chemical inertia of Al (and Ti) and the displacement of Ca, Si, S and Sr emphasize the modalities of the transformations for which the chemical evaluations have been established for a constant volume. The behaviour of S is complex: leached when the garnet crystallizes, it is partly brought in during the pyrite formation. The probable origin of this S is debated in relation to the evaporitic series and the Tertiary geothermal area. Without proof of possible synsedimentary sulfide preconcentrations, the ore deposit appears to be the result of the metasomatism of the sulfate rocks in a geothermal system like Larderello but with a marine feeding.

Résumé. L'étude détaillée du gisement de Niccioleta révèle les réactions métasomatiques ayant transformé l'anhydrite en grenatite, la dolomie en pyroxénite, et les micaschistes en épidotite, et celles qui ont entraîné la réduction du sulfate en pyrite. Les solutions ferrifères ont lessivé Na, K, CO₂ et partiellement Ca, Mg et S. L'inertie de Al (et Ti) et les déplacements de Ca, Si, S et Sr précisent les modalités des transformations dont on a évalué les bilans pour un volume restant constant. Le comportement de S est complexe; lessivé lors de la grenatitisation, il est apporté lors de la cristallisation de la pyrite, sans que le bilan global soit équilibré. L'origine de ce S est discutée en liaison avec le contexte évaporitique et un système géothermique régional tertiaire. En l'absence de preuve d'éventuelles préconcentrations sulfurées syn-sédimentaires, le gisement paraît résulter d'une métasomatose de l'anhydrite dans un système géothermique semblable à celui de Larderello, mais à alimentation marine.

Les amas de pyrite de Niccioleta sont associés à des lentilles d'anhydrite et de dolomie interstratifiées dans des micaschistes (Déchomets, 1983). Recouverte par le «Calcare Cavernoso» (Trias), la série schisto-évaporitique

n'affleure pas. Des skarns à grenat, à pyroxène et à épidote, prennent une grande extension (Tanelli, 1977). Fréquents dans les Monts Métallifères et l'île d'Elbe, les skarns sont liés à l'hydrothermalisme associé au magmatisme acide Mio-Pliocène (7 à 4.7 M.A.) dont de nombreux stocks intrusifs sont les témoins sur Elbe et sur le continent. Cette étude vise à préciser la nature des skarns de Niccioleta, à identifier les roches transformées et à formuler les principales réactions métasomatiques en caractérisant le comportement des constituants et les modalités des transformations. L'origine de la pyrite sera discutée. Une étude complémentaire reconstituera les conditions physico-chimiques de la métallogenèse.

Les roches encaissantes

Ce sont des schistes, des anhydrites et des dolomies (tabl. I). La métasomatose étant bien caractérisées, la détermination des roches originelles est aisée. La *dolomie* subsiste en inclusions dans l'anhydrite (analyses 2; 3); (1) est le «Calcare Cavernoso». Les dolomies ont une faible charge siliceuse (SiO₂ < 2.2% en général) et pas de pyrite. Le Sr ne dépasse pas 300 à 800 ppm. L'*anhydrite* en lentilles massives et puissantes (20–30 m, parfois 70–80 m), est assez pure (analyse 5) avec des faciès de bordures plus chargés en phyllites (4; 6; 7).

Les teneurs en Sr (2000 à 3000 ppm) sont caractéristiques. Les *schistes* ont des compositions homogènes; (11; 12) sont les moyennes et écart-types de 37 analyses. Avec l'association à quartz + albite + muscovite + chlorite ± dolomite, les schistes ont une composition de grauwacke. L'analyse 8 vient d'un faciès phylliteux à muscovite dominante, (9) d'un faciès quartzeux légèrement épidotisé et adularisé, (10) d'un faciès moyen.

Les skarns

Les différents skarns sont bien séparés dans l'espace sans que l'on observe de zonalité métasomatique véritable, car ils dérivent de substrats différents. La figure 1 schématise les principales observations effectuées dans la mine: (1) la grenatite en bouffées dans l'anhydrite, (2) la pyrite en amas aux contacts schistes – évaporites, (3) la dolomie, transformée en pyroxénite, et (4) la frange d'épidotisation des schistes, au mur des anhydrites. Les schistes subissent une adularisation diffuse, dont les travaux miniers

Tableau I. Analyses des roches initiales (roches totales). * somme des volatils dosés séparément

	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Labo.	StE	StE	StE	Nancy	Nancy	Nancy	StE	Nancy	Nancy	Nancy		
Roches Ech.	Dolomies			Anhydrites				Schistes				
	N-00c	N-29b	N-209	N-13	N-116	N-134	N-212c	N-17a	N-61	N-184b	(Moy)	(E-T)
SiO ₂	0.01	1.09	1.89	9.67	1.43	6.76	37.23	54.30	68.12	64.22	63.25	5.32
Al ₂ O ₃	0.32	0.19	0.20	3.11	0.08	2.25	17.17	22.18	14.07	16.04	15.66	2.34
Fe ₂ O ₃ t.	0.01	0.23	0.03	1.82	0.05	0.86	4.50	6.98	3.04	4.89	4.92	1.41
MnO	0.02	0.01	0.00	0.03	0.03	0.04	0.01	0.04	0.04	0.06	0.07	0.05
MgO	23.87	22.21	22.46	5.79	2.22	3.92	7.09	3.11	1.78	2.33	2.61	1.05
CaO	31.83	30.11	30.15	32.96	38.48	35.39	9.65	0.12	2.25	1.16	1.86	1.27
Na ₂ O	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.05	0.92	1.75	1.75	1.31	1.84	0.89
K ₂ O	0.00	0.29	0.00	0.42	0.05	0.46	4.43	5.76	4.42	4.41	4.29	0.91
TiO ₂	0.01	0.00	0.00	0.16	0.06	0.17	0.68	0.93	0.65	0.94	0.82	0.11
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.03	0.15	0.00	0.00	0.19	0.21	0.28	0.18	0.10
P.F.	43.52	45.85	45.17	(46.04)*	(57.41)*	(50.51)*	18.32	4.29	3.61	4.01	3.62	1.44
Total	99.59	99.99	99.91	100.04	99.96	100.41	100.00	99.65	99.94	99.65		
H ₂ O				2.58	0.94	3.37						
CO ₂				11.06	4.81	5.85						
S t.				12.99								
SO ₃				32.40	51.66	41.29						
Ba				49	16	99		1 098	857	708	882	608
Co				35	37	41		12	49	31	31	19
Cr	3	< 10	< 10	41	66	80	64	129	71	276	143	78
Cu				< 10	< 10	< 10		< 10	< 10	60		
Ni	135	130	115	40	< 10	56	175	52	28	59	52	27
Sr	258	315	508	2 716	3 754	3 286	1 120	161	212	108	226	167
V				29	< 10	11		180	95	172	120	53
Rb	6	10	3	19	23	33	153	291	208	212	178	67
Zn	105	18	77						47	52		

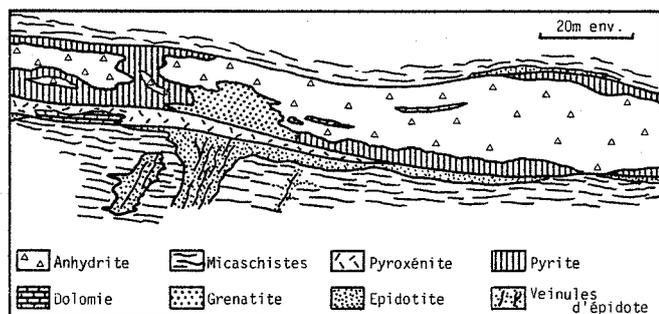


Fig. 1. Coupe schématique donnant la répartition spatiale des différents skarns à l'échelle des corps minéralisés

ne permettent pas d'apprécier l'extension; elle semble former une auréole entourant la minéralisation.

Les skarns à grenats (andradite)

Gisements. Les grenatites s'associent peu à la pyrite, souvent au pyroxène, jamais à l'épidote. La géométrie des amas est mal définissable; les plus petits sont clairement associés à l'anhydrite, où le grenat se développe «en bouffées»: (a) des bancs de schistes et d'anhydrite passent latéralement à des alternances d'épidotite et de

grenatite, (b) le front de grenatitisation présente, sur 2 à 10 cm environ, la succession suivante:

1. anhydrite cristalline blanche à cristaux de dolomite,
2. anhydrite à aiguilles d'amphibole (trem₆₉₋₈₄) et calcite,
3. anhydrite verdâtre à petits pyroxènes prismatiques (analyse 29, hed₂₀₋₃₀) remplaçant la dolomite,
4. anhydrite marbrée par le développement centripète du grenat dans les joints de grains du sulfate,
5. grenatite englobant des fantômes de pyroxènes.

Vite bloquée par l'imperméabilité de l'anhydrite saine, la grenatitisation est parfois guidée par des lits riches en dolomie. La grenatite est alors stratoïde.

Composition (fig. 2a). La composition des grenatites (analyses 17 à 20) est proche de l'andradite (grenats séparés; 25 et 26). Au grenat sont associés le quartz, l'hématite et la calcite. Au microscope, les grenats, jaunes et isotropes, présentent des anomalies optiques en lamelles en bordure des cristaux. Le grenat jaune est une andradite pure (27) et les lamelles anisotropes, jaune pâle à incolores, de l'andradite alumineuse ($\cong 25\%$ grossulaire; 28). Celle-ci ne représente qu'une proportion faible de la grenatite (Al₂O₃ < 1%). Les anomalies optiques sont liées à la substitution de Fe³⁺ par Al³⁺, qui intervient à la fin de la grenatitisation.

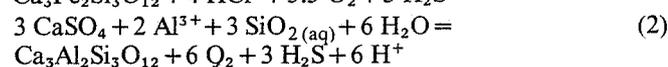
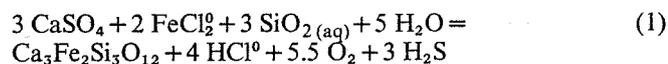
Tableau II. Analyses de skarns (roches totales)

	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Labo.	Nancy	Nancy	Nancy	Nancy	Nancy	Nancy	Nancy	Nancy	Nancy	Nancy	Nancy	Nancy
Roche Ech.	Pyroxénites				Grenatites				Epidotites			
	N-186	N-208c	N-211 ₂	N-226c	N-04b	N-83	N-169f	N-211 ₁	N-02	N-17b ₁	N-27a	N-195
SiO ₂	43.21	41.37	49.48	50.24	35.22	38.26	34.61	34.22	34.91	43.41	39.44	36.92
Al ₂ O ₃	0.52	0.45	0.62	0.88	1.19	0.96	0.70	0.07	19.78	16.21	17.46	13.97
Fe ₂ O ₃ t.	20.40	26.39	16.57	10.48	29.79	29.43	30.89	30.01	15.61	16.47	16.28	11.82
MnO	0.59	0.34	0.40	0.38	0.19	0.27	0.21	0.22	0.01	0.15	0.13	0.31
MgO	10.01	12.18	10.28	10.28	0.03	0.22	0.48	1.17	3.12	1.95	2.11	6.88
CaO	16.11	12.62	20.37	22.26	31.49	25.32	29.75	28.82	16.63	16.60	19.09	15.56
Na ₂ O	0.09	0.19	0.17	0.11	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	0.05	0.05	0.00	0.04	0.13	0.00	0.03	0.03	0.96	0.14	0.02	1.36
TiO ₂	0.09	0.07	0.05	0.01	0.02	0.06	0.05	0.05	0.86	0.73	0.58	2.14
P ₂ O ₅	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.24	0.52
P.F.	7.52	5.36	1.56	4.47	1.71	3.45	1.85	3.23	7.04	3.51	3.34	10.51
Total	98.59	99.08	99.50	99.15	99.78	97.97	98.57	97.85	99.03	99.17	98.69	99.99
H ₂ O	1.92		1.38	1.23								
CO ₂				4.34	2.37							
S t.	7.08	4.39	1.90		1.42	2.44						
SO ₃												
Ba	17	14	<10	15	20	14	19	19	36	14	26	42
Co	56	44	86	41	56	46	41	93	49	84	76	39
Cr	75	51	83	71	259	289	156	258	217	103	91	259
Cu	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Ni	57	56	67	85	73	64	51	90	40	42	42	125
Sr	98	123	78	111	64	37	62	73	1 926	1 888	3 080	1 129
V	72	86	70	76	101	87	97	93	191	121	123	233
Rb	14	<10	<10	<10	14	10	18	19	73	11	<10	123
Zn									109			127

Variations chimiques. La composition de l'anhydrite (4 à 7) et de la grenatite (17 à 20) fixe le bilan chimique de la transformation. Les sulfates analysés sont riches en phyllites, la masse des anhydrites est très proche de CaSO₄. Le bilan est établi pour CaSO₄ pur (ligne 1, tabl. IV). Notons le lessivage de Sr. La figure 3 a visualise la transformation d'une anhydrite assez pure (anal. 05), en grenatite massive (17), à Ca constant, équivalent à Ca inerte.

Réactions de transformation. Dans des conditions P-T atteignant 500 à 1000 bars pour 400 à 500 °C – évaluées à l'aide des inclusions fluides et des équilibres minéralogiques –, les composés en solution sont fortement associés (complexes notés FeCl₂⁰, HCl⁰, ...) dans les solutions aqueuses chlorurées (Frantz et al. 1981) qui sont à la base de presque tous les systèmes géothermiques (Henley et Ellis 1983), et se retrouvent dans les inclusions fluides.

Avec Ca inerte, les réactions anhydrite – andradite et anhydrite – grossulaire, écrites ci-dessous, permettent de prendre en compte l'andradite alumineuse (and_x, x=0.60 à 1) en couplant les réactions 1 et 2 en proportion x et 1-x.



La réaction 1 se produit à volume décroissant dV = -5%, alors que (2), à dV = -9%, intervient tardivement à partir de l'aluminium dissout apporté par la solution.

Les skarns à pyroxènes (salite – ferrosalite)

Gisements. La pyroxénite forme des amas stratoïdes en aval de l'anhydrite. Le pyroxène, en lattes rayonnantes de 0 à 40 cm, y est associé à la pyrite, mais n'est jamais connexe de l'anhydrite. Stérile, donc rarement observable, le front de transformation montre le développement des pyroxènes dans la dolomie massive après, probablement, un stade à amphibole (actinote).

Composition (fig. 2b). La dolomie est toujours très pure (anal. 2 et 3). La composition des pyroxénites (13 à 16) dépend de la proportion de pyrite et du degré d'altération en amphibole du pyroxène. Celui-ci appartient à la série diopside – hedenbergite (Tabl. III). L'analyse 32 provient d'un pyroxène riche en Mn (joh₆₃), du gisement voisin de Valle del Temperino. A Niccioleta, les pyroxènes sont très pauvres en MnO (<joh₃), ce sont (30 et 31) des salites et ferrosalites (hed₄₀ à hed₆₃). Sans que les cristaux soient zonés, leur centre est plus magnésien que leur bordure. (29) est un petit pyroxène très magnésien formé en avant du front de grenatitisation de l'anhydrite (Cf. II-1-a).

