

F. CAIOZZI (*), P. FULIGNATI (**), A. GIONCADA (**), A. SBRANA (**)

STUDIO SEM-EDS DEI MINERALI FIGLI NELLE INCLUSIONI FLUIDE DEL GRANITO DI BOTRO AI MARMİ (CAMPİGLIA MARİTTİMA) E POSSIBILI IMPLICAZIONI MINEROGENETICHE

Riassunto - In questo lavoro vengono presentati i risultati dello studio dei minerali figli in inclusioni fluide ipersaline rinvenute in vene tardo-magmatiche di quarzo nel granito mio-pliocenico di Botro ai Marmi (Campiglia Marittima). Queste inclusioni sono rappresentative dell'intrappolamento di fluidi essolti dal magma durante gli stadi finali della cristallizzazione del granito stesso. I minerali figli sono stati identificati mediante l'osservazione al microscopio elettronico a scansione e la microanalisi EDS. I minerali rinvenuti con maggiore frequenza sono risultati halite e silvite, indicando che i fluidi intrappolati nelle inclusioni erano «brine» dominate dai cloruri. Il ritrovamento di solfuri di Fe-Cu-Sn-Zn-As e di scheelite come minerali figli ha messo in evidenza che questi fluidi possedevano significative capacità di trasporto dei metalli base. La corrispondenza osservata tra i metalli presenti nelle mineralizzazioni dell'area di Botro ai Marmi e quelli rinvenuti nelle inclusioni fluide suggerisce che l'origine dei metalli nelle mineralizzazioni sia da ricollegarsi all'essoluzione di una fase fluida nelle ultime fasi della cristallizzazione del granito. Per quanto riguarda in particolare lo Sn delle mineralizzazioni a cassiterite del Campigliese, al quale è stata attribuita in passato un'origine «magmatica» o sin-sedimentaria detritica, il ritrovamento di stannite nelle inclusioni rafforza l'ipotesi di un'origine legata all'essoluzione di fluidi magmatici da parte del corpo intrusivo affiorante a Botro ai Marmi.

Parole chiave - Inclusioni fluide; minerali figli; fluidi magmatici; trasporto di metalli; Campiglia Marittima.

Abstract - *A SEM-EDS study of daughter minerals in fluid inclusions of the Botro ai Marmi granite (Campiglia Marittima) and possible minerogenetic implications.* This paper presents the results of the study of daughter minerals in hypersaline fluid inclusions hosted in late-magmatic quartz veins in the Mio-Pliocenic Botro ai Marmi granitic intrusion (Campiglia Marittima, Southern Tuscany). These multiphase inclusions represent the entrapment of fluids exsolved from magma during the late stages of the crystallization of the intrusive body. Daughter minerals have been identified through the observation with a scanning electron microscope equipped with EDS microanalysis. The most widespread minerals resulted to be halite and silvite. This evidence indicates that the trapped fluids were chloride-bearing brines. The occurrence of Fe-Cu-Sn-Zn-As sulfides and scheelite as daughter minerals revealed that these fluids were able to carry base metals. The observed correspondence between the ore metals characterizing the Botro ai Marmi area mineralizations and those found in

opened fluid inclusions suggests that the source of ore metals can be attributed to the exsolution of a fluid phase during the late stages of magma crystallization. In particular, as regards tin in the cassiterite mineralizations of the Campiglia area, two different sources have been proposed in the past: a «magmatic» one and a syn-sedimentary detritic one, remobilizing Paleozoic ore deposits. The occurrence of stannite in opened fluid inclusions carries a new evidence for a magmatic source of tin in the mineralizations.

Key words - Fluid inclusions; daughter minerals; magmatic fluids; metal transport; Campiglia Marittima.

INTRODUZIONE

Durante la cristallizzazione di un magma gli elementi volatili in esso disciolti che non vengono segregati dalle fasi minerali in cristallizzazione, divengono via via sempre più concentrati; se viene raggiunto e superato il loro livello di saturazione, una fase fluida si separa (essolve) dal fuso silicatico. Il fluido essolto è rappresentato nella stragrande maggioranza dei casi da una fase acquosa nella quale tendono a ripartirsi i cloruri ed i metalli da essi complessati (Burnham, 1979). A seconda delle pressioni alle quali questo fluido viene essolto (Shinohara, 1994), esso può essere rappresentato da una singola fase supercritica ($P > \sim 1.2-1.5$ Kbar), oppure da due fasi generate dallo smescolamento del fluido stesso ($P < \sim 1.2$ Kbar). In quest'ultimo caso, approssimando la composizione del fluido al sistema $H_2O + NaCl$ (Fig. 1), avremo una fase vapore ed una «brine» acquosa ad elevata salinità nella quale si ripartiscono preferenzialmente i cloruri e la maggior parte dei metalli (Hedenquist e Lowenstern, 1994). La genesi di una «brine» ipersalina non necessita obbligatoriamente l'intercorrere di processi di immiscibilità e smescolamento ma può essere prodotta, in determinate condizioni, anche direttamente dall'essoluzione di una fase fluida dal magma, come hanno evidenziato Cline e Bodnar (1994) per il giacimento a molibdeno di tipo Climax a Questa (Stati Uniti). Tutti questi processi sono alla base dei meccanismi che portano alla formazione dei giacimenti minerari di tipo magmatico-idrotermale; ed in particolare i giacimenti

(*) Via Australia 68, 58100 Grosseto.

