

Distribuzione dei metalli pesanti nelle magmatiti toscane: Cu, Pb e Zn in alcune rocce granitiche dell'Elba e di Campiglia M.ma

ALBERTO BENCINI, MASSIMO SOZZI

Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, Via La Pira 4, 50121 Firenze

RIASSUNTO. — Trenta campioni di rocce granitiche dell'Isola d'Elba e tre campioni di roccia granitica profonda del plutone di Campiglia Marittima sono stati analizzati per gli elementi maggiori e per Cu, Pb e Zn.

I campioni elbani studiati hanno tenori medi di 6,1 ppm di Cu, 60 ppm di Pb e 67 ppm di Zn che sono in buon accordo con i dati della letteratura per le plutoniti della stessa provincia magmatica.

I valori ottenuti per il granito profondo del Campigliese (4,3 ppm di Cu, 26,7 ppm di Pb e 18,8 ppm di Zn) risultano invece più bassi di quelli elbani ed anche di quelli relativi alle parti più periferiche dello stesso stock (9,7 ppm di Cu, 52,3 ppm di Pb e 70,7 ppm di Zn).

Dal confronto con i valori generali della letteratura per litotipi analoghi (12-13 ppm di Cu, 15-24 ppm di Pb e 48-52 ppm di Zn) è inoltre emerso come le rocce elbane siano impoverite in Cu ed arricchite in Pb, mentre quelle di Campiglia M.ma sono marcatamente impoverite sia in Cu che in Zn.

Per quanto riguarda la mobilizzazione dei tre elementi metallici in questione, una verifica di dettaglio su sei campioni di un fronte di cava di «granito» del M.te Capanne sembra mettere in evidenza l'assenza di effetti dell'alterazione esogena.

L'analisi dei risultati raggiunti suggerisce, anche alla luce degli studi precedenti, l'ipotesi che l'impoverimento in Cu, Pb e Zn delle rocce profonde del Campigliese sia dovuto all'attività idrotermale post-intrusiva che ha interessato tali rocce.

Parole chiave: rocce granitiche, Toscana, analisi fondamentale, elementi in tracce, Cu, Pb e Zn.

HEAVY METAL CONTENT OF TUSCAN MAGMATIC ROCKS: Cu, Pb AND Zn IN SOME GRANITIC ROCKS FROM ELBA ISLAND AND CAMPIGLIA MARITTIMA

ABSTRACT. — The major elements chemistry and the content of Cu, Pb and Zn in thirty samples of granitic rocks from Elba island and in three samples from the deep portion of the granitic

intrusion at Campiglia Marittima has been determined.

Average values for Elba samples are 6.1 ppm Cu, 60 ppm Pb and 67 ppm Zn. They compare quite well with previous determinations of the same elements in other plutonic rocks of Tuscany.

The values for the deep samples from Campiglia M.ma (4.3 ppm Cu, 26.7 ppm Pb and 18.8 ppm Zn) appear to be lower than those relative to the outer portion of the same intrusion (9.7 ppm Cu, 52.3 ppm Pb and 70.7 ppm Zn).

With respect to average values reported for granitic rocks worldwide (12-13 ppm Cu, 15-24 ppm Pb and 48-52 ppm Zn), the Elba rocks appear to be depleted in Cu and enriched in Pb, whereas the deep samples from Campiglia show a marked depletion in both Cu and Zn.

Results relative to six samples from a single quarry at Elba suggest that exogenous alteration had negligible effects on mobilisation of the studied elements.

It is suggested that the heavy metal depletion in the deep samples from Campiglia may arise from the post-intrusive hydrothermal activity which has affected these rocks.

Key words: granitic rocks, Tuscany, major elements analysis, trace elements analysis, Cu, Pb, Zn.

Introduzione

Quale contributo alle problematiche generali inerenti la genesi delle mineralizzazioni polimetalliche spazialmente associate a magmatiti granitiche, è in corso da alcuni anni presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze un programma di ricerca finalizzato, tra l'altro, alla definizione del contenuto in elementi metallogenici nelle rocce granitiche mio-plioceniche della Toscana (cfr. TANELLI, 1983 e MARINELLI, 1983). Contributi specifici a tale programma

sono stati quelli di BENCINI et al. (1978) per il Campigliese, BENCINI et al. (1980) per Gavorrano e BENCINI et al. (1981) per la zona di Castel di Pietra.

Questo lavoro, che si inquadra nella ricerca suddetta, riguarda in modo specifico il contenuto in Cu, Pb e Zn di alcuni campioni di rocce granitiche e di differenziati aplitico-pegmatitici della zona meridionale dello stock di Monte Capanne, Isola d'Elba (MARINELLI, 1959), nonché di alcuni campioni del plutone granitico di Campiglia Marittima (BARBERI et al., 1967) provenienti dai sondaggi recentemente eseguiti dalla Società RIMIN nei pressi di Monte Spinosa.

Campionamento e procedure analitiche

Il M.te Capanne occupa la parte occidentale dell'Isola d'Elba nell'arcipelago toscano. Si tratta di un plutone acido la cui copertura sedimentaria è stata quasi completamente erosa e di cui restano quali testimoni le rocce termometamorfiche dell'anello periferico del rilievo (MARINELLI, 1959; BODECHTEL, 1964).