Tableau III. Analyses de grenats, de pyroxènes et d'épidotes. (microsondes de Nancy et Montpellier) (25, 26 et 32 sont des analyses chimiques sur minéraux séparés)

Miner.	Grenats				Pyroxènes					Epidotes				
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
Labo.	Nancy	Nancy	Mont.	Nancy	Labo.	Nancy	Nancy	Mont.	StE	Labo.	Nancy	Nancy	Nancy	Nancy
Ech. n° Pt.	N-04a	N-83	N-16 (86)	N-82 (72)	Ech. n° Pt.	N-192c ₂ (30)	N-27 (14)	N-16 (94)	VdT	Ech. n° Pt.	N-21 (28)	N-21 (31)	N-21 (04)	N-30a (09)
SiO ₂	34.40	34.54	35.29	35.34	SiO ₂	50.88	51.72	50.82	50.33	SiO ₂	37.59	37.62	36.87	37.21
Al ₂ O ₃	0.16	0.27	0.00	5.42	Al ₂ O ₃	0.52	0.19	0.09	0.00	Al ₂ O ₃	22.55	20.69	18.18	20.95
FeO t.	(31.09)	(30.93)	27.18	22.09	FeO t.	8.05	13.59	16.53	5.65	FeO t.	12.92	15.35	17.29	14.54
MnO	0.15	0.20	0.08	0.33	MnO	0.18	0.34	0.71	17.91	MnO	0.00	0.09	0.00	0.00
MgO	0.10	0.00	0.06	0.00	MgO	12.63	9.55	7.51	2.62	MgO	0.03	0.00	0.09	0.00
CaO	32.40	32.62	33.47	34.89	CaO	24.88	24.31	23.69	23.09	CaO	23.71	23.92	23.00	23.41
Na ₂ O	0.07	0.08	0.00	0.00	Na ₂ O	0.10	0.16	0.24	0.00	Na ₂ O	0.00	0.01	0.01	0.02
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	K ₂ O	0.00	0.00	0.02	0.01	K ₂ O	0.00	0.02	0.00	0.00
TiO ₂	0.04	0.05	0.00	0.00	TiO ₂	0.06	0.00	0.03	0.00	TiO ₂	0.13	0.08	0.07	0.06
P ₂ O ₅	0.06	0.03	nd	nd										
P.F.	0.75	0.46	nd	nd										
Total	99.22	99.18	96.08	98.07	Total	97.30	99.86	99.64	100.04	Total	96.93	97.78	95.51	96.19
	formules pour 16 cations					formules pour 12 valences nég.					formules pour 5 cations			
Si	5.92	5.96	6.00	5.78	Si	1.97	1.99	1.99	2.02	Si	2.99	2.99	3.00	3.00
Al	0.03	0.06	0.00	1.05	Al	0.02	0.01	0.00	0.00	Al	2.12	1.94	1.76	1.99
Ti	0.01	0.01	0.00	0.00	Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	Ti	0.00	0.01	0.00	0.00
Fe t.	4.03	3.96	3.87	3.02	Fe t.	0.26	0.44	0.54	0.19	Fe t.	0.86	1.02	1.19	0.98
Mn	0.02	0.03	0.01	0.05	Mn	0.01	0.01	0.02	0.61	Mn	0.00	0.01	0.00	0.00
Mg	0.03	0.00	0.02	0.05	Mg	0.73	0.55	0.44	0.16	Mg	0.00	0.00	0.01	0.00
Ca	5.95	5.97	6.10	6.11	Ca	1.03	1.00	1.00	1.00	Ca	2.02	2.03	2.02	2.02
Na	0.02	0.03	0.00	0.00	Na	0.01	0.01	0.02	0.00	Na	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00										
O	24	24	24	24	O	6	6	6	6	(O, OH)	13	13	13	13
Andr.	100.00%	99.53%	100.00%	78.41%	Heden.	26.00%	44.00%	54.00%	20.00%	Ps %	28.9	34.5	40.3	33.0
Pyro.					Johan.	1.00%	1.00%	2.00%	64.00%					
Spes.		0.47%		0.80%	Diops.	73.00%	55.00%	44.00%	16.00%					
Gros.				20.79%										
Répart.	98.63%	99.37%	96.68%	96.28%										

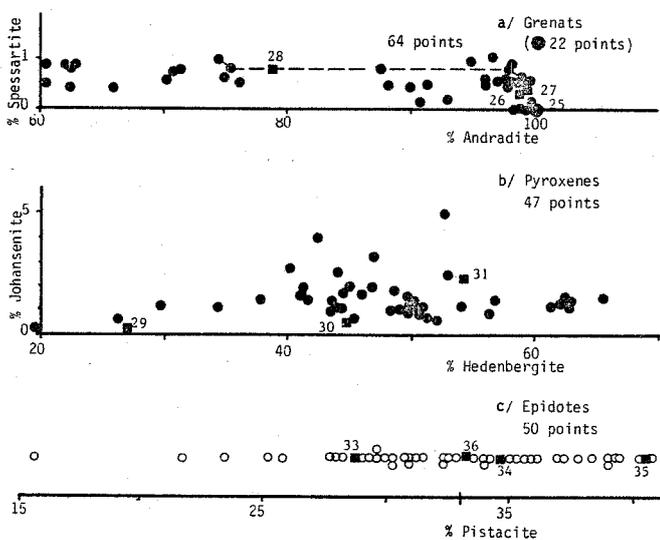


Fig. 2 a-c. Répartition de la composition des minéraux des skarns. a les grenats, b les pyroxènes, c les épidotes

Bilan chimique. Avec la pyrite, le bilan de la transformation ne peut pas être établi par simple comparaison des analyses de dolomite (2; 3) et de pyroxénite (13 à 16). Pour la réaction dolomite - salite hed₅₀, le tableau IV (ligne 2) donne un bilan moyen. Il y a apport de Fe et Si, lessivage partiel de Mg et complet de CO₂. Ca est probablement inerte. Ce bilan est confirmé par le rapport MgO/CaO des dolomies (0.73), et des pyroxénites (0.45 à 0.62). Dans l'analyse 14, du talc tardif accompagne le pyroxène.

La figure 3 présente les bilans de la transformation d'une dolomite (anal. 2); (3b) en pyroxénite sans pyrite (anal. 16) et (3c) en pyroxénite riche en pyrite (anal. 14).

Réactions de formation. A Ca inerte, la transformation de la dolomite se représente par deux réactions couplées: (3) en proportion 1-x et (4) en proportion x pour le pyroxène hed_x; les variations de volume correspondantes sont respectivement de +2.7% et +6.1%.



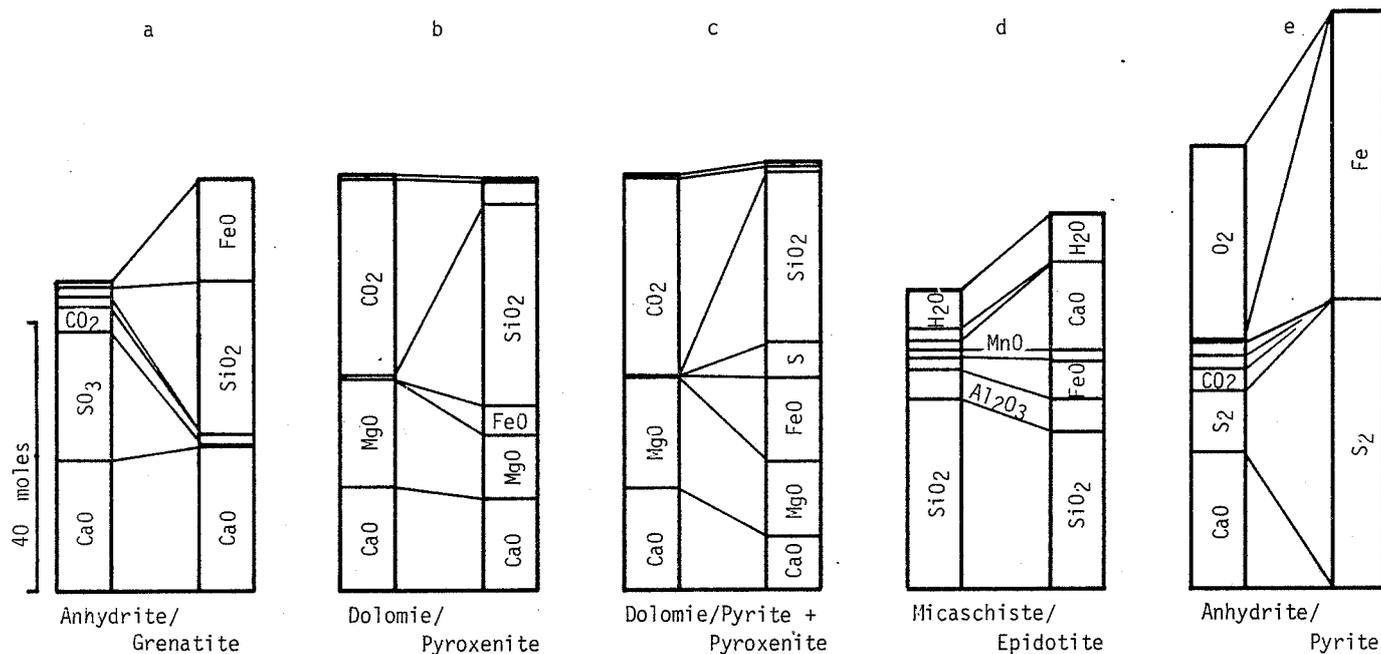
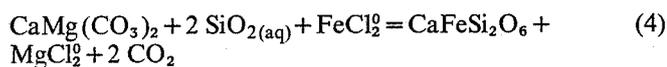
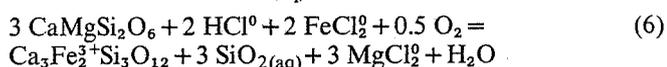
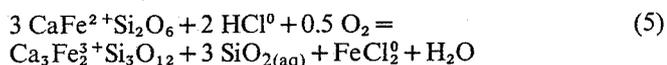


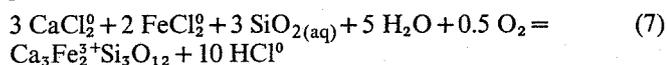
Fig. 3 a-e. Diagrammes de blocs représentant les principales transformations métasomatiques: a anhydrite - andradite, b dolomie - pyroxène, c dolomie - pyroxène + pyrite, d schiste - épidotite, e anhydrite - pyrite



La réaction pyroxène - grenat. Le grenat se développe dans les plans de clivage et de mâcle du pyroxène. Deux réactions couplées, en proportions x et $1-x$, rendent compte de la transformation du pyroxène hed_x en andradite.



A Ca inerte, dV atteindrait -36% et -34% . Les silhouettes des pyroxènes étant intactes dans le grenat, une partie de celui-ci doit précipiter directement:



Pour trois moles de hed_{50} transformées en andradite, il suffit que 0.53 mole de grenat ou 3.1 moles de quartz précipitent pour que le volume reste constant (bilan tabl. IV, ligne 3).

Les skarns à épidotes (Epidote s.s.)

Gisements et minéralogie. Les épidotites se forment aux dépens des schistes, à leurs contacts avec les lentilles d'anhydrite, de skarns et de pyrite. La puissance épidotisée varie de 0 à 2 m et parfois plus. Epidote et quartz sont les constituants principaux: la pyrite, le pyroxène et la calcite leur sont parfois associés. L'hématite est présente. Le grenat (alumineux) est exceptionnel, la chlorite, tardive (?), abondante dans certains faciès, et l'adulaire rare. La structure des schistes, conservée par la cristallisation mimétique des épidotes, est soulignée par les inclusions ferrotitanés héritées intactes des phyllites.

Composition et transformations chimiques. La composition des épidotites (analyses 21 à 24) varie au voisinage de celle de l'épidote s.s., en fonction de l'abondance des minéraux associés. Les teneurs en Sr sont typiques. Les épidotes zonées (tabl. III) oscillent autour de Ps_{33} (fig. 2c). Les analyses 33 à 35 montrent les zonations d'un cristal; le centre est alumineux (Ps_{29}) et le cortex ferrifère (Ps_{40}), (36) est une épidote quasi stoechiométrique formée à partir d'un interlit de micas blanc dans l'anhydrite intacte.

Les analyses de schistes (8 à 10; 11) et d'épidotites (21 à 24), et le diagramme $\text{Si}/\text{Al} - (\text{Ca} + \text{Fe})/\text{Al}$ (fig. 4) soulignent les tendances chimiques de la transformation à volume constant: (a) la stabilité de Al_2O_3 (15.7 et 16.3%) et TiO_2 (0.82 et 0.86%) prouvent l'inertie de Al et Ti, (b) l'inertie partielle de Mg, (c) la diminution de SiO_2 (de 63 à 39% environ) par dissolution du quartz, (d) l'augmentation de Fe_2O_3 et CaO (et de Sr) s'oppose (e) au lessivage des alcalins (K est dû à l'adulaire). On a reporté sur la figure 4 les schistes intacts et les épidotites massives; il existe tous les intermédiaires. Les schistes (quartz + albite + muscovite + chlorite) sont décalés en abscisse par la dolomite, la nature phengitique des micas blancs, les oxydes ferro-titanés et la pyrite. Proches de l'épidote s.s., les épidotites s'étirent en direction du pyroxène. La diminution du rapport Si/Al , donc de SiO_2 , et l'augmentation de Ca et Fe, sont les caractères majeurs de cette transformation. L'inertie partielle de Mg est confirmée par l'alignement des points sur l'axe épidote - pyroxène. Le diagramme de blocs (fig. 3d) visualise le comportement des éléments pour la transformation d'un schiste moyen (anal. 11) en épidotite (anal. 23).

Principales réactions. Près des sulfates, les schistes sont riches en muscovite + quartz (Déchomets 1983). La principale réaction (8) transforme la muscovite en épidote, avec $dV = +21\%$ compensée par la dissolution du quartz,

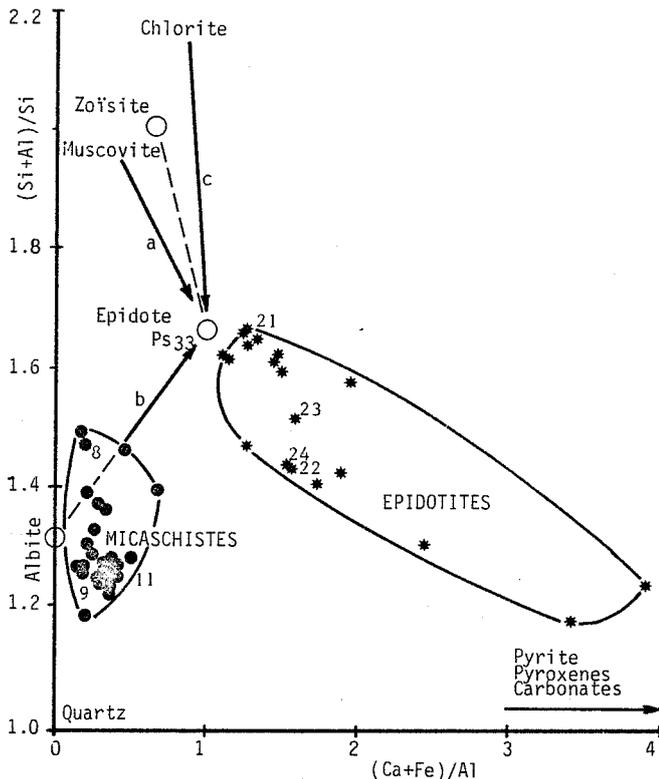
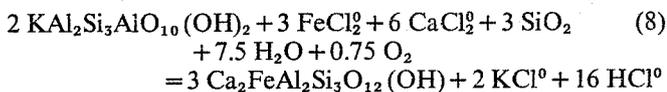
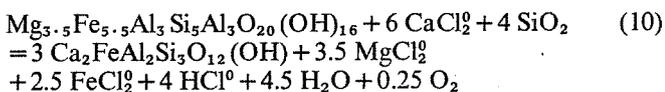
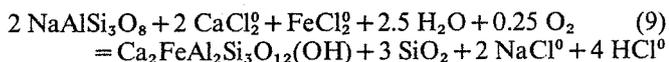


Fig. 4. Diagramme (Si + Al)/Si – (Ca + Fe)/Al montrant les principaux caractères chimiques de la transformation des schistes en épidotite

d'où une diminution globale d'environ 26% SiO₂, coïncidant bien avec les analyses.



Les réactions (9) et (10) représentent l'épidotisation de l'albite et de la chlorite (Déchomets 1983, tabl. V, N-45 a).



La réaction 9 entraîne une variation de volume inférieure à +3% et (10) une diminution si Mg passe en solution, et l'inverse s'il forme du pyroxène. Un bilan sur toute la roche doit rassembler les réactions (8; 9; 10), la dissolution du quartz et la transformation de la dolomite.

Bilan chimique approximatif (ligne 4, Tabl. IV). 100 cm³ d'un schiste moyen (11, tabl. I) sont composés de (en moles): 1.52 quartz + 0.25 muscovite + 0.16 albite + 0.02 chlorite + 0.09 dolomite. A volume, Al et Mg constants, la transformation donnerait une épidotite à: 0.53 épidote Ps₃₃ + 0.18 salite hed₅₀ + 0.10 quartz.

La pyrite

Les gîtes de pyrite sont nombreux dans les Monts Métallifères; Niccioleta est l'une des trois mines encore en activité.

Pour Arisi-Rota et Vighi, (1971) la pyrite des gîtes toscans résultait du remplacement de roches carbonatées et sulfatées, par des solutions magmatiques. Marinelli (1976) a proposé un modèle de sécrétion latérale lié au plutonisme. Les hypothèses syn-sédimentaires ont été retenues par de nombreux auteurs (Bodechtel 1965; Gianelli et Puxeddu 1978; Bralia et al. 1979; Tanelli et Lattanzi 1981; Cortecci et al. 1980, 1983), qui reconnaissent le rôle de l'hydrothermalisme tardif pour la reconcentration des pyrites précoces. Notre travail visait à préciser les conditions de dépôt de la pyrite en liaison avec la sédimentation évaporitique de Niccioleta, puis les modalités des transformations tardives. L'étude détaillée du gîte, à la lueur des thèses existantes, conduisant à douter de la réalité des préconcentrations sédimentaires, on testera l'argumentation d'une genèse hydrothermale, synchrone de celle des skarns. Origine qui est peu discutable pour certains corps minéralisés sécants à structure filonienne (Tanelli et Lattanzi, 1981).

Gisements

La pyrite, fortement cristalline, en amas massifs est associée à l'anhydrite et souvent au contact des schistes. Les contacts pyrite – anhydrite, souvent nets et irréguliers, apportent peu de données sur les relations génétiques du sulfure et du sulfate, conduisant à une approche indirecte du problème. Dans les zones supérieures du gîte, des amas ont été exploités au contact des schistes et du «Calcare Cavernoso» et dans le C.C. lui-même. Tous les auteurs admettent l'origine hydrothermale des amas du C.C. Des filons de pyrite recoupent les schistes, l'anhydrite et les skarns. Une minéralisation filonienne à Cu–Pb–Zn («solfuri misti»), sans intérêt économique, recoupe l'ensemble.

Arguments sédimentaires: discussion

L'aspect sédimentaire de la pyrite a été le premier argument avancé (Bodechtel, 1965). Pour de la pyrite massive, pure, et fortement cristalline, l'argument repose surtout sur l'attitude stratiforme des amas. Nette à petite échelle, elle est déjà très relative à celle de la figure 5. Certains skarns, issus de roches stratifiées, sont également stratoïdes.