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

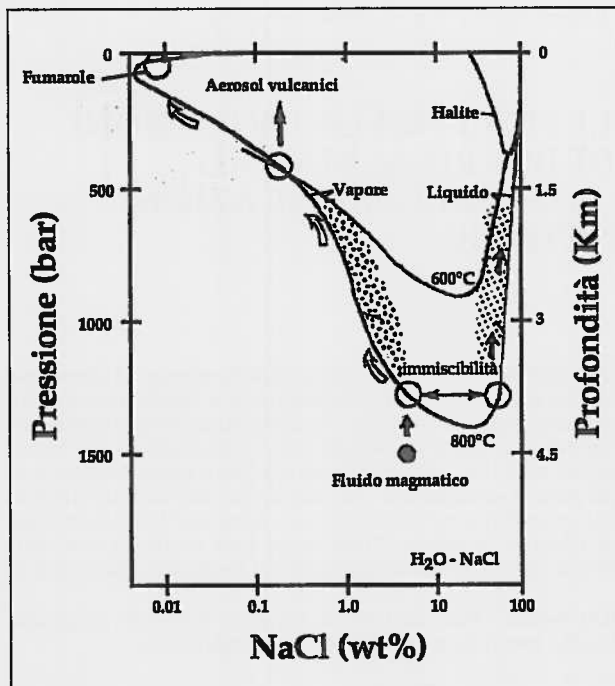


Fig. 1 - Campo di immiscibilità nel sistema H₂O-NaCl a 800 e 600°C in funzione della pressione. La profondità approssimativa è stata calcolata assumendo un gradiente di pressione litostatica (da Hedenquist e Lowenstern, 1994).

cimenti tipo «porphyry copper» e, più in generale, di tutti i giacimenti correlati alla messa in posto di intrusioni granitiche (Hedenquist e Lowenstern, 1994; Bodnar, 1995). Inoltre tali processi interessano più o meno direttamente anche la genesi dei giacimenti epitermali di tipo «low-sulfidation» e soprattutto quelli di tipo «high-sulfidation» (Arribas, 1995; Simmons, 1995).

Evidenze molto importanti sulla essoluzione di fluidi da corpi magmatici in cristallizzazione ci provengono dallo studio delle inclusioni fluide intrappolate nelle fasi minerali primarie e secondarie presenti; in particolare, il ritrovamento di inclusioni fluide multifase (liquido + vapore + halite ± altri minerali figli) rappresentano una chiara testimonianza della presenza di «brine» ipersaline. Lo studio microtermometrico delle inclusioni fluide, oltre a fornire dati sulle condizioni di temperatura e pressione di intrappolamento, consente anche di ricavare informazioni sulla composizione e salinità del fluido intrappolato. Inoltre, nel caso delle inclusioni fluide multifase, l'accoppiamento dell'osservazione al microscopio elettronico a scansione con la microanalisi EDS su inclusioni aperte consente di identificare numerose fasi solide presenti in esse, fornendo così utili indicazioni sulla composizione chimica del fluido intrappolato (Clocchiatti e El Ghozi, 1977; Metzger *et al.*, 1977; Anthony *et al.*, 1984; Kwak e Abeysinghe, 1987; Belkin *et al.*, 1996; Fulignati *et al.*, 1998). In questo lavoro presentiamo i risultati dello studio al SEM-EDS dei minerali figli contenuti nelle inclusioni

multifase presenti in vene di quarzo nell'intrusione granitica affiorante nella «Cava Maffei», in località Botro ai Marmi presso Campiglia Marittima (Fig. 2); verranno inoltre discussi i suggerimenti minerogenetici che sono emersi da questo tipo di indagine.

INQUADRAMENTO GEOLOGICO

Il corpo intrusivo affiorante a Botro ai Marmi, dal punto di vista petrografico, è stato classificato come un monzogranito o una quarzomonzonite (Barberi *et al.*, 1967). Alcuni campioni dell'intrusione sono stati raccolti a vari livelli della cava «Maffei» di Botro ai Marmi e la relativa composizione chimica è riportata in Tabella 1. Sulla base di queste analisi, utilizzando la classificazione normativa $Q^1/ANOR$ ($Q^1 = 100 \cdot Q / (Q + Ar + Ab + Or)$ e $ANOR = 100 \cdot An / (Or + An)$) proposta da Streckeisen e Le Maitre (1979), l'intrusione di Botro ai Marmi può essere classificata come un alcaligranito zonato fino a monzogranito (Fig. 3). Dal momento che il granito è stato interessato da un'alterazione di tipo potassico (Tanelli *et al.*, 1993), è possibile che i termini alcaligranitici siano il risultato delle modificazioni metasomatiche indotte da tale tipo di alterazione. Datazioni radiometriche (metodo K-Ar) svolte su questa intrusione hanno rivelato età di messa in posto di 5.7 milioni di anni (Borsi *et al.*, 1967). La messa in posto del granito di Botro ai Marmi è responsabile dello sviluppo di una aureola termometamorfica e metasomatica che ha provocato la ricristallizzazione in marmi dei calcari mesozoici costituenti l'incassante e, nelle zone più prossime al contatto (Fig. 2), ha sviluppato vere e proprie paragenesi di skarn limitate a spessori di 10-20 metri (Barberi *et al.*, 1967; Leoni e Tamponi, 1991). L'intensa attività idrotermale che in passato ha interessato l'area in esame è chiaramente correlata alla messa in posto ed al consolidamento di questo corpo intrusivo e dei filoni porfirici («porfido verde» e «porfido giallo») del Campigliese. A questa attività idrotermale viene associata la genesi delle importanti mineralizzazioni metallifere (Fig. 2) a solfuri ed ossidi di Cu-Pb-Zn-Fe (Ag, Sn) che sono state sfruttate economicamente fin dal periodo etrusco (Tanelli *et al.*, 1993). L'origine di queste mineralizzazioni è stata in passato oggetto di ipotesi genetiche diverse, che riconducono l'evento mineralizzante a processi di rimobilizzazione di precedenti giacimenti paleozoici oppure all'introduzione di metalli da parte di fluidi magmatici legati alla messa in posto dei corpi intrusivi mio-pliocenici (Stella, 1955; Corsini *et al.*, 1980; Venerandi Pirri e Zuffardi, 1981; Tanelli, 1983; Tanelli *et al.*, 1993). Studi più recenti (Tanelli *et al.*, 1993; Lattanzi *et al.*, 1997) sembrano orientare l'interpretazione verso la seconda ipotesi.