De rares et fins niveaux de méta-tuffites très remaniées, sans liaison stratigraphique avec la pyrite (Déchomets 1983), sont les seules traces de volcanisme. On est loin des puissantes séries volcanogènes minéralisées (Franklin et al. 1981; Arnold 1981). La minéralisa-

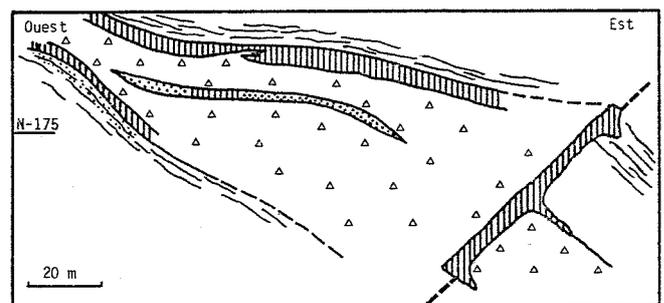


Fig. 5. Coupe dans le chantier Nord de la mine, montrant des skarns et des corps de pyrite stratoïdes, et des amas de pyrite disjoints. (même figurés que la figure 1)

tion serait très distale et non synchrone des périodes d'activité volcanique.

Rares, les granoclassesments de la pyrite sont limités à quelques centimètres. Sont-ils sédimentaires ? (a) la pyrite serait détritique ou remaniée, (b) ces structures sont souvent symétriques, (c) dans les faciès mixtes, à pyrite et silicates, seule la pyrite est classée, (d) les pyrites classées ont des structures internes (Cf. III-3) semblables à celles des pyrites filoniennes, (e) des granoclassesments existent dans des dépôts endogènes (et aussi dans les géodes de pyrite de Niccioleta).

A Niccioleta, des schistes enrichis en Mg sont au contact de l'anhydrite et de la pyrite. Les phyllites, associées à la pyrite syn-sédimentaire de Valle Giove (Deschamps 1980; Deschamps et al. 1983), sont magnésiennes. Leur rapport Fe/Fe+Mg est encore élevé (minima: biotites 0.27; chlorites 0.43; micas blancs 0.37) par comparaison à celui des phyllites associées à la pyrite, ou à l'anhydrite, à Niccioleta (biotites 0.22 – moyenne –; chlorites 0.09 à 0.33; micas blancs 0.11 à 0.35; Déchomets 1983). Différences importantes, la composition des phyllites étant extrêmement sensible à la présence du sulfate. Aux gisements ferrifères sont souvent associés des phyllites assez magnésiennes, mais jamais autant que celles associées à l'anhydrite. Les phyllites-Mg, recristallisées lors du métamorphisme épizonal, caractérisent l'anhydrite; qu'elles ne soient pas plus riches en Fe au contact de la pyrite porte à croire à son absence lors de la sédimentation et lors du métamorphisme. Idée renforcée par les chlorites hydrothermales tardives: Fe/Fe+Mg=0.49 au contact de la pyrite et 0.29 avec l'anhydrite (Déchomets 1983; tabl. IV).

Les structures de la pyrite

Suivant Arnold (1973) chaque cristal de pyrite de Niccioleta a une structure à trois unités de même orientation cristallographique (oxydation épitaxique): 1. *un coeur ancien* formé d'un globule microcristallin, 2. *une unité intermédiaire*, montrant des zonations de croissance régulières et de rares micro-inclusions de pyrrhotite, limitée en périphérie par une surface de corrosion recoupant les zones, 3. *une unité corticale*, débutant à la surface de corrosion, formée de pyrite sans zonations et à inclusions de pyrrhotite. Deux remarques résultent de nos observations: (1) la première unité est extrêmement rare, (b) elle ne constitue qu'une part infime du volume des cristaux.

L'unité 1, qui évoque les framboïdes, a été interprétée comme une relique de sulfures syn-sédimentaires. Sa rareté, justement dans les corps stratoïdes de Niccioleta, fait douter de cette interprétation. Au contraire, sa présence dans les amas de Gavorrano a conduit Dallegno et al. (1979) à lui affecter une origine épigénétique.

Arnold (1973) interprète l'unité 2 comme une recristallisation de dépôts sulfurés colloïdaux précoces, antérieure à la skarnification. Toutefois, cette unité existe également dans les pyrites en filonets recoupant les skarns et dans celle des «solfuri misti». Dans les skarns mixtes, l'unité 2 englobe des micro-inclusions d'épidote ou/et de pyroxène et, dans les pyroxénites riches en pyrite, des associations «en doigts», avec orientation cohérente des zonations, suggèrent une syncristallisation.

L'unité 3 a été interprétée (Arnold 1973) comme une recristallisation centripète partielle, et momentanée, de

l'unité 2 en pyrrhotite par l'abaissement temporaire de f_{S_2} . Cette unité contient parfois de nombreuses micro-inclusions de pyroxène (hed₆₀₋₇₅) et d'épidote (Ps₃₇₋₄₀). Il faut admettre une dissolution centripète de la pyrite, suivie d'une syncristallisation pyrrhotite (puis pyrite) – pyroxène – épidote.

Dans les cas ci-dessus, les unités 2 et 3 reflètent la croissance de la pyrite en liaison avec la skarnification. Doit-on leur attribuer une autre origine dans le cas des pyrites massives alors qu'elles existent aussi dans les cristaux des géodes.

Composition isotopique du S

Des études concernant les isotopes de S ayant été publiées récemment sur les gîtes de Toscane, nous en réexaminerons les résultats. Cortecchi et al. (1980) trouvent des valeurs de $\delta^{34}S$ très homogènes ($\approx +9\%$) pour la pyrite de tous les gîtes des Monts Metallifères, y compris le gisement de skarns filonien de Valle del Temperino ($\delta^{34}S = +8.7 \pm 0.1\%$). A Niccioleta, les lentilles stratoïdes et les amas filoniens donnent des valeurs identiques ($\delta^{34}S = +9.9 \pm 0.9\%$ et $+9.9 \pm 0.4\%$). Pour l'anhydrite $\delta^{34}S$ se situe entre $+14.0\%$ et $+16.3\%$. Ces données concordent assez mal avec celles citées par Arnold (1981) pour Niccioleta ($\delta^{34}S$ moyen); pyrite massive ($+6.76\%$), pyrite des schistes ($+2.55\%$), anhydrite du Calcare Cavernoso ($+15.0\%$), anhydrite des lentilles des schistes ($+20.0\%$). Pour Cortecchi et al. (1980) une origine profonde (magmatique), ou sédimentaire ($\delta^{34}S < 0$), du S de la pyrite est écartée. Sans choisir entre une origine volcano-sédimentaire ou épigénétique, ils concluent à une source unique de S pour les gisements de Toscane.

Selon Cortecchi et al. (1983), l'absence d'équilibre isotopique entre l'anhydrite ($\delta^{34}S = +15\%$) et la pyrite ($\delta^{34}S = +10\%$) – il faudrait $T > 800^\circ C$ – est compatible avec une genèse hydrothermale – sédimentaire de la pyrite comme avec une transformation épigénétique, bactérienne ou non, de l'anhydrite. Une réduction abiologique, hors équilibre, est possible en présence de catalyseurs naturels organiques ou inorganiques tels que Fe^{2+} . Leurs avis étant partagés, ils envisagent deux possibilités pour les minéralisations: une genèse hydrothermale – sédimentaire, ou une transformation sulfate – sulfure au début de l'anomalie thermique mio-pliocène.

Qu'en conclure? Les isotopes ne permettent pas de préciser de manière sûre ni l'origine de S, ni le processus génétique de la pyrite. Soulignons, c'est important, que l'étude isotopique, et celle des teneurs en Co et Ni, rend compte de la composition des unités 2 et 3 des cristaux de pyrite. Il est difficilement pensable que la composition de ces unités, tardives, représente sans modification celle d'éventuelles minéralisations primaires (unité 1) remaniées (effet Rayleigh, Arnold, 1981). La composition isotopique dépend plutôt des équilibres fluides – minéraux du système hydrothermal tardif. L'identité des résultats (S et Co/Ni) obtenus pour Valle del Temperino et les «filons» de Niccioleta soutient cette interprétation et souligne l'uniformité des conditions hydrothermales à l'échelle régionale.

Contenu Co – Ni

Bralia et al. (1979) ont étudié le contenu en Co et Ni des pyrites de Toscane. Ils s'appuient sur une bibliographie

Tableau IV. Bilans chimiques des transformations (en moles pour 100 cm³ de roche, à volume constant)

Bilan	Ca	Fe	Mg	Si	O ₂	Na	K	C	S
(1)	+0.097	+1.517	—	+2.274	+0.388	—	—	—	-2.177
(2)	-0.065	+0.744	-0.774	+2.978	-0.390	—	—	-3.108	—
(3)	+0.787	+0.790	-0.757	-0.703	+0.171	—	—	—	—
(4)	+1.327	+0.621	—	-0.492	+0.107	-0.165	-0.250	-0.181	—
(5)	-2.177	+4.177	—	—	-8.708	—	—	—	+6.177
(6a)	—	+4.177	—	-4.408	-8.815	—	—	—	+8.354
(6b)	-1.554	+4.177	-1.554	—	-9.324	—	—	-1.554	+8.354

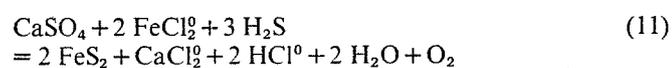
Transformations: (1) anhydrite – andradite, (2) dolomite – salite, (3) salite – andradite, (4) schiste – épidote, (5) anhydrite – pyrite
Remplacements: (6a) quartz – pyrite. (6b) dolomite – pyrite

approfondie de la signification du rapport Co/Ni, et soulignent les opinions divergentes des auteurs consultés. Prudemment, ils rassemblent les gisements toscans en deux groupes; (a) le premier ($1 < \text{Co/Ni} < 5$) est formé par les gisements filoniens, (b) le second ($12 < \text{Co/Ni} < 22$) comprend les gros gisements de Niccioleta, Gavorrano et Campiano. Ecartant une origine sédimentaire ($\text{Co/Ni} = 0.63$ en moyenne), Bralía et al. rattachent le premier groupe aux pyrites filoniennes ($\text{Co/Ni} = 1.17$ en moyenne), et le second aux «massive sulphide and volcano-exhalative mineral deposits» ($\text{Co/Ni} = 5$ à 50) constitués de gîtes génétiquement très divers. Ensuite, ces auteurs se basent sur les méta-vulcanites signalées dans les terrains encaissants pour adopter une origine volcano-exhalative. Cette conclusion appelle diverses objections: (a) le cas des méta-vulcanites a déjà été traité. (b) le rapport Co/Ni des unités 2 et 3 a peu de chance de représenter celui des pyrites syn-sédimentaires après métamorphisme et remobilisation (Ito 1971), (c) l'amas très massif de Gavorrano, au contact du «Calcare Cavernoso» et d'une intrusion tertiaire, impose un remaniement quasi total (Jenks 1975; Dallegno et al. 1979) ramenant l'objection (b). La ressemblance des rapports Co/Ni de cet amas avec ceux de Niccioleta (Bralía et al. 1979; tabl. 1) confirme que la composition des pyrites reflète plus les conditions physico-chimiques de l'hydrothermalisme Tertiaire que la composition originelle d'éventuelles pyrites primaires.

Formation de la pyrite

Hormis le cas d'une simple recristallisation in situ de pyrites syn-sédimentaires massives – possibilité envisagée par certains de nos prédécesseurs –, que l'on considère une remobilisation de minéralisations précoces plus ou moins disséminées – hypothèse retenue par nombre d'entre eux – ou une genèse épigénétique, peu contestable pour certains corps minéralisés (Cf. fig. 5), deux processus sont intervenus.

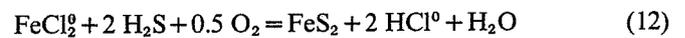
1. La métasomatose de l'anhydrite; la réaction 11, à volume presque constant, paraît vraisemblable. Des apports importants de Fe et S sont réalisables, sous forme de complexes chimiques dissouts (FeCl_2^0 et H_2S , aux P et T envisagées), par des solutions chlorurées fortement réductrices (Barnes 1979; Frantz et al. 1981).



Une mole de CaSO_4 nécessite trois moles de H_2S . La figure 3e représente cette transformation. Une réaction

à S constant entraînerait une diminution de volume considérable (-74%), les lentilles d'anhydrite – pyrite seraient amincies au droit des amas pyriteux.

2. Dans les dolomies et schistes, la substitution par précipitation (réaction 12) à partir de Fe et S dissouts.



L'augmentation du volume est d'environ 24 cm³/môle. Possible dans les filons, elle est peu probable dans les pyroxénites et les épidotes, où les silicates ne peuvent compenser l'accroissement de volume sans des dissolutions de dolomite (bilan 6b, tableau IV) ou de quartz (bilan 6a). Les substitutions sont parmi les phénomènes géologiques les plus mal connus (Barnes 1979); il est ici difficile de juger de leur ampleur. La substitution dolomie – pyrite est mise en évidence par diverses observations; (a) la pyrite bourgeonne dans certaines fissures de la dolomie, (b) les amas stratoïdes de pyroxénite à pyrite correspondent à d'anciennes dolomies, (c) les minéralisations du «Calcare Cavernoso» sont des amas de substitution, (d) il ne peut pas être exclu que certains amas stratoïdes dérivent d'une substitution de carbonates. Les quantités initiales de carbonates et sulfates ne pouvant pas être évaluées, les proportions des différentes transformations ne sont pas connues.

Discussion et conclusion

Niccioleta offre la particularité d'une métasomatose très intense affectant des méta-évaaporites. Einaudi et al. (1981) ne mentionnent pas de skarns d'origine sulfatée.

A Niccioleta, trois types de skarns reflètent trois lignées métasomatiques individualisées: la lignée carbonatée (dolomie → pyroxénite) et la lignée silico-alumineuse (schiste → épidote) sont bien connues dans les gîtes de skarns; la lignée sulfatée (anhydrite → andradite et anhydrite → pyrite) est par contre caractéristique du gisement.

Les bilans chimiques (tabl. IV) indiquent que les transformations sont dues à des percolations de solutions ferrières en déséquilibre avec les roches. K, Na, CO₂ et Mg sont totalement ou partiellement lessivés. Al et Ti sont inertes. Ca (Sr) et Si sont déplacés et en partie lessivés. Le comportement de S est moins clair; la grenatation du sulfate n'est pas suffisante pour former toute la pyrite. Il faut envisager: (a) soit des dissolutions d'anhydrite, à l'échelle du gîte, dissolutions qui ne sont pas évidentes sur le terrain, mais les conditions d'observations sont peut-être en causes, (b) soit un apport de S par les

solutions, effectif dans les gisements épigénétiques des Monts Métallifères non associés à des évaporites, et en accord avec la composition isotopique des sulfures qui souligne l'homogénéité des manifestations hydrothermales à l'échelle régionale.

La position des skarns (fig. 1) reflète celle des substrats et montre le développement des transformations hydrothermales dans la série schisto-évaporitiques. Activées par la géothermie épi-magmatiques, les solutions ont circulé «per ascensum» dans les fractures des schistes, puis au mur des barrages d'évaporites. L'anhydrite a été transformée en andradite; réaction rapidement bloquée par l'imperméabilité et l'inertie de l'anhydrite saine. La transformation en pyroxène s'est étendue dans la dolomie, plus perméable et plus instable. C'est typiquement une métasomatose d'infiltration (Fonteilles 1978). Aux contacts schistes - anhydrite, la transformation en épidote et en pyrite, ou en grenatite, et celle de la dolomie en pyroxénite, avec le passage de Ca et Sr des évaporites dans l'épidote et de Si des schistes dans la pyroxénite ou la grenatite, évoque une diffusion. Il n'en est rien, c'est un processus d'infiltration: (a) il y a apport du Fe de part et d'autre, Si est évacué lors de la pyritisation et Na, K éliminés par l'épidotisation, (b) il n'y a pas de corrélation entre l'épaisseur de la pyrite, ou grenatite, et celle de l'épidote, (c) des schistes subsistent au contact des skarns comme l'épidote massive à celui de l'anhydrite intacte.

L'apport de fer est à la base de la métasomatose. La pyrite, si V reste constant, nécessite, en outre, l'arrivée d'une partie du soufre. L'origine des éléments constitutifs des gîtes hydrothermaux a fait l'objet de nombreux travaux (White 1981); notre propos n'est pas d'approfondir ce sujet. La connaissance du substratum cristallin de la région apporte quelques précisions: (a) le Fe des gisements toscans ne représente qu'une part infime du Fe crustal régional, (b) les skarns, connus à plusieurs centaines de mètres de profondeur sous le gisement, sont fréquents dans le substratum profond de la Toscane; l'hydrothermalisme n'est pas localisé aux apex intrusifs. Les gisements soulignent les zones de décharge des solutions aux exsurgences du système géothermique régional. En certains points du circuit convectif, dans des conditions plus rigoureuses (profondeur, ou proximité d'un dôme thermique), des sulfates ont pu se dissoudre et fournir le S précipité.

Deux faits primordiaux expliquent l'importance de la province métallogénique Toscane: (a) des systèmes géothermiques régionaux très actifs; (b) leur interférence avec les évaporites du substratum cristallin servant de source et, localement, de piège pour les éléments.