METODI DI STUDIO

I cristalli di quarzo provenienti da vene tardo-magmatiche presenti nella intrusione monzogranitica di «Botro ai Marmi» sono stati preparati in sezioni sottili

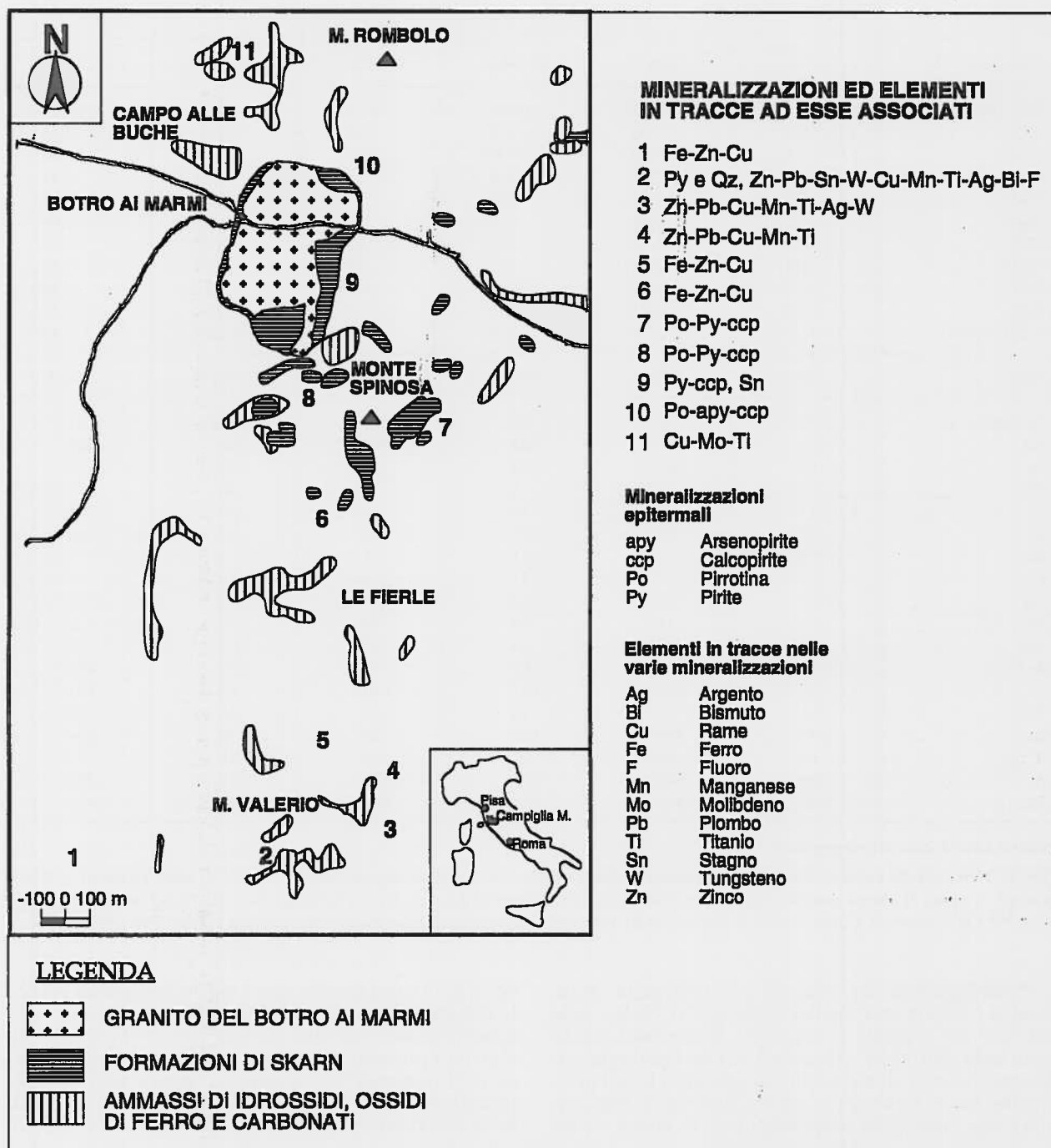


Fig. 2 - Carta schematica dell'area in cui affiora il granito di Botro ai Marmi; sono riportati inoltre gli affioramenti di skarn, gli ammassi di idrossidi e ossidi di ferro e di carbonati e le varie mineralizzazioni metallifere presenti nell'area (dati da Aquater, 1994).

spesse circa 100 μm per la descrizione petrografica delle inclusioni fluide. Successivamente vari cristalli sono stati frammentati meccanicamente; le superfici di frattura sono state metallizzate con un film di carbonio e osservate al microscopio elettronico per individuare le inclusioni multifase aperte. È stata effettuata l'analisi semiquantitativa in EDS dei mi-

nerali rimasti all'interno delle inclusioni fluide aperte. Le analisi sono state effettuate presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa usando un microscopio elettronico a scansione Philips XL 30 equipaggiato con uno spettrometro EDAX DX4 con tensione di accelerazione di 15KV e circa 5-10 nA di corrente di fascio.

Tab. 1

Campione	CFG5 1	CFG5 2	CFG5 3	CFG5 4	CFG5 5	CFG5 6
SiO ₂ (wt %)	70,87	71,61	69,57	70,71	70,21	68,85
TiO ₂	0,27	0,25	0,28	0,25	0,29	0,34
Al ₂ O ₃	16,12	15,88	17,43	15,51	15,49	15,83
Fe ₂ O ₃	0,47	0,18	0,21	1,09	0,51	0,41
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
MgO	1,21	1,06	1,33	1,19	1,37	1,66
CaO	0,78	0,88	0,58	0,66	2,20	2,13
Na ₂ O	1,81	2,11	1,12	1,46	3,12	2,36
K ₂ O	6,75	6,66	6,81	6,96	5,13	6,10
P ₂ O ₅	0,21	0,21	0,20	0,21	0,16	0,15
L.O.I. 925°C	1,49	1,16	2,46	1,94	1,52	2,15
Sum	99,99	100,01	100,00	99,99	100,01	100,00
Ce (ppm)	29	22	46	27	37	47
Ba	322	285	383	302	326	350
La	15	13	23	15	20	26
Ni	5	4	6	9	46	8
Cr	17	16	18	16	48	51
V	27	22	26	23	32	34
Co	< 1	< 1	< 1	1	1	4
Cu	4	7	11	9	10	7
Zn	185	56	163	759	17	24
Pb	17	16	24	18	21	25
As	127	6	15	28	< 1	59
S	109	127	87	72	650	489
Cl	156	130	137	139	161	141
Nb	11	11	14	13	13	13
Zr	104	101	105	86	139	144
Y	14	12	20	13	16	13
Sr	204	207	216	192	310	304
Rb	426	439	451	448	360	420

Tutto il ferro è calcolato come Fe₂O₃.