Succédant à une hypothèse ancienne, qui mettait en action des solutions hydrothermales magmatiques, un processus double, basé sur des préconcentrations volcanoxhalatives reconcentrées par hydrothermalisme, avait été proposé pour expliquer la genèse du gîte. En l'absence de preuve réelle de concentrations anciennes, nous attribuons la minéralisation à l'action des solutions hydrothermales ferrifères d'un système géothermique Miopliocène ayant évolué depuis l'île d'Elbe jusqu'au continent. Le système de Larderello, tout proche, en marque la continuation. Différence fondamentale: le Sud de la Toscane ayant été en grande partie immergé jusqu'au Pliocène (sédiments évaporitiques Messiniens

et Pliocène inférieur marin, Costantini et al. 1980), l'alimentation du système devait alors être marine; aujourd'hui elle est météorique et, stérile en l'absence de chlorures. Les inclusions fluides et les équilibres fluides - minéraux préciseront la composition des solutions. Une seconde partie présentera un modèle physico-chimique de la genèse du gisement.

Remerciements. SOLMINE Spa a autorisé cette étude. Le C.R.P.G.-Nancy a effectué les analyses. MM. M. Arnold, B. Guy, B. Moine et F. Saupé ont contribué à la mise au point de cette note.

Bibliographie

- Arisi-Rota, F., Vighi, L.: Le mineralizzazioni a pirite e a solfuri misti del la Toscana meridionale. *Rend. Soc. It. Mineral. Petrol.*, 27, 169-210 (1971)
- Arnold, M.: Etude préliminaire des sulfures des gisements de Niccioleta et de Gavorrano (Toscane). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 276, 4, 445-447 (1973)
- Arnold, M.: Cristallogénèse et géochimie isotopique de la pyrite. Apports à la métallogénèse des amas sulfurés associés à un volcanisme sous-marin. *Mem. Sci. de la Terre*, Nancy, 40, 403 (1981)
- Barnes, H.L.: Solubilities of Ore-minerals. In "Geochemistry of hydrothermal ore-deposits", 2nd Ed. Edited by H.L. Barnes. John Wiley & Sons. p. 404-460 (1979)
- Bodechtel, J.: Zur Genesis der Eisenerze der Toskana und der Insel Elba. *Neues Jb. Mineral. Abh.*, 103, 147-162 (1965)
- Bralia, A., Sabatini, G., Troja, F.: A reevaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore-genesis problems. Evidences from Southern Tuscany pyritic deposits. *Mineral. Deposita* 14, 353-374 (1979)
- Cortecchi, G., Lattanzi, P., Leone, G., Pochini, A., Tanelli, G.: Gli isotopi dello solfo dei giacimenti a pirite di Niccioleta, Gavorrano, Boccheggiano e Ritorto (Toscana meridionale) - Dati preliminari - *R.C. Soc. It. Miner. Petrogr.*, 36, 261-277 (1980)
- Cortecchi, G., Klemm, D.D., Lattanzi, P., Tanelli, G., Wagner, J.: A sulfur isotope study on pyrite deposits of Southern Tuscany. *Mineral Deposita* 18, 285-297 (1983)
- Costantini, A., Gandin, A., Guasparri, G., Mazzanti, R., Lazzarotto, A., Sandrelli, F.: Neotettonica dei Fogli: 119 Massa Marittima. *Contr. Prelim. Carta Neotettonica d'Italia*. C.N.R. Pubbl. n° 356 del Progetto Finalizzato Geodinamica (1980)
- Dallegno, A., Gianelli, G., Lattanzi, P., Tanelli, G.: Pyrite deposits of the Gavorrano area, Grosseto. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., serie A*, LXXXVI, p. 127-165 (1979)
- Dechomets, R.: Particularités chimiques et minéralogiques de la série méta-évaporitique du gisement de pyrite de Niccioleta, Toscane, Italie. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 3, 411-419 (1983)
- Deschamps, Y.: Contribution à l'étude des gisements à pyrite - hématite de Rio Marina (Ile d'Elbe, Italie). Approche pétrographique, géochimique et structurale. Thèse 3^{ème} cycle, Lyon, 492 p. (1980)
- Deschamps, Y., Dagallier, G., Macaudière, J., Marignac, C., Moine, B., Saupe, F.: 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, 1, 149-165 et 301-327 (1983)
- Einaudi, M.T., Meinert, L.D., Newberry, R.J.: Skarns Deposits. *Econ. Geol. Seventy-Fifth Anniversary Vol.*, p. 317-391 (1981)
- Fonteilles, M.: Les mécanismes de la métasomatose. *Bull. Mineral.*, 101, 166-194 (1978)
- Franklin, J.M., Lydon, J.W., Sangster, D.F.: Volcanic-associated Massive Sulfide Deposits. *Econ. Geol. Seventy-fifth Anniversary Vol.*, p. 485-627 (1981)

- Frantz, J.D., Popp, P.K., Boctor, N.Z.: Mineral-solution equilibria: V-Solubilities of rock-forming minerals in supercritical fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1, 69–78 (1981)
- Gianelli, G., Puxeddu, M.: Some observations on the age and gene-genesis of the sulfide deposits within the "Boccheggiano group" (Southern Tuscany). *Soc. Geol. It.*, 69^e Congresso Perugia: Recenti sviluppi della Ricerca Finalizzata. (1978)
- Henley, R.W., Ellis, A.J.: Geothermal systems ancient and modern: a geochemical review. *Earth-Sci. Rev.*, 19, 1–50 (1983)
- Ito, S. (1971), cité par Mukherjee A. dans "Ores and Metamorphisms: temporal and genetic relationship. Handbook of stratabound and stratiform Ore-deposits". K.H. Wolff Ed. Elsevier, 215 p. (1976)
- Jenks, W.F.: Origins of some massive pyritic ore-deposits of Western Europe. *Econ. Geol.*, 70, 488–498 (1975)
- Marinelli, G.: Géothermie et théories métallogéniques. *Annales des Mines Belg.*, 12, 1067–1074 (1976)
- Tanelli, G.: I giacimenti a skarn della Toscana. *R.C. Soc. Ital. Miner. Petrol.*, 33, 2, 875–903 (1977)
- Tanelli, G., Lattanzi P.: Pyritic ores of southern Tuscany, Italy ICAM, Johannesburg, *Geol. Soc. S. Afr. Spec. Publ.*, 7 (1981)
- White, D.E.: Active geothermal systems and hydrothermal ore-deposits. *Econ. Geol. Seventy-fifth Anniversary Vol.*, p. 392–423 (1981)

Received: August 1, 1984

Accepted: January 31, 1985

PUBLICATION E

Résumé :

La métasomatose d'infiltration par des solutions chlorurées a formé le gisement de Niccioleta, entre 425°C - 500 bars et 475°C - 1000 bars, environ. Les transformations des substrats (anhydrite, dolomie, micaschistes) révèlent les mécanismes mis en jeux, et l'évolution de la composition des fluides. Les variations de composition du solvant (XCO_2 , XH_2O , XH_2S , fS_2 , fO_2), primordiales, expliquent le rôle prépondérant des roches "fluides", carbonates et sulfates, dans la métallogénie hydrothermale. Le transport de Fe est lié à une sous-saturation en Na, K et Ca d'un fluide évoluant à Cl constant. Son dépôt résulte de réactions avec des roches contenant ces éléments ; leur dissolution provoque la précipitation du Fe, moins soluble que Na, K et Ca sous forme chlorurée. L'action des carbonates et des sulfates est double : Ca agit sur l'équilibre des chlorures dissous ; CO_2 , ou H_2S , sur le solvant. Les conséquences de la succession des transformations sont claires dans le cas du sulfate : un fluide "secondaire", s'écoulant d'une zone de dédolomitisation, riche en CO_2 et sous-saturé en silice, transforme l'anhydrite en pyrite ; un fluide "primaire" forme de l'andradite . Le fluide originel, "primaire", est une solution aqueuse chlorurée (0.9 à 1.8 m NaCl), réductrice, acide, chargée en Fe et en silice, légèrement sous-saturée en Na, K et Ca. Au Miocène sup., le système géothermique régional, ancêtre de celui de Larderello, a été alimenté par des solutions marines, probablement même par des saumures évaporitiques messiniennes. L'arrêt de l'activité métallogénique est corrélée à l'émersion du Sud de la Toscane au début du Pliocène. Si l'anhydrite fait de Niccioleta un cas particulier, le modèle géothermal proposé a un intérêt beaucoup plus général. Ses mécanismes semblent applicables à de nombreuses minéralisations formées à partir de fluides chlorurés, à haute pression et température.

Von
comment ça
s'explique



PLAN

SUR L'ORIGINE DE LA PYRITE ET DES SKARNS DU GISEMENT,
EN CONTEXTE EVAPORITIQUE, DE NICCIOLETA (TOSCANE, ITALIE)
(Physico-chimie de la métallogenèse, nature et origine
des fluides hydrothermaux, système géothermal)

par Roland Déchomets (*)

I - LES TRANSFORMATIONS DE L'ANHYDRITE

I-1 La grenatisation

- a) Domaine de fO_2 , fS_2 et $aSiO_2(aq)$
- b) Les équilibres sulfate - carbonate - silicates - fluide
- c) Evolution de la composition des fluides

I-2 La pyritisation

- a) Principaux paramètres
- b) Transformation hors équilibre

I-3 Contrôle silicate - sulfure

II - LES TRANSFORMATIONS DE LA DOLOMIE

III - LES TRANSFORMATIONS DES MICASCHISTES

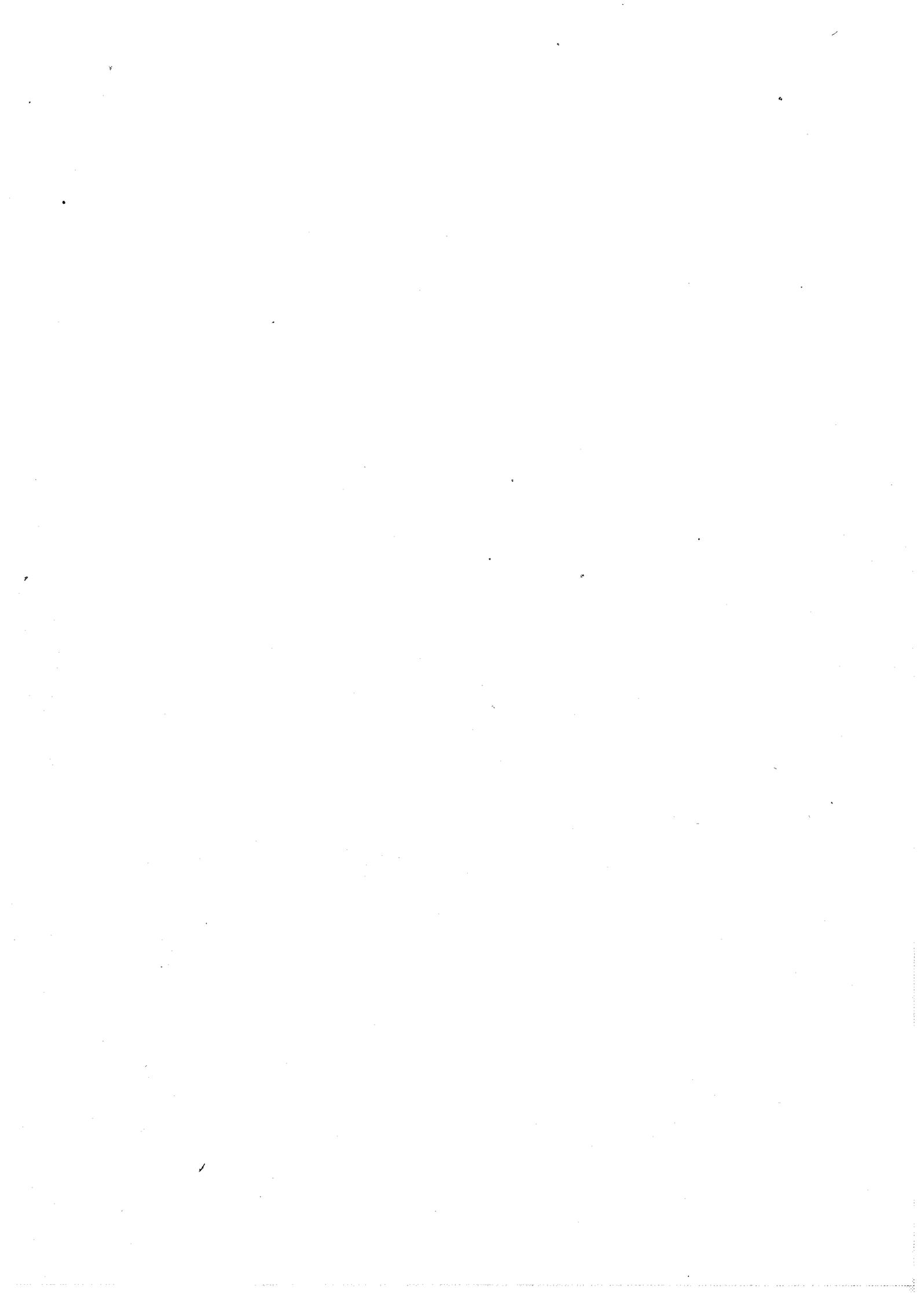
III-1 Principaux paramètres chimiques

III-2 L'aluminium

III-3 Le sodium et le potassium

IV - COMPOSITION DES SOLUTIONS

V - DISCUSSION ET CONCLUSION



Abstract :

The infiltration metasomatism by chloride solutions, between 425°C - 500 b and 475°C - 1000 b, has made the pyrite ore-deposit of Niccioleta. The transformations of the substrates (anhydrite-rocks, dolostones, mica schists) show the mechanisms of metasomatism and the fluid composition evolution. Changes of composition of the solvent (X_{CO_2} , X_{H_2O} , X_{H_2S} , f_{S_2} , f_{O_2}) are very important and explain the preponderant action of "fluid" rocks, such as carbonated and sulfated rocks, in hydrothermal metallogenesis. The carriage of Fe is related to a low undersaturation in Na, K and Ca of a fluid with a constant chloride charge. Its deposition results of reactions with Na-, K- or Ca-rich rocks ; their dissolving induces the precipitation of Fe, less soluble than Na, K and Ca in chloride fluids. The effects of carbonated and sulfated rocks are double : Ca on the chloride equilibria, CO_2 or S species on the solvent. The importance of successive transformations is well shown in the case of the anhydrite : a "secondary" fluid, going out of a dedolomitisation zone, CO_2 -rich and silica undersaturated, changes the sulfate into pyrite ; a "primary" fluid gives andradite. The original, "primary", fluid is a reducing and acid chloride aqueous solution (0.9 to 1.8 m NaCl), Fe- and silica-rich, CO_2 -poor, and lightly undersaturated in Na, K and Ca.

During the Upper Miocene, the regional geothermal system, ancestor of the Larderello one, has been feeded by marine waters, and probably by the messinian evaporitic brines. The end of the metallogenic activity is closely correlated with the emergence of South Tuscany in the Early Pliocene. If the anhydrite-rocks makes Niccioleta to be a peculiar case, the geothermal metallogenic model proposed has a more general interest. Its mechanisms seem to be applicable to numerous mineralizations made by aqueous chloride solutions at high temperatures and pressures.



SUR L'ORIGINE DE LA PYRITE ET DES SKARNS DU GISEMENT,
EN CONTEXTE EVAPORITIQUE, DE NICCIOLETA (TOSCANE, ITALIE)
**(Physico-chimie de la métallogenèse, nature et origine
des fluides hydrothermaux, système géothermal)**

par Roland Déchomets (*)

L'origine de la pyrite et des skarns de Niccioleta a été discutée lors d'une étude pétrologique et géochimique récente (Déchomets, 1985a). La transformation de l'anhydrite en andradite, ou en pyrite, caractérise le gisement. Celle de la dolomie en pyroxénite et celle des micaschistes en épidotite sont communes dans les gîtes de skarns. Les réactions ont été écrites, pour un volume constant, en tenant compte de la mobilité et de l'inertie des constituants. Il s'agit d'une intense métasomatose d'infiltration par des solutions ascendantes.

L'objectif est de préciser les conditions physico-chimiques des transformations et d'en comprendre les mécanismes. Il est aussi de reconstituer la composition des fluides, et de proposer un modèle métallogénique cohérent intégré à la géologie de la Toscane. En tirant partie du fait que les fluides réagissent avec trois substrats, très distincts, en donnant des résultats très différents, on approfondira l'étude des phénomènes hydrothermaux. Cette note résume les principaux résultats présentés in extenso dans une thèse (Déchomets, 1985b). En étudiant les différentes transformations, on déterminera les valeurs, ou les domaines de variation, des principaux paramètres chimiques, leurs relations mutuelles et leurs influences respectives.

Le modèle de métasomatose d'infiltration est bien connu (Fontailles, 1978) ; rappelons brièvement ses principales caractéristiques. Les réactions sont induites par le déplacement d'une phase fluides en déséquilibre avec la trame solide. Bien qu'elle

(*) Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 158, cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex. C.N.R.S. GRECO n°52 et U.A. n°726

soit faible, la vitesse du fluide est suffisante pour anihiler la diffusion, infiniment lente. Le système est ouvert. La circulation des fluides y maintient le déséquilibre et entraîne des transformations irréversibles. Dans ce système hors équilibre, des "équilibres locaux" s'établissent si la vitesse du fluide reste faible par rapport à celle des réactions chimiques. En postulant qu'en chaque point du système l'équilibre local est réalisé, le modèle permet de raisonner sur les équilibres entre fluides et minéraux. Les limites des zones métasomatiques, où se produisent les réactions, sont assimilées à des plans sans épaisseur. Les variations chimiques entre deux zones, même si elles sont faibles, correspondent à des gradients chimiques infinis ($dx = 0$). Les constituants "inertes" ou "partiellement mobiles" ont leurs activités fixées par les réactions ; celles des constituants "parfaitement mobiles" sont imposées à hors du système.

Les données thermo-dynamiques pour l'étude des relations entre fluides et minéraux à haute température et à haute pression (tableau I) proviennent essentiellement de Helgeson et al. (1978, 1981). Pour Fe^{++} et Fe^{+++} on utilise des données corrigées (Helgeson, 1984). Les données pour H_2O viennent de Helgeson et Kirkham, (1974), celles pour CO_2 de Bottinga et Richet (1981). La non-idéalité du mélange H_2O-CO_2 est calculée suivant Kerrick et Jacobs (1981). Les conditions d'immiscibilité du système H_2O-CO_2-NaCl sont tirées de Bowers et Helgeson (1983). L'association des chlorures en solution est utilisée avec précaution, les données sont encore trop peu homogènes (Frantz et al., 1981 ; Frantz et Marshall, 1982 ; Luce et al., 1985).

Les inclusions fluides des skarns (Déchomets, 1984) contiennent des solutions de 8 à 13 % équivalent poids NaCl, avec $NaCl > KCl > CaCl_2$, et $XCO_2 < 1\%$. L'intersection des isochores avec l'équilibre épidote Ps_{31} - grenat And_{71-74} , reconnu dans les épidotites, permet de fixer (Bird et Helgeson, 1980) le domaine de pression et température entre 500 b et $425^\circ C$, et 1000 b et $475^\circ C$. Ces valeurs s'accordent bien avec les estimations basées sur d'autres critères géologiques (Tanelli, 1977, par exemple).

Ci-dessous les notations X_i , a_i et f_i , se réfèrent respectivement à la fraction molaire ($X_{H_2O} + X_{CO_2} = 1$), à l'acti-

tivité et à la fugacités du constituant "i".

I - LES TRANSFORMATIONS DE L'ANHYDRITE

Suivant les endroits, l'anhydrite massive est transformée en andradite ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$), ou en pyrite. Le silicate et le sulfure sont peu associés. A quoi est liée cette alternative ?

I-1 La grenatisation

Le front de grenatisation de l'anhydrite (Déchomets, 1985a) montre la zonalité suivante, sur quelques centimètres ([] minéral possible).

→→→→→	andradite	anhydrite	anhydrite	anhydrite	→→→→→
fluide		pyroxène	amphibole		fluide
→→→→→	magnétite	hed ₂₀₋₂₈	trem ₇₀₋₈₀	dolomite	→→→→→
initial	calcite	calcite	calcite		final
→→→→→	quartz	[quartz]	[quartz]		→→→→→
Zones	B	A2	A1		substrat
Fronts		III	II	I	

Parfois la zone A2, ou la zone A1 manquent. La calcite est en partie tardive. L'hématite, fréquente dans toutes les zones de skarns, est plutôt précoce. A volume constant, Ca est inerte lors de la transformation du sulfate en grenat (front III).

a) Domaine de $f\text{O}_2$, $f\text{S}_2$ et $a\text{SiO}_2(\text{aq})$

Le quartz indique que le fluide est saturé en silice, au moins dans la zone B (tabl. I). Avec $a\text{SiO}_2(\text{aq})$ fixée, la charge en silice du fluide dépend de $a\text{H}_2\text{O}$ (surtout XCO_2 , XH_2S intervient peu). L'hématite signale l'état d'oxydation très élevé au début des transformations. La solution solide diopside - hedenbergite est supposée idéale, ce qui s'écarte peu de la réalité (Uchida, 1980). Les pyroxènes magnésiens reflètent, eux-aussi, des conditions très oxydantes, proches du tampon HM, pour l'équilibre andradite - hed₂₀₋₂₈ (fig. 1, d'après Gamble, 1982). Le magnésium, peu abondant, est inerte. Au front III, les valeurs de $f\text{O}_2$ sont fixées pour chaque composition de pyroxène : hed₂₀₋₂₈₋₃₀ correspond à $\log f\text{O}_2 = -21.16, -21.81, -21.95$. Ces zonations soulignent la décroissance de $f\text{O}_2$ au cours des transformations. $f\text{S}_2$ est alors fixée à une valeur trop basse pour que la pyrite soit stable ; elle l'est seulement pour hed₂₈₋₃₀ (fig. 1), alors $\log f\text{S}_2 > 4.68$ (H_2S , l'espèce sulfurée dominante, représente mieux la charge sulfurée : $f\text{H}_2\text{S}$ reste faible < 3.33).

b) Les équilibres sulfate - carbonate - silicates - fluide

Le point F ($\log fO_2 = -21.59$, fig. 1) correspond au front III pour le pyroxène moyen hed_{25} . Les limites de l'équilibre calcite - anhydrite sont localisées pour certaines valeurs de XCO_2 : l'équilibre andradite - hed_{25} est réalisé si $XCO_2 = 0.15$. A $475^\circ C$ et 1000 b, la figure 2a rappelle la topologie d'ensemble du diagramme $\log (aCa^{++}/a^2H^+) - \log (aMg^{++}/a^2H^+)$, pour le tampon HM et $XCO_2 = 0.5$. Les limites des équilibres des silicates calco-magnésiens (quartz - wollastonite - diopside - trémolite - talc - forstérite, **Walther et Helgeson, 1980**) sont superposées aux espèces carbonatées (calcite - dolomite - magnésite - solution). En présence de fer, l'andradite élimine la wollastonite. Dans les conditions du point F, définies ci-dessus ($XCO_2 = 0.15$, $\log fO_2 = -21.59$), la figure 2b présente le domaine de stabilité pour hed_{25} - $trem_{75}$. Les solutions solides diopside - hédénbergite et trémolite - Fe-trémolite sont supposées idéales. Leur coefficient de partage est pris égal à 1 ; hed_{25} est à l'équilibre avec $trem_{75}$, ce qui s'accorde approximativement avec les analyses. Les données thermodynamiques pour la Fe-trémolite sont peu sûres. Ces approximations conduisent à l'impossibilité théorique de la zonalité existante. Le pyroxène apparaît instable dans les solutions saturées en silice (fig. 2b). La zonalité réelle, observée, oblige à admettre que la configuration réelle des domaines des minéraux est du type de celle de la figure 2c, lorsque les trois zones sont présentes. La figure 2b représente l'absence de la zone A2. Heureusement, ces imprécisions influent très peu sur la position de l'équilibre andradite - quartz. Le pyroxène ne peut pas cristalliser directement aux dépens de la dolomite. Les conditions aux trois fronts sont bien représentées par la figure 2c ; seules celles au front III sont connues précisément, elles correspondent aux maxima imposés à $\log (aCa^{++}/a^2H^+)$, $\log (aMg^{++}/a^2H^+)$ et XCO_2 pour les deux autres fronts (le point I', situe la position extrême du front I). $\log fO_2$ contrôlée au front III, reste constante en aval.

c) Evolution de la composition des fluides

Sur la figure 2c est indiquée l'évolution de la composition d'un fluide (cf. **Helgeson, 1967**), au départ très pauvre en

? (CO₂ (valeur réelle inconnue, XCO₂ fixée à 0.01), dans ce système. L'enrichissement en CO₂ et H₂S entraîne une forte décharge de la silice, pour aSiO₂(aq) constante et aH₂O décroissante. Le fluide évolue sur la droite de pente 1 jusqu'à l'équilibre andradite - quartz (zone B). En aval du front II, jusqu'au front I, et dans le substrat, le fluide devient sous-saturé en silice, à aH₂O constante ; l'intensité de cette sous-saturation peut être calculée. De la source S au front III, le fluide perd environ 20 % de la silice dissoute, en restant à saturation. Au front I, sous-saturé, il a perdu environ 75 % de sa silice initiale.

La grenatisation de l'anhydrite met en évidence (1) les conditions très oxydantes imposées par le sulfate, (2) la composition du fluide : originellement réducteur, pauvre en CO₂ et en Ca, riche en Fe et en silice. Les transformations sont liées à l'accroissement de XCO₂ (et XH₂S), qui provoque la précipitation de la silice, et à celui de fO₂, qui entraîne l'oxydation en Fe⁺⁺⁺, beaucoup moins soluble que Fe⁺⁺ dans les solutions chlorurées. La pyrite ne peut pas se former, fS₂ est fixée à une valeur trop basse par l'équilibre sulfate - grenat. L'apparition d'andradite alumineuse (Déchomets, 1985a), lors des dernières phases métasomatiques, sera discutée ultérieurement.

I-2 La pyritisation

La sulfuration de l'anhydrite a une grande importance économique à Niccioleta. Toutefois, certains amas de pyrite dérivent de substitutions de carbonates.

a) Principaux paramètres

La zonalité au front de transformation paraît être :

→→→→→	pyrite		anhydrite		anhydrite	→→→→→
fluide			amphibole		fluide	
→→→→→	magnétite		trem ₇₅		dolomite	→→→→→
initial						final
→→→→→	[calcite]		[calcite]			→→→→→
Zones	B		A		substrat	
Fronts		III		I		

L'absence de quartz indique la sous-saturation du fluide en silice ; elle est compatible avec l'amphibole. La magnétite est fréquente, parfois même abondante, et l'hématite précoce souligne, comme précédemment, un milieu initial très oxydant. La composition de l'amphibole le confirme et indique une XCO₂

assez élevée. Au contraire, la pyrrhotite, en inclusions dans la pyrite, marque des conditions ponctuellement réductrices ($\log fO_2 < -23$, fig. 1). Sûrement ne se forme-t-elle pas directement à partir de l'anhydrite, mais plutôt par transformation de la pyrite. Vraisemblablement le sulfate impose des conditions très oxydantes tant que la perméabilité reste faible ; lorsqu'elle augmente, l'influence du fluide, très réducteur ($\log fO_2 < -23$), devient prépondérante. L'évolution s'effectue sur, ou à proximité immédiate, de la limite pyrite - magnétite (fig. 1).

b) Transformation hors équilibre

Lors de la pyritisation, Ca est parfaitement mobile. Son activité est fixée en amont du système (de même que XCO_2). Elle n'est pas contrôlée par la calcite, ni par la réaction anhydrite - pyrite, réalisée, de ce fait, hors équilibre avec le fluide. La composition isotopique du soufre traduit ce déséquilibre (Cortec-ci et al., 1980 ; Déchomets, 1985a). L'accroissement de fO_2 au droit du sulfate le provoque. Sur la limite MPy, si fO_2 est élevée (à droite du point L, fig. 1), la réaction anhydrite - pyrite est obligatoirement hors équilibre, quelle que soit XCO_2 ; L correspond à $XCO_2 = 1$. A gauche de L, tout dépend de XCO_2 . Si XCO_2 situe l'équilibre calcite - anhydrite en deçà de la position imposée par fO_2 pour la réaction anhydrite - pyrite, il y a encore déséquilibre. Au delà, il y a équilibre et la calcite est stable. Par exemple, entre K et L, pour $-21.81 \leq \log fO_2 \leq -21.41$, l'équilibre déterminé point par point nécessite $0.14 \leq XCO_2 \leq 1$.

La pyritisation du sulfate confirme la nature très réductrice du fluide, qui s'oppose au milieu sulfaté très oxydant. Elle montre aussi la sous-saturation en silice, qui réduit le domaine de stabilité de l'andradite (pour une saturation de 1/2 par rapport au quartz, par exemple, le point K se situe à $\log fO_2 = -21.92$, l'andradite entraîne alors $XCO_2 = 0.05$). La stabilité de la calcite lors de certaines phases de cristallisation de la pyrite confirme que XCO_2 était alors assez élevée.

I-3 Contrôle silicate - sulfure

Trois paramètres principaux contrôlent les transformations du sulfate : fO_2 , XCO_2 et la saturation en silice. Ils ne sont pas indépendants. Dans les deux cas, la tendance des transforma-

tions est marquée par la décroissance de fO_2 au cours du temps.

(1) Si le fluide est saturé en silice et à l'équilibre avec la calcite, il transforme l'anhydrite en andradite. La réaction empêche la cristallisation de la pyrite en imposant à fS_2 une valeur trop basse. Ce cas se présente lorsque le fluide est "primaire", quand, venant des fractures drainantes des micaschistes, il pénètre directement dans l'anhydrite. XCO_2 s'élève entre 0.14 et 0.16 à l'interface sulfate - grenat.

(2) La transformation en pyrite est liée clairement à un fluide sous-saturé en silice, dont XCO_2 et aCa^{++} sont fixées avant son entrée dans l'anhydrite. Ce cas correspond à un fluide "secondaire", qui a traversé auparavant une zone de dédolomitisation. Des quantités très importantes de dolomie ont été transformées permettant en aval la formation de gros amas de pyrite.

Cette interprétation s'accorde bien avec les observations à toutes les échelles : la pyrite et la pyroxénite sont souvent connexes, alors que la grenatite massive forme des amas isolés. Ces transformations soulignent le rôle des variations de composition du solvant sur la solubilité des espèces dissoutes ; elles expliquent bien le contrôle des minéralisations hydrothermales par les roches formées à base de constituants "fluides" : carbonates, sulfates, hydrocarbures,...

II - LES TRANSFORMATIONS DE LA DOLOMIE

L'étude de la lignée carbonatée dans le cas de Niccioleta, où elle s'observe assez mal n'étant pas minéralisée, réside dans ses conséquences sur la métasomatose des sulfates situés en aval. La zonalité reconnue est la suivante :

→→→→→	andradite		pyroxène				→→→→→
fluide	magnétite		hed ₄₀₋₆₅		amphibole		fluide
→→→→→	± pyrite		magnétite		trem ₄₃₋₆₀		→→→→→
initial	calcite		± pyrite		calcite		final
→→→→→	quartz		calcite		[quartz]		→→→→→
			[quartz]				
Zones	B		A2		A1		substrat
Fronts		III	II		I		

La zone à amphibole, très réduite, est masquée par le talc tardif. Le grenat, peu abondant se forme aux dépens du pyroxène. Ce dernier, très abondant, a une composition qui évolue entre hed₄₀ et hed₆₅ environ, et qui rend compte des conditions assez réductrices au droit des carbonates. Les équilibres andradite -

hed₄₀₋₅₀₋₆₅ s'établissent à $\log fO_2 = -22.51, -22.95$ et -23.43 au front III (fig. 1). Aux fronts I et II, fO_2 est inchangée. L'étude des domaines de stabilité des silicates calco-magnésiens dans le plan $\log (aCa^{++}/a^2H^+) - \log (aMg^{++}/a^2H^+)$ bute sur les difficultés signalées précédemment pour la figure 2, et qui sont liées à l'imprécisions des données sur les pyroxènes et les amphiboles Ca-Fe-Mg. La limite andradite - quartz reste bien située ; elle se situe à $\log (aCa^{++}/aH^+) = 5.91, 5.94$ et 5.96 pour hed₄₀₋₅₀₋₆₅, soit $XCO_2 = 0.12, 0.11$ et 0.10 pour l'équilibre avec le fluide au front III. Ces valeurs correspondent à des minima pour les fronts II et I. Au front I, les minima de XCO_2 ci-dessus permettent de calculer les sous-saturations maximales en silice : elles sont de l'ordre de $1/3$ (pour $XCO_2 = 0.5$) à $1/2$ (pour 0.1) de la saturation vis à vis du quartz. La pyrite des pyroxénites est d'origine hydrothermale ; Fe et S sont apportés par le fluide. La composition isotopique de leur soufre est semblable à celle des pyrites massives. Pour l'équilibre MPy, la figure 1 donne les valeurs imposées à fS_2 au front III ; elles correspondent à $\log fH_2S$ entre 0.52 et 0.60 environ.

En aval de ce système métasomatique, les fluides résultants possèdent des caractéristiques ($XCO_2 > 0.10$, sous-saturation en silice, faible degré d'oxydation) leur permettant de transformer l'anhydrite en pyrite, en liaison avec l'accroissement de fO_2 au contact du sulfate.

III - LES TRANSFORMATIONS DES MICASCHISTES

L'épidotisation est importante pour la compréhension des phénomènes hydrothermaux ; y interviennent deux constituants essentiels des fluides : Na et K. Sans zonalité perceptible, l'association à quartz + muscovite + albite ± chlorite-I ± dolomite (Déchomets, 1983) est remplacée par celle à quartz + épidote ± pyroxène ± calcite (Déchomets, 1985a). La pyrite est fréquente, la magnétite plus rare et l'hématite en partie tardive. A volume et Al constants, l'épidotisation de la muscovite et de l'albite est compensée par la dissolution partielle du quartz. Rare, le grenat associé à l'épidote est très alumineux (jusqu'à gross₄₀). L'adularisation des micaschistes constitue une auréole, très diffuse, autour des épidotites. L'inertie de Al et Ti (et Mg), le

lessivage total de Na et K et partiel de SiO_2 , l'apport de Ca et Fe (S et Sr) caractérisent ces transformations.