Tab. 1 - Nella tabella viene riportata la composizione chimica (elementi maggiori espressi in percentuale in peso, elementi in tracce espressi in ppm) di alcuni campioni dell'intrusione affiorante a Botro ai Marmi. Le analisi sono state effettuate in fluorescenza a raggi X (XRF) presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa usando un apparato Philips PW 1480.

L'identificazione dei minerali presenti nelle inclusioni si è basata sull'analisi degli spettri EDS e, solo nel caso dei cristalli di maggiori dimensioni, anche sulla base dell'abito cristallino. La metodologia utilizzata presenta alcuni problemi operativi legati principalmente al fatto che il fascio elettronico non colpisce una superficie perpendicolare al fascio stesso

ed in molti casi questo non è sufficientemente piccolo rispetto ai cristalli analizzati. Per questi motivi gli spettri raccolti talvolta contengono picchi relativi ad elementi presenti nel minerale ospite oppure relativi ad altri minerali figli contigui, oppure ancora a patine di sali precipitati sulla superficie dei minerali dalla fase fluida evaporata aprendo l'inclusione. Perciò

Tavola 1 - a) Inclusione fluida multifase nella quale è presente un grosso cristallo cubico di halite ed un solido trasparente più piccolo di difficile interpretazione sulla base delle caratteristiche ottiche. b) Inclusione fluida multifase nella quale è presente un grosso cristallo cubico di halite, almeno altri due solidi trasparenti più piccoli ed un solido opaco di forma cubica, probabilmente pirite. c) Inclusione fluida multifase nella quale sono presenti più solidi trasparenti. d) Inclusione fluida multifase nella quale sono presenti due grossi cristalli cubici, uno a più alto rilievo (halite), uno a rilievo più basso (silvite), un altro cristallo trasparente più piccolo ed un solido opaco. e) Foto al microscopio elettronico a scansione di una inclusione fluida aperta che presenta un grosso cristallo cubico di halite, uno di dimensioni inferiori di silvite ed un piccolo solido rotondeggiante, probabilmente idrossi-cloruro di Ca o clorocalcite. f) Foto al microscopio elettronico a scansione di una inclusione fluida aperta contenente un cristallo di halite ed un solfuro molto piccolo identificato dai picchi presenti nello spettro come calcopirite. g) Foto al microscopio elettronico a scansione di una inclusione fluida aperta che presenta un grosso cristallo di fluorite. h) Foto al microscopio elettronico a scansione di una inclusione fluida aperta contenente due cristalli di halite, dei carbonati di forma irregolare e un solido molto piccolo il cui spettro ha rivelato trattarsi di stannite.

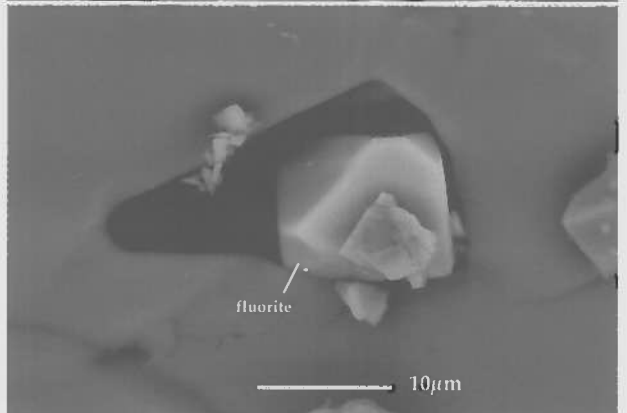
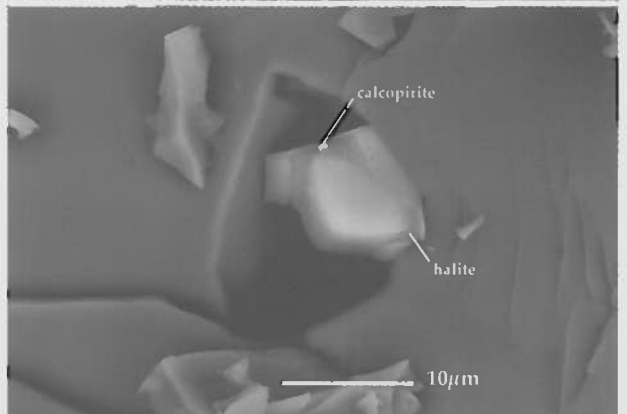
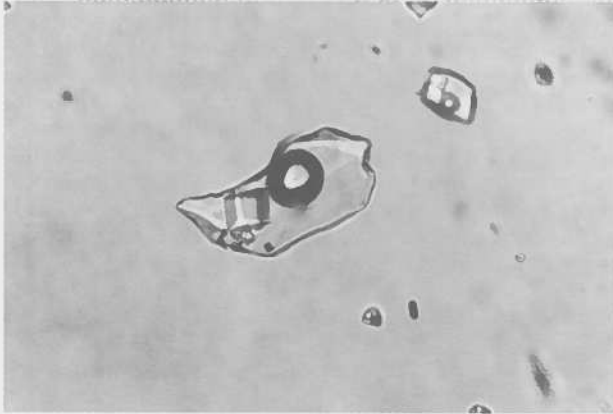
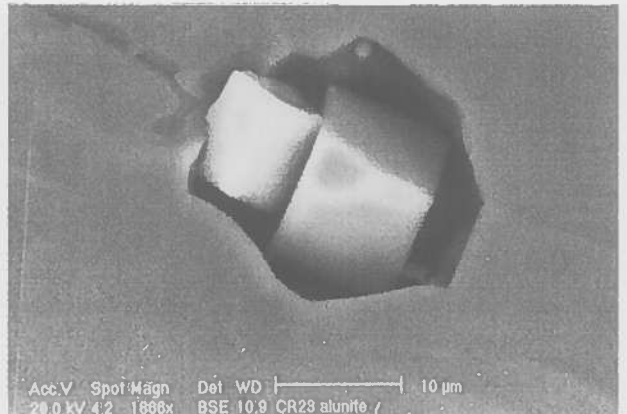
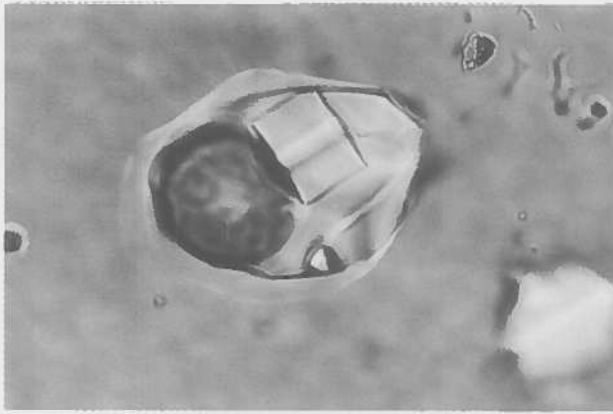


Tavola 1

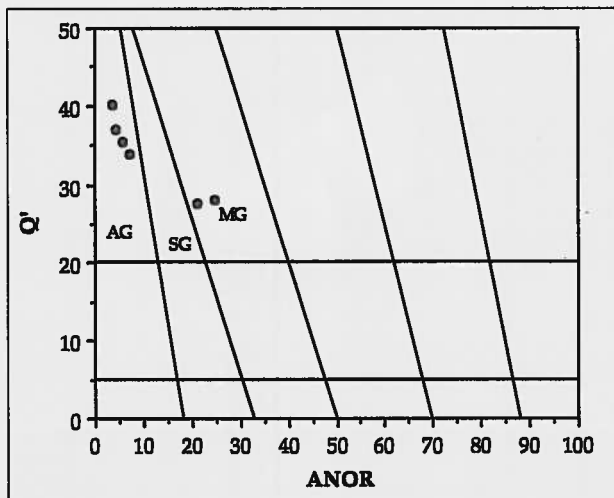


Fig. 3 - Classificazione del corpo intrusivo affiorante nella zona di Botro ai Marmi mediante il diagramma $Q^1/ANOR$ proposto da Streckeisen e Le Maitre (1979) per le rocce intrusive sovrasature. $Q^1 = Q/(Q + An + Ab + Or) * 100$; $ANOR = 100 * An/(Or + An)$; AG = alcaligranito; SG = sienogranito; MG = monzogranito.

sono stati effettuati più punti di analisi su ogni minerale figlio, in modo da valutare l'effetto delle interferenze sopra menzionate e identificare il minerale sulla base della presenza delle righe caratteristiche degli elementi che lo costituiscono.

Una limitazione imposta dal tipo di strumento impiegato è che esso non rileva gli elementi con numero atomico inferiore a 6 e la presenza o il grado di idratazione del minerale analizzato.

Dobbiamo notare infine che in seguito all'apertura delle inclusioni fluide alcuni cristalli possono sfuggire accidentalmente, di conseguenza i minerali identificati in ciascuna inclusione possono non riflettere l'intera famiglia di cristalli figli presente all'origine.

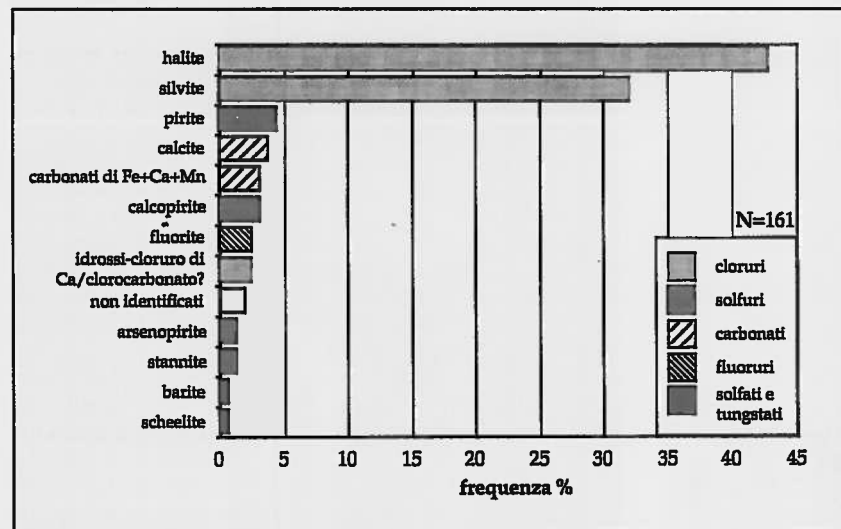


Fig. 4 - Diagramma che illustra i vari minerali figli identificati nelle inclusioni fluide aperte e le percentuali con le quali sono stati trovati.

RISULTATI

Petrografia delle inclusioni fluide

I cristalli di quarzo in studio presentano inclusioni fluide molto abbondanti, sia bifase che multifase. Le caratteristiche petrografiche dei diversi tipi presenti si possono riassumere come segue:

- 1) inclusioni bifase liquido + vapore (L + V) - 1a) $L > V$; 1b) $V > L$;
- 2) inclusioni multifase liquido + minerali figli + vapore (L + S + V) - Le inclusioni multifase, oggetto di questo studio, presentano due o più fasi solide trasparenti di forma cubica, rotondeggiante o irregolare e molto spesso solidi opachi di forma per lo più allungata (Tavola 1). Queste fasi solide sono interpretabili come minerali «figli» piuttosto che come minerali intrappolati alla formazione dell'inclusione sia per la costanza di ritrovamento, sia per i rapporti volumetrici pressoché costanti rispetto alle fasi liquida e vapore (Roedder, 1984). Le inclusioni multifase si presentano sia distribuite in maniera casuale nel cristallo, suggerendo un'origine primaria, sia disposte su piani che attraversano le superfici di crescita dei cristalli, indicando un'origine secondaria. Le dimensioni raggiungono spesso un centinaio di μm .