III-1 Principaux paramètres chimiques

La composition du pyroxène (hed_{40-65} , environ) suggère des conditions réductrices. L'andradite n'étant pas stable, $f\text{O}_2$ n'est pas contrôlée comme précédemment. L'hématite et l'existence d'épidote connexe de l'anhydrite supposent, au contraire, un milieu oxydant. Les zonations des épidotes (Ps_{27} à Ps_{40}) rendent compte de l'accroissement de $f\text{O}_2$ à partir d'un substrat réducteur. Les épidotes sont stables dans un large domaine de $f\text{O}_2$ (Liou, 1973). Vraisemblablement, la dolomite réagit en premier dans des conditions encore assez réductrices, et les silicates ensuite dans des conditions de plus en plus oxydantes. La figure 3 (pour $\text{XCO}_2 = 0.19$, cf. ci-dessous) précise que seules les épidotes ferrifères ($\text{Ps}_{>27}$) coexistent avec la magnétite ou l'hématite. Elles correspondent aussi aux hautes températures et aux conditions oxydantes (Bird et Helgeson, 1981, fig. 12 et 13).

XCO_2 , P, T ont une influence drastique sur la composition des épidotes. A 475°C et 1000 b, les épidotes Ps_{20-33} admettent des variations considérables de XCO_2 (fig. 4). Il n'en est pas de même à 450°C (Bird et Helgeson, 1981, fig. 11). Les grenats alumineux marquent les zones à faible XCO_2 : $\text{XCO}_2 = 0.08$ à 0.23 environ pour les équilibres avec les épidotes $\text{Ps}_{>27}$ (fig. 4). Vraisemblablement, les grenats les plus alumineux (and_{60-70}) ne sont-ils pas à l'équilibre avec les épidotes (fig. 3). Ils semblent être les équivalents des andradites alumineuses tardives des grenatites massives (Cf. I-1-c) et posent le problème de la mise en solution de Al à la fin des phénomènes hydrothermaux.

III-2 L'aluminium

Faute de données cohérentes sur ses complexes associés (Ivanov et Borisov, 1980 ; Pokrovskiy et Ivanov, 1981 ; Ryzenko et al., 1981), l'aluminium est pris en compte sous la forme Al^{+++} . Pour $\text{XCO}_2 = 0.19$ (limites amorcées pour 0.005, 0.01, 0.05, 0.10 et 0.30), la figure 5 présente les champs de stabilité des épidotes et des grenats à 475°C et 1000 b. Les épidotes les plus ferrifères impliquent des XCO_2 très faibles et des conditions très oxydantes : environ $\text{XCO}_2 = 0.005$ pour l'équilibre Ps_{37}

Sous-saturé
de Na et K

Les rapports à feldspaths

p. 10

- and₉₂ - hématite. Pour les équilibres avec les grenats, les paramètres chimiques importants sont bien évalués.

Pascal (1984) a montré l'inertie de Al dans les solutions chlorurées et acides. Les complexes alcalins dissous du type Al-(Na,K)..., n'y apparaissent pas. Ils existent seulement dans les solutions alcalines et basiques, non chlorurées. Dans ces solutions, la silice reste soluble, son soluté dominant Si(OH)₄ restant stable. Les inclusions fluides des skarns ont prouvé l'action des solutions chlorurées lors de la métallogenèse, avec Al inerte et Si mobile. L'arrêt de la métasomatose est annoncé par la mise en solution de Al, la silice restant mobile. Ceci indique une modification de la nature des fluides, ils cessent vraisemblablement d'être chlorurés et acides, juste avant la fin de l'hydrothermalisme à haute température. Cette diminution de la chlorinité des solutions peut correspondre à l'arrêt de l'alimentation marine du système géothermal, et au passage à une alimentation météorique, stérile.

III-3 Le sodium et le potassium

Au cours de l'épidotisation, Na et K sont parfaitement mobiles (Déchomets, 1985a). La dissolution de l'albite et celle de la muscovite permettent de calculer les limites supérieures de $\log (a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$ et $\log (a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$, $\log (a_{\text{Al}^{+++}}/a_{\text{H}^+})$ étant fixé par l'épidote. Les valeurs réelles sont inférieures, le fluide étant sous-saturé en Na et K par rapport à l'albite et à la muscovite. Le calcul basé sur la muscovite (tabl. I) conduit d'ailleurs à $a_{\text{Ktotal}} > a_{\text{Nacotal}}$, à saturation ; c'est très rare dans les solutions naturelles. Au droit des épidotites, K est également en sous-saturation par rapport à l'adulaire, stable seulement un peu en aval ; le calcul basé sur l'adulaire conduit à $a_{\text{Nacotal}}/a_{\text{Ktotal}} \approx 2$, ce qui est plus probable. Au point B (fig. 3, 4, 5), pour l'équilibre Ps₃₃ - and₈₂, $\log (a_{\text{Al}^{+++}}/a_{\text{H}^+}) = -4.16$ (fig. 5), l'équilibre de l'albite impose $\log (a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}) = 5.14$, et celui de l'adulaire, $\log (a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}) = 4.52$.

Les sous-saturations des fluides en alcalins sont capitales pour leurs capacités métallogéniques. La modélisation ci-dessous le démontre rapidement et précise certains mécanismes de dépôt.

IV - COMPOSITION DES SOLUTIONS

L'épidotisation permet d'évaluer la composition des fluides. Même si le résultat reste schématique, cette modélisation permet de bien représenter l'action de certains facteurs ; on se limitera ici à la sous-saturation en alcalins. La méthode ne sera pas détaillée (cf. Frantz et al., 1981) ; elle consiste à calculer la composition qui vérifie simultanément les équations d'équilibre de tous les minéraux concernés, en respectant certaines contraintes déterminées. L'association minéralogique retenue (quartz + albite + adulaire + épidote + hed₅₀ + calcite + magnétite + pyrite) représente grossièrement un équilibre fictif réalisé au front d'épidotisation du micaschiste. Le choix de l'adulaire a été justifié. L'absence de la chlorite, du reste peu abondante, vient du manque de données thermodynamiques. Les contraintes imposées au système (475°C, 1000 b, XCO₂ = 0.19, log fO₂ = -21.55) sont celles du point B (équilibre Ps₃₃ - and₈₂) des figures 3, 4 et 5. La charge en chlore du fluide a seulement un effet multiplicateur sur la solubilité des éléments sous forme chlorurée. Les inclusions fluides indiquent mCl_{total} = 0.9 à 1.8 ; le calcul sera effectué pour aCl_t = 1. Une première évaluation donne les activités maximales de Na et K, pour l'équilibre avec l'albite et l'adulaire. En pondérant ces résultats, par 0.1 à 1, on modélise ensuite l'effet de la sous-saturation, choisie arbitrairement de même intensité pour Na et K (entre 10 % et 100 % de la saturation pour les feldspaths).

La figure 6 présente les résultats des calculs, pour les espèces dont l'activité (la fugacité pour H₂S) dépasse 10⁻⁶. A saturation, Na et K dominant nettement ; le fluide ne transporte que des quantités très faibles de Fe, Ca, ..., leurs activités restent inférieures à 10⁻³. La figure montre que le taux de saturation ne doit pas être inférieur à 54 % environ pour que le fluide respecte la condition : NaCl_t > KCl_t > CaCl_{2t} (Déchomets, 1984).

A Cl constant, la sous-saturation a un effet drastique sur la solubilité de Fe et Ca. Elle est à peu près centuplée si le taux de saturation alcaline passe de 100 à 80 %. A l'inverse, le fluide sous-saturé, chargé en Fe et Ca, sera très sensible à la

dissolution de l'albite et de la muscovite au front d'épidotisation. En réduisant la sous-saturation, ces réactions font précipiter une forte proportion de Ca et Fe dissous.

Un processus équivalent intervient pour les autres skarns, dans les roches calciques. Le fluide originel, sous-saturé en Na et K, pauvre en Ca et chargé en Fe, réagit avec les roches calciques. Celles-ci tendent à rééquilibrer la teneur en Ca du fluide ; Ca, plus soluble que Fe, passe en solution, Fe en précipitant rétablit l'équilibre des chlorures. Il y a métasomatose ferrifère. Ce mécanisme s'ajoute à l'action des variations de XCO_2 dans le cas de roches calciques carbonatées, et augmente encore le contrôle par ces roches de la solubilité des éléments métalliques dissous. Les mécanismes, mis en évidence dans le cas de Niccioleta, interviennent sûrement dans de nombreux phénomènes métallogéniques hydrothermaux où les métaux sont transportés par des solutions aqueuses chlorurées.

V - DISCUSSION ET CONCLUSION

* L'étude détaillée des transformations métasomatiques du gisement de Niccioleta permet de proposer un modèle hydrothermal cohérent pour expliquer sa genèse. Ce modèle apparaît comme le mieux adapté aux observations et aux analyses disponibles. Par ailleurs, il s'intègre assez bien au contexte métallogénique, structural et géothermique du Sud de la Toscane, et à son évolution post-orogénique depuis le Miocène moyen.

* Un premier ensemble de résultats concerne la connaissance des conditions physico-chimiques des transformations de chaque substrat, et la compréhension des différents mécanismes qui interviennent. Ces résultats intègrent les conséquences métallogéniques de la succession, ou au contraire de la simultanéité, de certains des processus.

Pour l'anhydrite, retenons l'effet primordial des accroissements conjoints de fO_2 , XCO_2 et XH_2S pour la transformation en andradite. Il faut que la solution soit pauvre en CO_2 , saturée en silice et riche en fer, lorsqu'elle percole dans le sulfate. Ces conditions sont remplies lorsque le fluide hydrothermal, primaire, pénètre directement dans l'anhydrite.

La transformation en pyrite a pour origine un fluide qui

sort d'une zone de dédolomitisation. Chargé en CO_2 , sous-saturé en silice, mais encore riche en Fe, ce fluide, secondaire, transforme l'anhydrite en pyrite en liaison avec l'élévation de $f\text{O}_2$.

Soulignons que la dédolomitisation elle-même relève du même processus que la grenatation, à partir d'un fluide primaire. Les différences viennent de la nature du substrat (Mg, CO_2 , moins oxydant) ; en particulier, l'inertie de Mg limite la décharge du fer au droit des carbonates.

Pour un fluide chloruré, évoluant à Cl constant, les sous-saturations en alcalins et en Ca (chlorures très solubles) semblent être à la base du transport de quantités importantes d'autres métaux aux chlorures moins solubles : Fe, mais aussi, Zn, Pb, Cu, Ag, ... Ces sous-saturations conduisent au contrôle de la dissolution, et de la précipitation des éléments solubles sous forme chlorurée, par les roches encaissantes contenant les éléments qui sont en état de sous-saturation (Na, K, Ca). Les roches carbonatées sont connues depuis longtemps comme métallotectes de nombreuses minéralisations hydrothermales. Leur rôle s'explique

(1) par le fait que la dissolution de Ca entraîne la précipitation compensatrice des métaux aux chlorures moins solubles, (2) par le fait que la libération de CO_2 modifie la composition du solvant, donc la solubilité de la silice et de tous les solutés dont la stabilité dépend de $a\text{H}_2\text{O}$, (3) enfin, par le fait que les carbonates sont des roches fréquentes et abondantes, même dans le domaine cristallin. Le rôle des roches sulfatées serait équivalent, un peu moindre toutefois, si leur rareté, exception faite de Niccioleta, ne minimisait leur importance métallogénique.

Le problème posé par CO_2 , abordé de manière incomplète, reste encore difficilement quantifiable. Des volumes énormes de CO_2 ont été libérés ; les calculs conduisent à des XCO_2 importantes, de l'ordre de 0.1 à 0.2, aux fronts de métasomatose. A l'inverse CO_2 est quasi absent dans les inclusions fluides. Le domaine de pression et température des transformations (425°C pour 500 b, à 475°C pour 1000 b) chevauche une limite d'immiscibilité du système $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ (Bowers et Helgeson, 1983). Le fluide hydrothermal, monophasé au-dessus de cette limite (état supercritique), se sépare, en-dessous, en une phase liquide ($\text{H}_2\text{O}_1-\text{NaCl}$

(8 à 13 %)), et en une phase gazeuse ($\text{CO}_2 \pm \text{H}_2\text{O}_v$). Au cours des transformations de Niccioleta, l'immiscibilité du système doit être responsable de l'évacuation rapide de CO_2 .

* La composition du fluide et ses variations jouent un rôle primordial pour les phénomènes hydrothermaux. On a vu par quels mécanismes certaines roches contrôlent les réactions. Les fluides originels (primaires), ont été déterminés comme des solutions aqueuses chlorurées, réductrices, acides, assez pauvres en Ca et légèrement sous-saturées en Na et K, ce qui leur permet d'être chargées en Fe. En l'absence de niveau de halite et de saumures chlorurées, d'origine évaporitique, interstitielles dans les micaschistes (Déchomets, 1983), il faut admettre une origine marine pour le fluide hydrothermal. L'étude des mécanismes de passage de l'eau de mer, aux solutions hydrothermales minéralisantes, en tenant compte des variations de pression et de température, sort du cadre de notre étude.

Rappelons que l'arrêt de la métallogenèse est annoncé par la mobilité soudaine de Al. Elle a été interprétée comme une modification de la nature des solutions. Cessant d'être chlorurées, elles ne peuvent plus transporter les métaux solubles sous forme de chlorures. Vraisemblablement, l'alimentation du système hydrothermal qui était marine, a ensuite été effectuée par de l'eau douce. Ces faits évoquent une émergence continentale.

* La proximité et l'importance du champ géothermique de Larderello (sa bordure Sud est à moins de 9 km de Niccioleta), incite à une comparaison entre les fluides et entre les systèmes géothermiques anciens et actuels. Dans le cadre de la présente note, cette comparaison sera traitée très succinctement ; elle reste hypothétique. Les fluides actuels sont composés par de l'eau très peu minéralisée, et non chlorurée (Cataldi et al., 1970) ; le système est continental, son alimentation est météorique Cavaretta et al., 1982 ; Bird et al. 1984). L'eau, piégée dans des aquifères profonds, est entraînée dans des circuits convectifs activés par un important dôme thermique (400°C vers 4000 m ; Cavaretta et al., 1982).

Ce dôme thermique a dérivé, depuis le Miocène moyen, de l'île d'Elbe, jusqu'à Larderello. Des plutons intrusifs, de

plus en plus jeunes d'Ouest en Est (7 à 4.5 MA), jalonnent ce déplacement. Les skarns de l'Ile d'Elbe sont déformés par la tectonique tardi-apenninique, ceux du continent ne le sont pas. Le début de l'activité géothermique à Larderello est estimée entre 3 et 3.5 MA (Belkin et al., 1982) ; activité qui a toujours été stérile, métallogéniquement parlant.

Par ailleurs, l'émersion du Sud-Ouest de la Toscane date du début du Pliocène, ce qui coïncide bien avec le début du fonctionnement géothermique à Larderello. Cette émersion a stoppé la métallogenèse. Les phénomènes minéralisateurs se rapportent donc au Miocène supérieur ; le Messinien. Cette époque correspond à un important épisode évaporitique dans tout le bassin méditerranéen, et particulièrement en Toscane. Des terrains évaporitiques messiniens affleurent à proximité de Niccioleta. La distribution géographique des lagunes messiniennes est liée aux fractures de la tectonique en horst et graben NNO-SSE, qui contrôlent la plupart des minéralisations, en profondeur. On peut supposer qu'au Messinien se sont les saumures évaporitiques qui ont directement alimenté les circuits hydrothermaux. Cette hypothèse explique probablement le contraste entre l'intense activité métallogénique ancienne du système géothermique, et sa stérilité actuelle.

* La présence d'évaporites dans l'encaissant du gisement de Niccioleta entraîne des particularités locales qui ont peu de chances de se reproduire fréquemment en d'autres lieux. Ces particularités ont aidé à mieux préciser les processus de la métallogenèse hydrothermale. Les résultats obtenus ont un intérêt qui dépasse largement le cadre régional ; la plupart paraissent adaptables à de nombreuses minéralisations hydrothermales ayant pour origine des solutions aqueuses chlorurées, ce qui est fréquent.

Remerciements :

Nous remercions la société SOLMINE Spa qui a permis cette étude, et M. B. Moine dont les conseils ont aidé la mise au point de ce travail.

Soumis le 15 Mai 1985 à MINERALIUM DEPOSITA.

Accepté le 6 Octobre 1985 (parution : 1986).