Analisi SEM-EDS

L'osservazione al microscopio elettronico a scansione delle superfici fratturate dei cristalli evidenzia moltissime cavità vuote, attribuibili sia alle inclusioni bifase V + L, sia ad inclusioni multifase nelle quali le fasi solide sono sfuggite alla fratturazione del cristallo. Sono state analizzate oltre 80 inclusioni fluide in cui una o più fasi solide erano ancora presenti, identificando 161 cristalli «figli», la cui frequenza di ritrovamento è riportata in Figura 4. Cloruri - I cloruri di Na (halite) e K (silvite), tipici costituenti di fluidi ipersalini (Roedder, 1984) sono

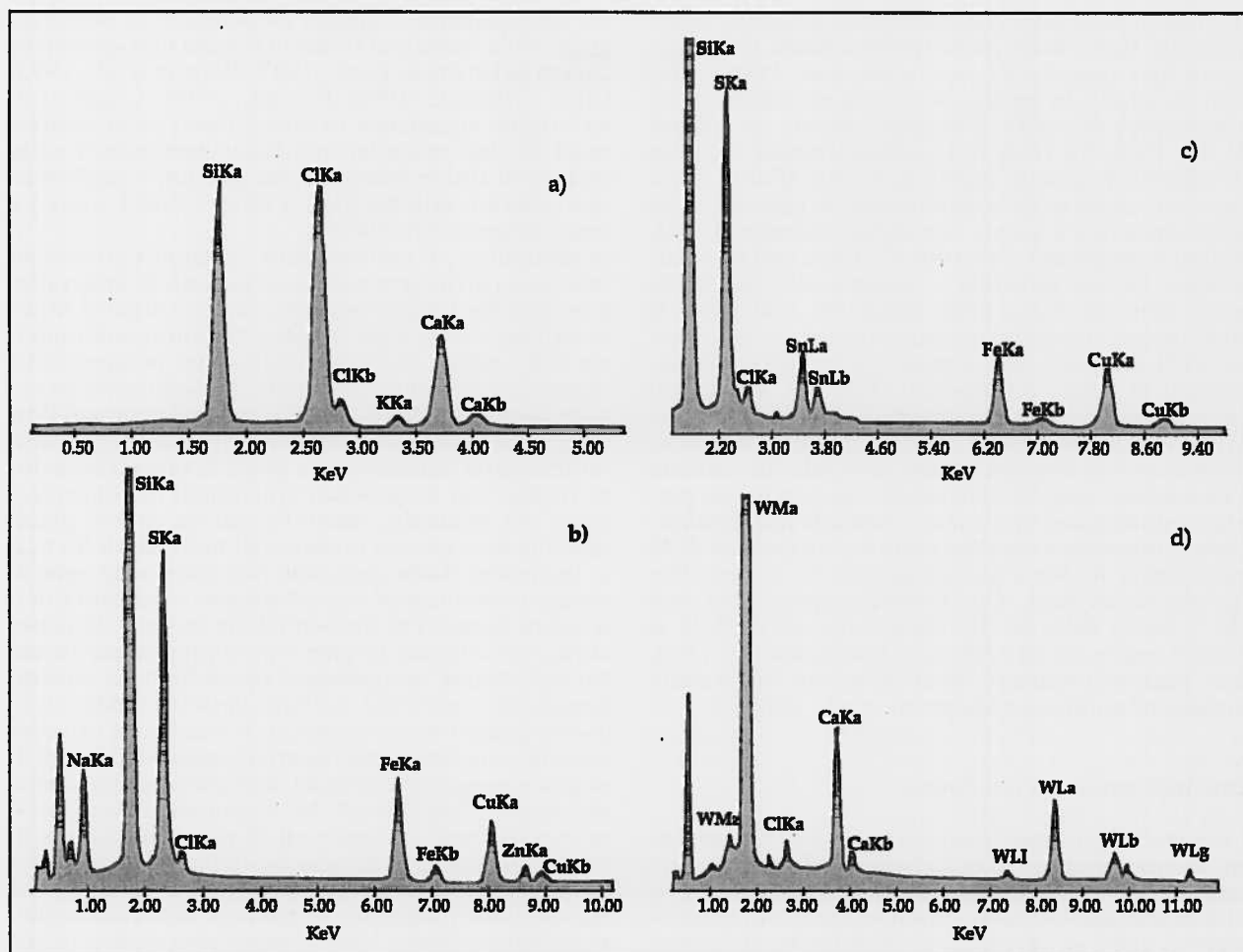


Fig. 5 - Spettri EDS di alcuni minerali figli identificati; il picco della Si, quasi sempre presente, è dovuto all'eccitazione del quarzo ospite. a) Probabile idrossi-cloruro di Ca o clorocalcite. b) Calcopirite. c) Stannite. d) Scheelite.

quasi sempre presenti e rappresentano la stragrande maggioranza dei minerali figli analizzati. Sono i minerali che si presentano in cristalli di maggiori dimensioni, il che consente di identificarli come halite e silvite anche sulla base dell'abito cristallino cubico. L'halite è il minerale figlio più frequente ed è quello di maggiori dimensioni (Tavola 1e, f).

In 4 inclusioni è stata rilevata la presenza di un minerale il cui spettro riporta i picchi caratteristici di Ca e Cl (Fig. 5a; Tavola 1e). Riteniamo poco probabile che questo minerale sia cloruro di Ca (antarcticite, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), poiché l'elevata solubilità di questo cloruro indicherebbe contenuti in cloruro di calcio molto elevati, segnalati occasionalmente in inclusioni fluide in skarn (Kwak, 1986), ma che sono improbabili nel nostro caso. Inoltre l'antarcticite fonde ad una temperatura (29.92°C) molto vicina a quella ambiente. Seguendo le indicazioni di Roedder (1984), il minerale in questione potrebbe essere un idrossi-cloruro di Ca o un clorocarbonato, fasi che potrebbero presentare una più elevata temperatura di fu-

sione ed una più bassa solubilità, pur mostrando solo i picchi caratteristici di Ca e Cl al microscopio elettronico.

Carbonati - In alcune inclusioni sono stati ritrovati minerali di piccole dimensioni, prevalentemente in masse irregolari, nel cui spettro EDS compaiono i picchi soltanto del Ca oppure di Ca, Fe e Mn associati al picco dell'ossigeno, mentre è assente il picco caratteristico del Cl. Riteniamo che questi minerali siano carbonati (calcite e ankerite). D'altra parte i carbonati sono frequentemente segnalati come fasi solide nelle inclusioni fluide (Shepherd *et al.*, 1985).

Fluorite - La fluorite è stata rinvenuta in alcune inclusioni in cristalli anche di dimensioni rilevanti (Tavola 1g) con abito cubico.

Solfuri - Vari solfuri sono stati identificati sulla base degli spettri EDS. Il più abbondante è la pirite, seguito da un solfuro di Cu e Fe, il cui spettro presenta spesso la riga K_α caratteristica dello Zn (Fig. 5b). La presenza nello spettro dei picchi caratteristici di Fe e Cu suggerisce che questo minerale sia calcopirite

(CuFeS₂), una fase comunemente ritrovata come minerale figlio nelle inclusioni multifase dei giacimenti tipo «porphyry copper» (Bodnar, 1995 e riferimenti citati). In pochi casi è stata rinvenuta anche arsenopirite (FeAsS). È presente inoltre un solfuro di Sn, Fe e Cu (Fig. 5c), probabilmente stannite (Cu₂FeSnS₄). Questo minerale è stato d'altra parte ritrovato anche nelle mineralizzazioni presenti nello skarn associato a questa intrusione (Aquater, 1994). Solfati e tungstati - La barite è l'unico solfato identificato. Questo minerale è presente solo raramente come minerale figlio nelle inclusioni analizzate. È stato inoltre rinvenuto un minerale avente uno spettro EDS nel quale sono presenti solo i picchi caratteristici di calcio e tungsteno (Fig. 5d). Riteniamo che questo minerale sia scheelite (CaWO₄). Minerali non identificati - È stato ritrovato raramente un minerale che non è stato possibile identificare a causa delle piccole dimensioni che non hanno permesso di ottenere uno spettro privo di interferenze. Questo minerale è caratterizzato dalla presenza di Al associato a K, Na e probabilmente Si; si potrebbe trattare di una mica, di un feldspato oppure, nel caso che il picco della Si sia interamente attribuibile al quarzo ospite, di un carbonato tipo dawsonite (Na), fase piuttosto comune come minerale figlio nelle inclusioni multifase (Shepherd *et al.*, 1985).

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

I minerali figli identificati (Fig. 4) sono rappresentati in larga maggioranza da halite e silvite, con prevalenza dell'halite, evidenziando di conseguenza che i fluidi intrappolati sono «brine» a cloruri. Il ritrovamento, anche se in quantità subordinate, di cloruri complessi, carbonati, solfati e fluoruri di cationi bivalenti mette in evidenza che la composizione dei fluidi intrappolati è rappresentata da un sistema acquoso complesso.

Questo studio consente di fare alcune considerazioni sui meccanismi di trasporto di metalli da parte di questi fluidi e sulle conseguenti implicazioni minerogenetiche. Il ritrovamento di vari solfuri di Fe-Cu-Sn-Zn-As e di scheelite come minerali figli mette in evidenza che i fluidi intrappolati possedevano significative capacità di trasporto di metalli base. Questo è in accordo con il fatto che il cloro viene considerato il più efficiente ione complessante per i metalli base, i quali tendono di conseguenza a ripartirsi preferenzialmente nelle «brine» ipersaline a cloruri durante il processo di essoluzione magmatica (Hemley *et al.*, 1992). Si osserva una significativa corrispondenza tra i metalli rinvenuti nelle inclusioni fluide ipersaline del granito e i metalli che caratterizzano le mineralizzazioni a Cu, Pb, Zn, Fe (Ag, Sn) e quantitativi minori di W presenti nell'area di Botro ai Marmi e Monte Valerio (Aquater, 1994). Il ritrovamento di «ore minerals» nelle inclusioni fluide in esame avvalorava quindi l'ipotesi che l'origine dei metalli associati alle mineralizzazioni suddette sia da ricollegarsi all'essoluzione di una fase fluida trasportante metalli, durante gli stadi finali di cristallizzazione del grani-

to, analogamente a quanto evidenziato in numerosi lavori sulle inclusioni fluide in sistemi tipo «porphyry copper» (Bowman *et al.*, 1987; Bodnar *et al.*, 1993; Cline e Bodnar, 1994; Bodnar, 1995). L'ipotesi di un'origine magmatica di questi fluidi viene confermata da dati microtermometrici preliminari sulle inclusioni fluide multifase del granito, i quali indicano elevate salinità (fino a 65wt% NaCl equiv.) e temperature (oltre 500°C).

In particolare, il ritrovamento di stannite riveste un interesse particolare poiché in passato le mineralizzazioni a Sn del Campigliese, in particolare di Monte Valerio, erano state oggetto di ipotesi contrapposte sull'origine dello Sn: un'origine «magmatica» legata alle intrusioni granitiche mio-plioceniche era stata proposta da Stella (1955), mentre Venerandi Pirri e Zuffardi (1981) propendevano per una genesi sedimentaria detritica nella quale le mineralizzazioni risultavano da processi alluvionali di concentrazione del minerale, rimobilizzato da antichi giacimenti paleozoici. La presenza di minerali di Sn nelle inclusioni fluide ipersaline rinvenute nelle vene di quarzo tardo-magmatiche del granito è indicativa delle buone capacità di trasporto di Sn da parte di queste «brine» essolte dal magma e ci fa propendere perciò per una origine «magmatica» per lo Sn delle mineralizzazioni a cassiterite nell'area di Botro ai Marmi. In questo quadro minerogenetico, la cassiterite ritrovata talvolta associata ai giacimenti di ossidi ed idrossidi di origine supergenica rinvenuta in alcune aree tipo Campo alle Buche (Tanelli *et al.*, 1993), potrebbe essere messa in relazione con processi di rimobilizzazione di mineralizzazioni a Sn ipogeniche, da parte di fluidi tardo-idrotermali a bassa temperatura. Inoltre riteniamo che sia plausibile ipotizzare che anche le mineralizzazioni a cassiterite di Monte Valerio, nel cui sottosuolo si ritiene si estenda il corpo intrusivo affiorante a Botro ai Marmi (Aquater, 1994), siano collegate con l'introduzione ipogenica di «brine» mineralizzanti di origine magmatica.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano il Prof. Marco Franzini per la revisione critica del manoscritto. Si ringraziano inoltre Marcello Gini per le tavole fotografiche e Massimo Menichini per le analisi in fluorescenza a raggi X. Questo lavoro ha beneficiato di fondi di ricerca relativi ad una Convenzione Enel - Dipartimento di Scienze della Terra di Pisa (Prof. F. Barberi) e di Fondi Ateneo (Prof. A. Sbrana).

BIBLIOGRAFIA

- Anthony, E. Y., Reynolds, T. J. e Beane, R. E., 1984. Identification of daughter minerals in fluid inclusions using scanning electron microscopy and energy dispersive analysis. *Am. Mineral.*, 69: 1053-1057.
- Aquater, 1994. Area Campigliese, Convenzione Ministero Industria, Commercio e Artigianato - ENI. Relazione conclusiva sui lavori svolti.
- Arribas, A. Jr., 1995. Characteristics of high-sulfidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluid. In: *Magma, Fluids, and Ore Deposits* (Thompson, J. F. H. ed.). Mineral. Assoc. Canada, Short Course, Victoria, British Columbia, 23: 419-454.