*** BIBLIOGRAPHIE ***

- BELKIN H., DE VIVO B., LATTANZI P. : Fluid inclusion studies on ore deposits of Tuscan Maremma. *Bull. Soc. Geol. It.* (1983)
- BIRD D.K., HELGESON H.C. : Chemical interaction of aqueous solutions with epidote - feldspar mineral assemblages in geologic systems. 1/ Thermodynamic analysis of phase $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. *Am. J. Sci.*, 280, p. 907-941, (1980).
- BIRD D.K., HELGESON H.C. : Chemical interaction of aqueous solutions with epidote - feldspar mineral assemblages in geologic systems. 2/ Equilibrium constraints in metamorphic/geothermal processes. *Am. J. Sci.*, 280, p. 907-941, (1981).
- BIRD D.K., SCHIFFMAN P., ELDERS W.A., WILLIAMS A.E., McDOWELL S.D. : Calc-silicate Mineralization in active Geothermal Systems. *Econ. Geol.*, 79, 4, p. 671-695, (1984).
- BOTTINGA Y., RICHET P. : High pressure and temperature equation of state and calculation of the thermodynamic properties of gaseous carbon dioxide. *Am. J. Sci.*, 281, p. 615-660, (1981).
- BOWERS T.S., HELGESON H.C. : Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{NaCl}$ on phase relations in geologic systems : Equation of state for $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{NaCl}$ fluids at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, p. 1247-1275, (1983).
- CATALDI R., ROSSI A., SQUARCI P., STEPHANI G., TAFFI L. : Contribution to the knowledge of the Larderello geothermal region : remarks on the Travale field. *U.N. Symp. Dev. Utilization Geothermal Resources*, Pisa, 2, part I, (1970).
- CAVARRETTA G., GIANELLI G., PUXEDDU M. : Formation of authigenic minerals and their use as indicators of the physicochemical parameters of the fluids in the Larderello-Travale Geothermal field. *Econ. Geol.*, 77, 5, p.1071-1084, (1982).
- CORTECCI G., LATTANZI P., LEONE G., POCHINI A., TANELLI G. : Gli isotopi dello zolfo dei giacimenti a pirite di Niccioleta, Gavorrano, Boccheggiano e Ritorto (Toscana meridionale) -Dati preliminari- *R.C. Soc. It. Miner. Petrogr.*, 36,1,p.261-27, (1980).

DECHOMETS R. : Particularités chimiques et minéralogiques de la série méta-évaporitique paleozoïque du gisement de pyrite de Niccioleta, Toscane, Italie. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 3, p. 411-419, (1983).

DECHOMETS R. : Etude microthermométrique et à la MOLE des inclusions fluides du gisement de pyrite de Niccioleta (Toscane), et de son encaissant méta-évaporitique. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, (soumis le 01-09-1983).

DECHOMETS R. : Sur l'origine de la pyrite et des skarns du gisement de Niccioleta, Toscane, Italie. Les transformations de l'anhydrite et les principales transformations métasomatiques, la mobilité des éléments. *Min. Dep.*, (1985a, à paraître).

DECHOMETS R. : Contribution à la connaissance des méta-évaporites et à celle de la métallogenèse géothermale : le gisement de pyrite de Niccioleta, Toscane, Italie. *Thèse Doct. Etat es Sci. Univ. Lyon*, (1985b).

FONTEILLES M. : Les mécanismes de la métasomatose. *Bull. Mineral.*, 101, p. 166-194, (1978).

→ FRANTZ J.D., MARSHALL W.L. : Electrical conductances and ionization constants of calcium and magnesium chloride in aqueous solutions at temperatures to 600°C and pressures to 4000 bars. *Am. J. Sci.*, 282, 10, p. 1666-1693, (1982).

→ FRANTZ J.D., POPP R.K., BOCTOR N.Z. ; Mineral-solution equilibria : V- Solubilities of rock-forming minerals in supercritical fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1, p. 69-78, (1981).

GAMBLE R.P. : An experimental study of sulfidation reactions involving andradite and hedenbergite. *Econ. Geol.*, 77, p. 784-797, (1982).

→ HELGESON H.C. : Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures. *Jour. Phys. Chem.*, 71, p. 3121-3136, (1967).

Fer → HELGESON H.C. : Errata II. *Am. J. Sci.*, (1984, à paraître).

→ HELGESON H.C., DELANY J.M., NESBITT H.W., BIRD D.K. ; Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Am. J. Sci.*, 278 A, p. 1-227, (1978).

→ HELGESON H.C., KIRKHAM D.H. : Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and

temperature: I- Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *Am. J. Sci.*, 274, p. 1089-1198, (1974).

9 mi → HELGESON H.C., KIRKHAM D.H., FLOWERS G.C. : Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures : IV. Calculations of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 Kb. *Am. J. Sci.*, 281, 10, p. 1249-1516, (1981).

→ IVANOV I.P., BORISOV M.V. : Solution compositions in metasomatism. *Geochem. Int.*, 6, p. 114-122, (1980).

→ KERRICK D.M., JACOBS G.K. : A modified Redlich-Kwong equation for H₂O, CO₂ and H₂O - CO₂ mixtures at elevated pressures and temperatures. *Am. J. Sci.*, 281, p. 735-767, (1981).

1 LIU J.G. : Synthesis and stability relations of epidote Ca₂Al₂FeSi₃O₁₂(OH). *J. Petrol.*, 14, 3, p. 381-413, (1973).

→ LUCE R.W., CYGAN G.L., HEMLEY J.J., D'ANGELO W.M. : Some mineral stability relations in the system CaO-MgO-SiO₂-H₂O-HCl. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2, p. 525-538, (1985).

→ PASCAL M.L. : Nature et propriétés des espèces en solution dans le système K₂O-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O-HCl : contribution expérimentale. *Th. Doct. Et. es Sci. Paris*, 150 p., (1984).

POKROVSKIY V.A., IVANOV I.P. : A new method of examining hydrolytic mineral equilibria. *Geochem. Int.*, p. 11-22, (1981).

→ RYZHENKO B.N., MEL'NIKOVA G.L., SHVAROV Y.V. : Computer modeling of formation of the chemical composition of natural solutions during interaction in the water - rock system. *Geochemistry Int.*, p. 94-108, (1981).

TANELLI G. : I giacimenti a skarn della Toscana. *R.C. Soc. Ital. Miner. Petrol.*, 33, 2, p. 875-903, (1977).

UCHIDA E. : The physico-chemical study of the skarnisation in the Shinyama ore deposit of the Kamaishi mine, North Eastern Japan. *Thesis*, 160 p., (1980).

→ WALTHER J.V., HELGESON H.C. : Description and interpretation of metasomatism phase relations at high pressures and temperatures : 1- equilibrium activities of ionic species in non-ideal mixtures of CO₂ and H₂O. *Am. J. Sci.*, 280, p. 575-606, (1980).

Minéraux		Réactions			Log K	K
1	Quartz	$SiO_2 (qz) = SiO_2 (aq)$	($SiO_2(qz) + 2 H_2O = H_4SiO_4$)	-1.399	3.992E-02	
2	Calcite	$CaCO_3 + 2 H^+ = Ca^{++} + CO_2 + H_2O$		+5.215	1.641E+05	
3	Magnésite	$MgCO_3 + 2 H^+ = Mg^{++} + CO_2 + H_2O$		+3.688	4.874E+03	
4	Dolomite	$CaMg(CO_3)_2 + 4 H^+ = Ca^{++} + Mg^{++} + 2 CO_2 + 2 H_2O$		+8.339	2.184E+08	
5	Wollastonite	$CaSiO_3 + 2 H^+ = Ca^{++} + SiO_2 (aq) + H_2O$		+5.031	1.074E+05	
6	Diopside	$CaMgSi_2O_6 + 4 H^+ = Ca^{++} + Mg^{++} + 2 SiO_2 (aq) + 2 H_2O$		+5.570	3.713E+05	
7	Hedenbergite	$CaFeSi_2O_6 + 4 H^+ = Ca^{++} + Fe^{++} + 2 SiO_2 (aq) + 2 H_2O$		+4.898	7.913E+04	
8	Tremolite	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 14 H^+ = 2 Ca^{++} + 5 Mg^{++} + 8 SiO_2 (aq) + 8 H_2O$		+13.532	3.407E+13	
9	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 6 H^+ = 3 Mg^{++} + 4 SiO_2 (aq) + 4 H_2O$		+3.160	1.445E+03	
10	Forstérite	$Mg_2SiO_4 + 4 H^+ = 2 Mg^{++} + SiO_2 (aq) + 2 H_2O$		+5.754	5.682E+05	
11	Andradite	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12} + 10 H^+ = 3 Ca^{++} + 2 Fe^{++} + 3 SiO_2 (aq) + 5 H_2O + 0.5 O_2$		+5.015	1.036E+05	
12	Grossulaire	$Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 12 H^+ = 3 Ca^{++} + 2 Al^{+++} + 3 SiO_2 (aq) + 6 H_2O$		+6.084	1.214E+06	
13	Albite	$NaAlSi_3O_8 + 4 H^+ = Na^+ + Al^{+++} + 3 SiO_2 (aq) + 2 H_2O$		-3.343	4.544E-04	
14	Adulaire	$KAlSi_3O_8 + 4 H^+ = K^+ + Al^{+++} + 3 SiO_2 (aq) + 2 H_2O$		-3.958	1.101E-04	
15	Muscovite	$KAl_2Si_3AlO_4(OH)_2 + 10 H^+ = K^+ + 3 Al^{+++} + 3 SiO_2 (aq) + 6 H_2O$		-11.110	7.758E-12	
16	Epidote	$Ca_2FeAl_2Si_3O_{12}(OH) + 12 H^+ = 2 Ca^{++} + Fe^{++} + 2 Al^{+++} + 3 SiO_2 (aq) + 6.5 H_2O + 0.25 O_2$		-5.295	5.072E-06	
17	Hématite	$Fe_2O_3 + 4 H^+ = 2 Fe^{++} + 2 H_2O + 0.5 O_2$		-8.052	8.865E-09	
18	Magnétite	$Fe_3O_4 + 6 H^+ = 3 Fe^{++} + 3 H_2O + 0.5 O_2$		-6.977	1.055E-07	
19	Pyrite	$FeS_2 + 2 H^+ + H_2O = Fe^{++} + 2 H_2S + 0.5 O_2$		-8.697	2.010E-09	
20	Anhydrite	$CaSO_4 + 2 H^+ = Ca^{++} + H_2S + 2 O_2$		-37.228	5.936E-38	
Espèces		Réactions			Log K	K
1	NaCl°	$NaCl^{\circ} = Na^+ + Cl^-$		-1.630	2.343E-02	
2	KCl°	$KCl^{\circ} = K^+ + Cl^-$		-1.939	1.150E-02	
3	HCl°	$HCl^{\circ} = H^+ + Cl^-$		-2.227	5.929E-03	
4	CaCl ₂	$CaCl_2^{\circ} = Ca^{++} + 2 Cl^-$		-4.959	1.098E-05	
5	MgCl ₂	$MgCl_2^{\circ} = Mg^{++} + 2 Cl^-$		-6.117	7.638E-07	
6	FeCl ₂	$FeCl_2^{\circ} = Fe^{++} + 2 Cl^-$		-9.129	7.420E-10	
7	H ₂ O	$H_2O = H^+ + OH^-$		-14.172	6.732E-15	

Tableau I: Réactions de dissolution des minéraux et réactions de dissociation des complexes chlorurés et de l'eau ; Log K à 475°C et 1000 bars (Helgeson et al., 1978, 1981 ; Frantz et al., 1981 ; Frantz et Marshall, 1982 ; Helgeson, 1984 ; Luce et al., 1985).

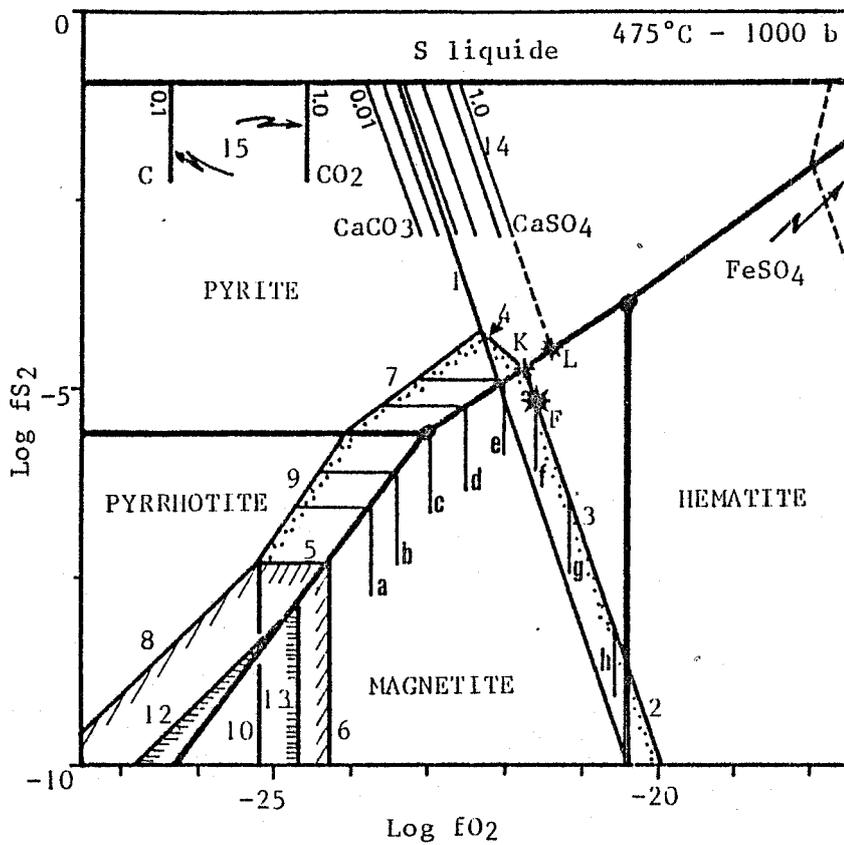


Figure 1 : Diagramme $\log fS_2 - \log fO_2$:

- (1) Anh + Qtz / Woll, (2) And / Anh + Qtz + Hem, (3) And / Anh + Qtz + Mag, (4) And / Anh + Qtz + Pyr, (5) And + Qtz + Pol / Hed₁₀₀, (6) Hed₁₀₀ / And + Qtz + Mag, (7) Woll + Pyr / And, (8) Woll + Qtz + Po / Hed₁₀₀, (9) Woll + Po / And, (10) Hed₁₀₀ + Woll / And + Cc, (11) Woll + Po / And, (12) Qtz + Pol / Fay, (13) Fay / Qtz + Mag, (14) CaSO₄ / CaCO₃ pour $X_{CO_2} = 0.01 \text{ à } 0.1$, (15) graphite / CO₂ pour $X_{CO_2} = 0.1 \text{ à } 1$.
- (a et b) : And + Qtz + Pol / Hed_x (x = 75 et 65)
(c à h) : And + Qtz + Pyr / Hed_x (x = 50, 40, 30, 25, 20, 15)
- Pointillés : domaine de l'andradite
 - Hachures obliques : domaine du pyroxène Hed₁₀₀
 - Hachures horizontales : domaine de la fayalite

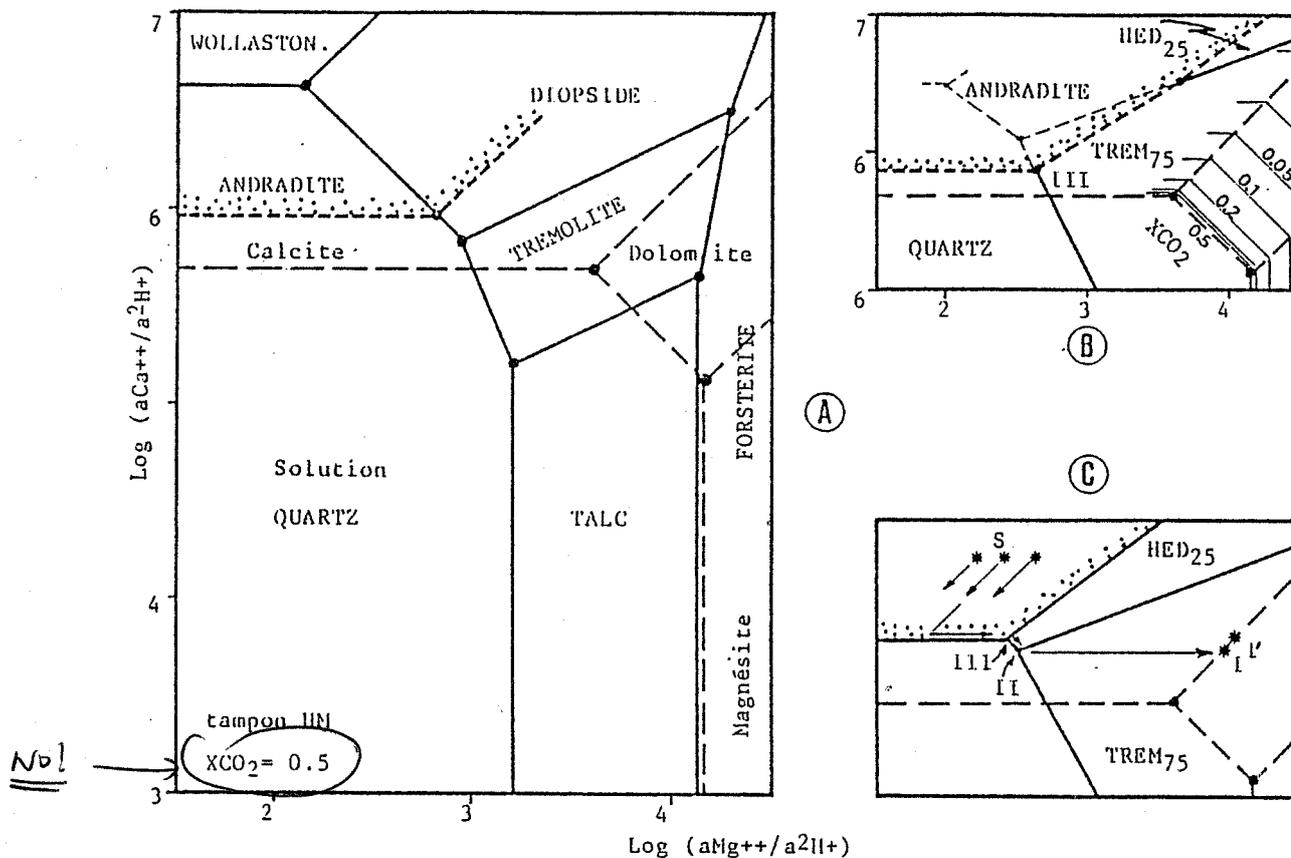


Figure 2 : Diagramme $\log (aCa^{++}/a^{2H^{+}}) - \log (aMg^{++}/a^{2H^{+}})$.