- Barberi, F., Innocenti F. e Mazzuoli R., 1967. Contributo alla conoscenza chimico-petrologica e magmatologica delle rocce intrusive, vulcaniche e filoniane del Campigliese (Toscana). *Mem. Soc. Geol. It.*, 6: 643-681.
- Belkin, H.E., De Vivo, B., Lima, A. e Torok, K., 1996. Magmatic (silicates/saline/sulfur-rich/CO₂) immiscibility and zirconium and rare-earth element enrichment from alkaline magma chamber margins: evidence from Ponza Island, Pontine Archipelago, Italy. *Eur. J. Mineral.*, 8: 1401-1420.
- Bodnar, R.J., 1995. Fluid-inclusion evidence for a magmatic source for metals in porphyry copper deposits. In: *Magmas, Fluids, and Ore Deposits* (Thompson, J. F. H. ed.). Mineral. Assoc. Canada, Short Course, Victoria, British Columbia, 23: 139-152.
- Bodnar, R.J., Mavrogenes, J.A., Anderson, A.J., Bajt, S., Sutton, S.R. e Rivers, M.L., 1993. Synchrotron XRF evidence for the sources and distribution of metals in porphyry copper deposits. *EOS, Trans. Am. Geophys. Union*, 74, 669.
- Borsi, S., Ferrara, G. e Tongiorgi, E., 1967. Determinazione con il metodo del K/Ar delle età delle rocce magmatiche della Toscana. *Boll. Soc. Geol. It.*, 86: 403-410.
- Bowman, J.R., Parry, W.T., Kropp, W.P. e Kreur, S.A., 1987. Chemical and isotopic evolution of hydrothermal solutions at Bingham, Utah. *Econ. Geol.*, 82: 395-428.
- Burnham, C. W., 1979. Magmas and hydrothermal fluids. In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits.*, 2nd ed. (H. L. Barnes, ed.). Wiley-Interscience, New York: 71-136.
- Cline, J.S. e Bodnar, R.J., 1994. Direct evolution of brine from a crystallizing silicic melt at the Questa, New Mexico, molybdenum deposit. *Econ. Geol.*, 89: 1780-1802.
- Clocchiatti, R. e El Ghazi, T., 1977. Les inclusions a depots salins des cristaux de quartz de la «granodiorite quartzique» de l'Oued Belif (Groupe volcanique des Nefza, Tunisie septentrionale). *C. R. Acad. Sc. Paris*, 284: 263-266.
- Corsini, F., Cortecchi, G., Leone, G. e Tanelli, G., 1980. Sulfur isotope study of skarn-(Cu-Pb-Zn) sulfide deposit of Valle del Temperino, Campiglia Marittima, Tuscany, Italy. *Econ. Geol.*, 75: 83-96.
- Fulignati, P., Gioncada, A. e Sbrana, A., 1998. The 79AD Vesuvius magma chamber: a SEM-EDS study of daughter minerals in hypersaline fluid inclusions from cognate syenites. *N. Jb. Miner. Mh.*, 1998(9): 403-416.
- Hedenquist, J.W. e Lowenstern, J.B., 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370: 519-526.
- Hemley, J.J., Cygan, G.L., Fein, J.B., Robinson, G.R. e D'Angelo, W.M., 1992. Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems: I. Iron-copper-zinc-lead sulfide solubility relations. *Econ. Geol.*, 87: 1-22.
- Kwak, T.A.P., 1986. Fluid inclusions in skarns (carbonate replacement deposits). *J. Metamorphic Geol.*, 4: 363-384.
- Kwak, T.A.P. e Abeysinghe, P.B., 1987. Rare earth and uranium minerals present as daughter crystals in fluid inclusions, Mary Kathleen U-REE skarn, Queensland, Australia. *Mineral. Mag.*, 51: 665-670.
- Lattanzi, P., Benvenuti, M., Gale, N.H., Hansmann, W., Koeppel, V. e Stos Gale, Z., 1997. Pb-isotope data on ore deposits of Southern Tuscany. *Plinius*, 18: 123-124.
- Leoni, L. e Tamponi, M., 1991. Thermometamorphism in the Campiglia Marittima aureole (Tuscany, Italy). *N. Jb. Miner. Mh.*, 1991(4): 145-157.
- Metzger, F. W., Kelly, W. C., Nesbitt, B. E. e Essene, E.J., 1977. Scanning electron microscopy of daughter minerals in fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 72: 141-152.
- Roedder, E. (1984): Fluid inclusions. - *Reviews in Mineralogy*. 12: 644 pp.
- Shepherd, T., Rankin, A. H. e Alderton, D. H. M., 1985. A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie (ed.), Glasgow, 239 pp.
- Shinohara, H., 1994. Exsolution of immiscible vapor and liquid phases from a crystallizing silicate melt: implications for chlorine and metal transport. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 5215-5221.
- Simmons, S.F., 1995. Magmatic contributions to low-sulfidation epithermal deposits. In: *Magmas, Fluids, and Ore Deposits* (Thompson, J. F. H. ed.). Mineral. Assoc. Canada, Short Course, Victoria, British Columbia, 23: 455-477.
- Stella, A., 1955. La miniera di stagno di Monte Valerio e i giacimenti del Campigliese nel quadro della catena metallifera toscana. *Boll. Soc. Geol. It.*, 74: 109-218.
- Streckeisen, A. e Le Maitre, R.W., 1979. A chemical approximation to the modal QAPF classification of the igneous rocks. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 136: 169-206.
- Tanelli, G., 1983. Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana. *Mem. Soc. Geol. It.*, 25: 91-109.
- Tanelli, G., Morelli, F. e Benvenuti M., 1993. I minerali del Campigliese: «Bani ambientali, culturali e industriali». *Boll. Soc. Geol. It.*, 112: 715-728.
- Venerandi Pirri, I. e Zuffardi, P., 1981. The tin deposit of Monte Valerio (Tuscany): new factual observation for a genetic discussion. *Rend. SIMP*, 37 (1): 525-539.