(3A) représentation d'ensemble.

(3B) représentation partielle pour hed₂₅ et trem₇₅ : dissolution des carbonates pour $XCO_2 = 0.01$ à 0.5 (symétrique par rapport à 0.5 pour $XCO_2 = 0.5$ à 1.0 , à la non-idéalité près) ; impossibilité de la stabilité du pyroxène pour la saturation en quartz, au front II.

(3C) système hed₂₅-trem₇₅-and réel ; position des fronts III-II-I ; I' position extrême du front I, évolution de la composition du fluide.

bep

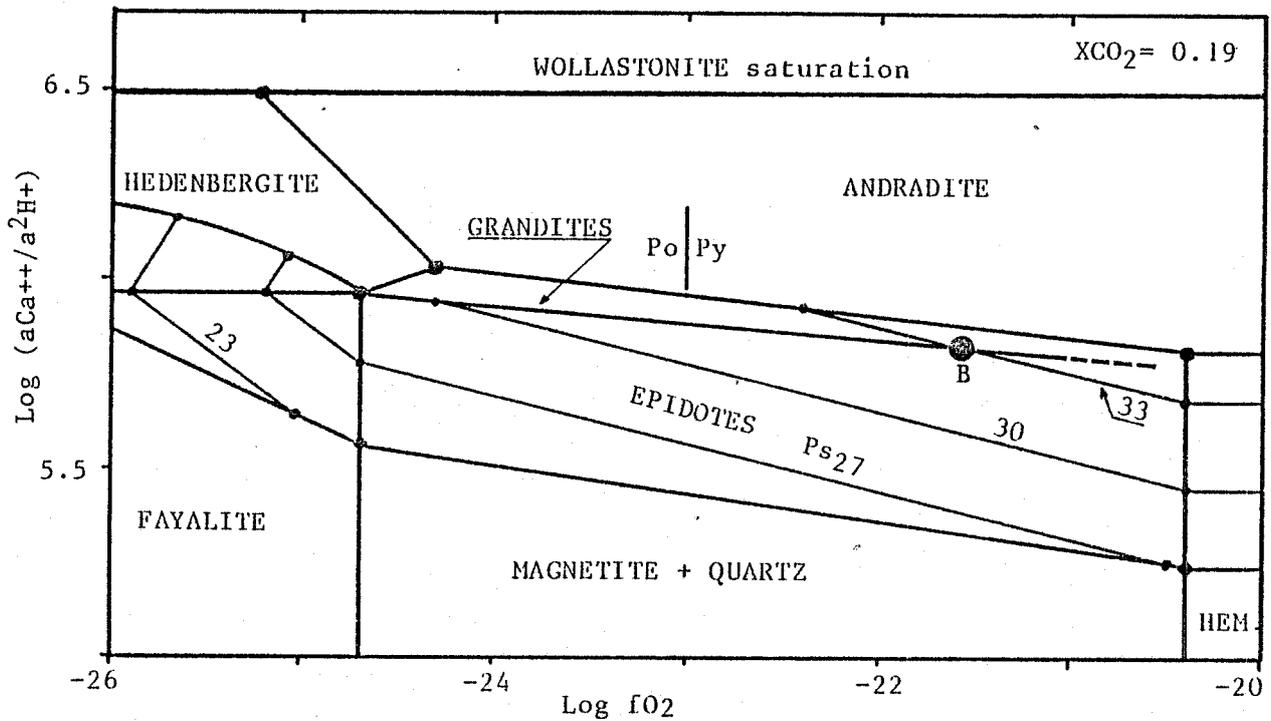


Figure 3 : Diagramme $\log (a\text{Ca}^{++}/a^2\text{H}^+)$ - $\log f\text{O}_2$. Superposition des relations de phases du système $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (fayalite, magnétite, hématisation, andradite, hed₁₀₀, wollastonite) et du système $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ à 475°C et 1000 bars. Composition des solutions solides d'épidotes en présence de quartz.

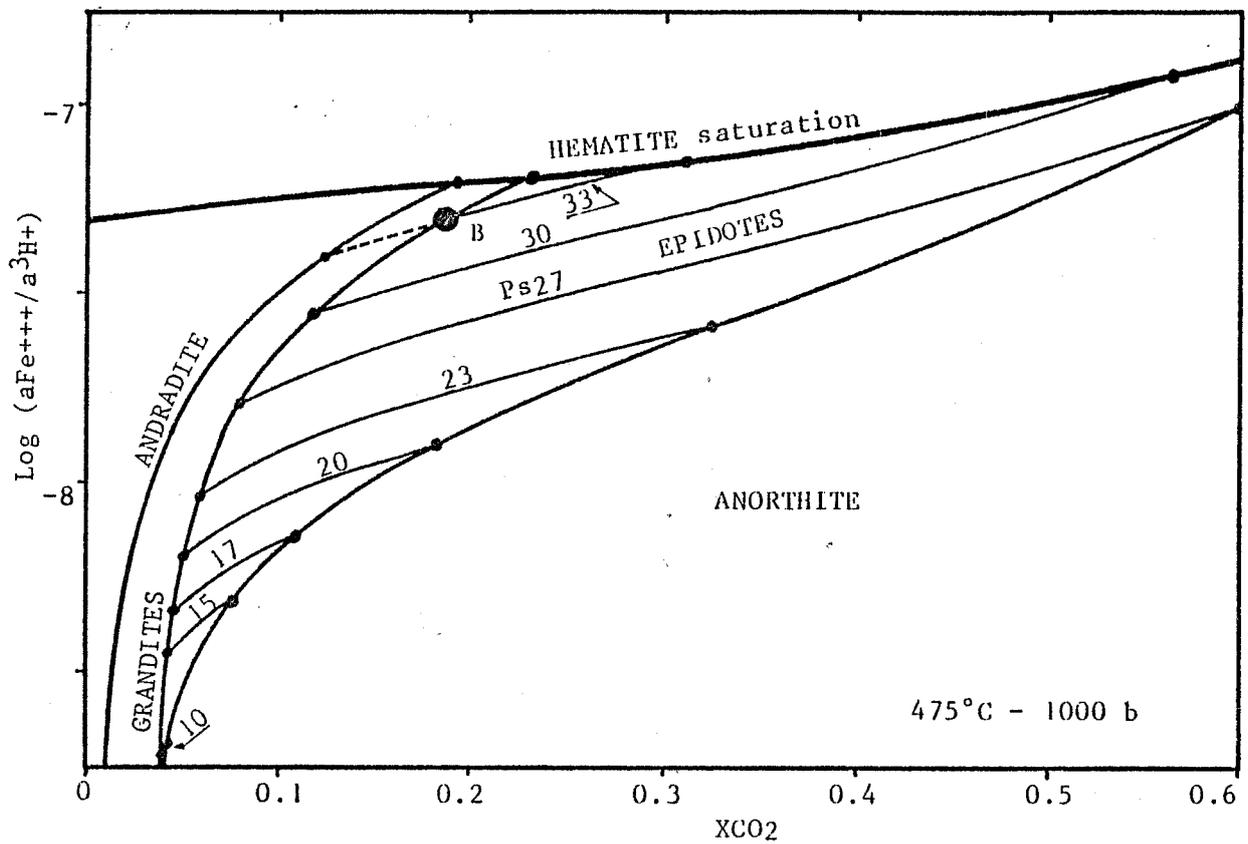


Figure 4 : Relations de phases du système $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-HCl-H}_2\text{O-CO}_2$ en présence de quartz et de calcite à 475°C et 1000 b . Représentation des solutions solides d'épidotes Ps33, 30, 27, 23, 20, 17, 15, 10.

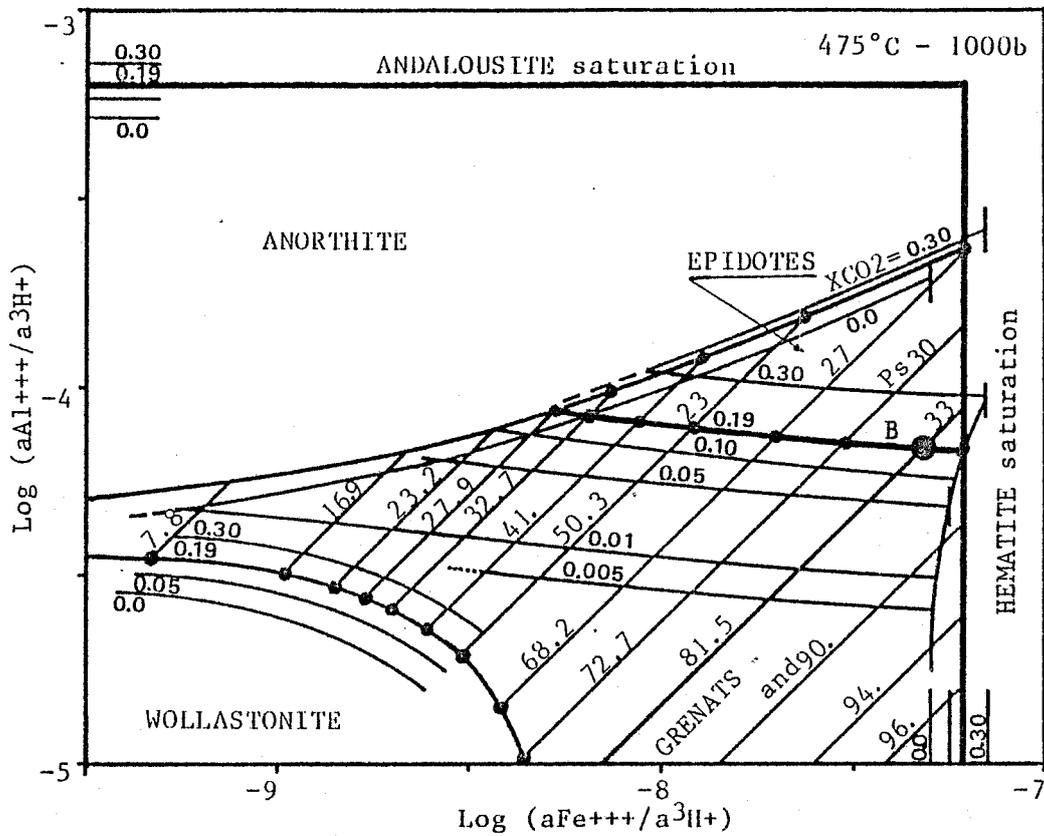


Figure 5 : Diagramme $\log (a\text{Al}^{+++}/a^3\text{H}^+) - \log (a\text{Fe}^{+++}/a^3\text{H}^+)$ pour le système $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ en présence de quartz et pour $\text{XCO}_2 = 0.19$ (amorces du tracé pour $\text{XCO}_2 = 0, 0.05, 0.01, 0.05, 0.10$ et 0.30). Représentation des solutions solides d'épidotes et grenats grandites correspondants.

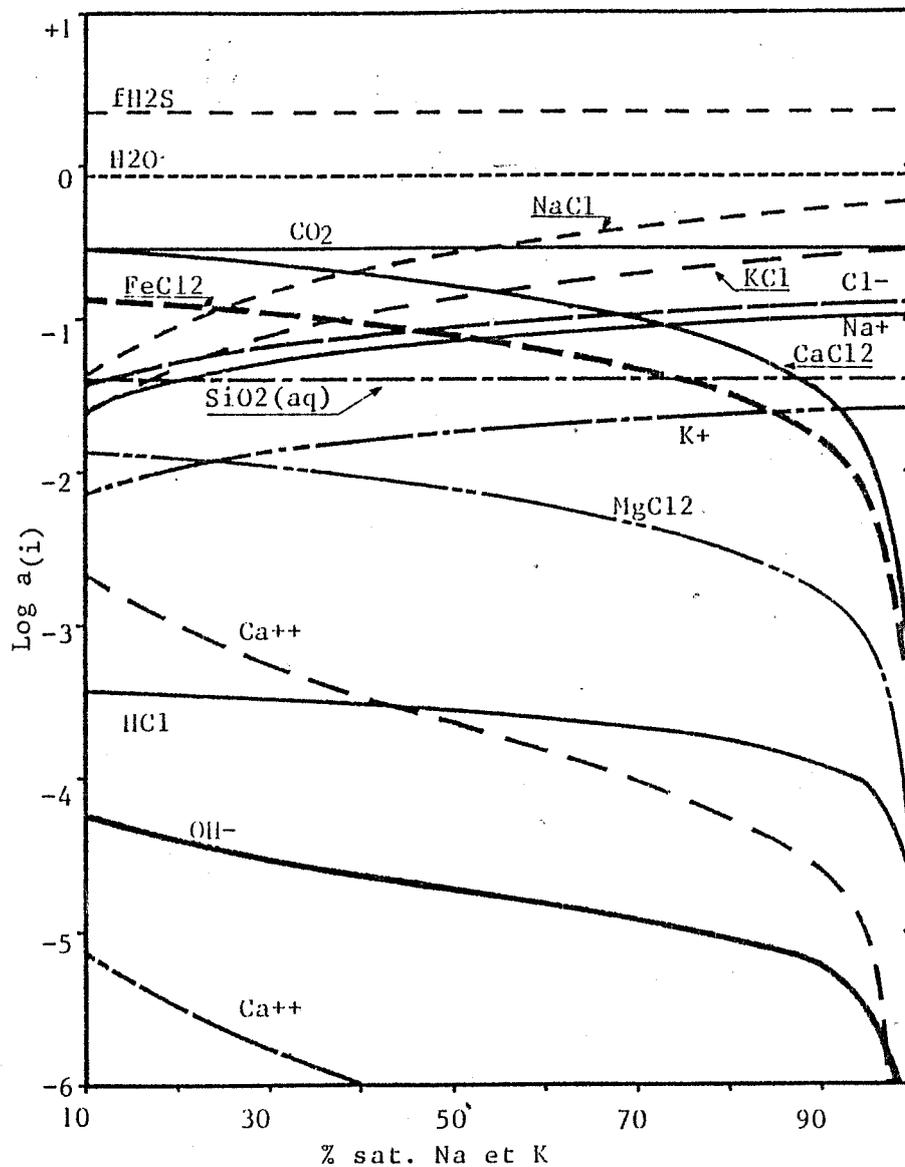


Figure 6 : Diagramme $\log a_i$ (ou $\log f_i$) - % sat. NaCl et KCl. Modélisation de la composition de la solution en fonction de son degré de sous-saturation en NaCl et KCl. Association minéralogique, avec calcite, correspondant au point B des figures 3, 4, 5 ($X_{CO_2} = 0.19$) ; composants dont les activités dépassent 10^{-6} .

Thèse de L'Université de Lyon I (Sciences)

Nom : Déchomets Prénom : Roland		Date de soutenance 13 Novembre 1985
Titre : LE GISEMENT DE PYRITE ET LES SKARNS DE NICCIOLETA, TOSCANE, ITALIE Modalités des transformations géothermales d'une série évaporitique.		
Nature : Doctorat d'Etat es Sciences		Numéro d'ordre :
Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis		classe :
<p>Résumé : Les amas de pyrite de Niccioleta sont encaissés dans des lentilles d'anhydrite interstratifiées dans des micaschistes probablement Siluro-Devoniens. Certains caractères chimiques du milieu évaporitique (Mg et B) sont bien conservés par le métamorphisme épizonal (400-450°C, 2-3 kbar).</p> <p>Les minéralisations et les skarns, certains dérivant de l'anhydrite, ont pour origine une intense métasomatose de percolation par des solutions ferrifères à environ 475°C et 1 kbar. Ces phénomènes hydrothermaux sont liés à l'alimentation par des solutions salines, d'origine marine, d'un système géothermique (anté-Larderello) au Miocène supérieur. Les conditions physico-chimiques, les mécanismes des transformations et les compositions des solutions ont été précisés et quantifiés à l'aide d'une modélisation faisant appel aux données thermodynamiques disponibles pour les solutions salines à haute température et à haute pression. Le modèle représente une contribution à la connaissance des minéralisations hydrothermales et métasomatiques, et à celle des mécanismes minéralisateurs induits par les circulations de solutions aqueuses chlorurées.</p>		
<p>Mots clés : Toscane, Paléozoïque, anhydrite, dolomie, micaschistes, géochimie, métamorphisme : Tertiaire, amas de pyrite, skarns, métasomatose des sulfates, fluides, hydrothermalisme, métallogénie, modélisation géochimique, système géothermique.</p>		
<p>Laboratoires de recherches : Laboratoire de Pétrographie, U.E.R. des Sciences de la Nature, & Ecole des Mines de Saint-Etienne.</p>		
<p>Directeurs de recherches : MM. Bernard Moine et Maurice Chenevoy</p>		
<p>Président du jury : M. Maurice Chenevoy Composition du jury : M. Bernard Moine, rapporteur M. Francis Saupé, rapporteur M. Jean Verkaeren, rapporteur M. Pierre Cotillon M. Michel Fontailles M. Arrigo Leonardelli</p>		