Il M.te Spinosa è situato a NO di Campiglia M.ma, nella parte meridionale della provincia di Livorno. Ai piedi del versante settentrionale di tale rilievo c'è il piccolo affioramento di roccia granitica di Botro ai Marmi, localizzato in una valle volta verso il Tirreno e delimitata a N dal M.te Rombolo. Questa roccia, che intrude metamorfosando il calcare massiccio del Lias inferiore, costituisce la parte apicale del plutone acido di Campiglia M.ma. Una descrizione geologica di dettaglio della zona è riportata da GIANNINI (1955).

Entrambi gli stocks granitici appartengono a quella serie di episodi magmatici comprendenti piccoli corpi intrusivi, masse subvulcaniche e vulcaniti siliciche che interessarono la Toscana meridionale ed il Lazio settentrionale dal Messiniano al Pleistocene (MARINELLI, 1975).

I campioni relativi allo stock di M.te Capanne, in numero complessivo di trenta, sono stati prelevati dai tagli freschi delle cave situate nei dintorni di S. Piero (ESP), Seccheto (ES), Pomonte (EP) e Chiessi (EC) (v. fig. 1) scegliendo rocce aventi le caratteristiche petrografiche della « granodiorite in facies normale » di MARINELLI (1959).

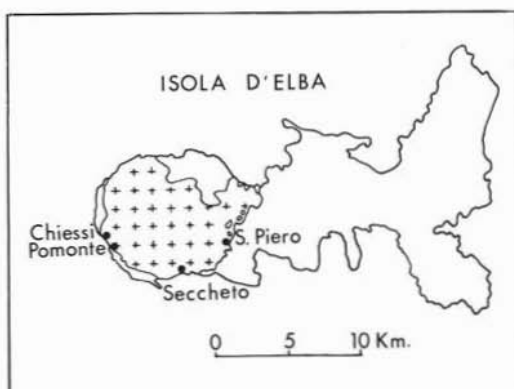


Fig. 1. — Localizzazione e codifica dei campioni analizzati del M.te Capanne (Elba). — Sampling sites and codes of the analysed samples of Mt. Capanne (Elba).

S. Piero, Cava « Corridoni » di Pozzondoli (ESP: 1-2-3-4-5A-6) - S. Piero, Cava « Corridoni-Beneforti » di Pozzondoli (ESP: 10A) - S. Piero, Cava « Il Prado » (ESP: 13A-13B-13C) - Seccheto, Cava « Le Lecce Bassa » (ES: 1-2-3-4-5-6-8A-8B-8C) - Seccheto, Cava « Il Leccio » (ES: 9A) - Seccheto, Cava « Lupi Giovanni » (ES: 14A-14B-14C-14D) - Pomonte, Cava « Corridoni » (EP: 5-6-7) - Chiessi, Cava « Corridoni » (EC: 1-2-3).

Nelle cave « Le Lecce Bassa » e « Lupi Giovanni », entrambe a Seccheto, ed in quella del « Prado » a S. Piero sono state eseguite delle campionature specifiche su filoncelli aplitico-pegmatitici e sulle facies granitiche di contatto.

Il filone aplitico della cava « Le Lecce Bassa » (ES 8) presenta una potenza media intorno ai 20 cm ed al microscopio è caratterizzato da una struttura porfiroide con cristalli idiomorfi di feldspato potassico, plagioclasio e biotite, di dimensioni maggiori, immersi in un aggregato cristallino a grana fine, composto da individui allotriomorfi di quarzo ed ortoclasio e da piccole quantità di biotite. Il contatto tra il filone ed il « granito » è segnato da una banda di alterazione di 1-5 cm costituita da un aggregato granulare allotriomorfo a grana fine di quarzo e feldspato potassico con tracce di biotite.

Nella cava « Lupi Giovanni » a Seccheto è stato campionato un filone aplitico-pegmatitico (ES 14) della potenza di circa 30 cm. Le rocce centrali del filone sono costituite principalmente dall'associazione di cristalli centimetrici di quarzo ed ortoclasio, con minori quantità di biotite e tormalina.

TABELLA 1

Composizione chimica dei campioni di M.te Capanne (Elba) e di M.te Spinosa (Campiglia M.ma) — Chemical analyses of samples from Mt. Capanne (Elba) and Mt. Spinosa (Campiglia M.ma)

Campione	ESP1	ESP2	ESP3	ESP4	ESP5A	ESP6	ESP10A	ESP13A	ESP13B
Litotipo	GE	GE	G	GD	GD	G	G	GD	GD
SiO ₂	66.32	67.14	68.39	67.31	67.97	67.68	68.99	67.25	67.00
TiO ₂	0.52	0.50	0.50	0.55	0.48	0.52	0.44	0.57	0.58
Al ₂ O ₃	17.08	16.74	15.92	16.25	16.08	16.27	15.32	16.60	16.33
Fe ₂ O ₃	3.23	2.13	0.92	0.66	1.04	0.80	0.53	1.14	0.67
FeO	0.38	1.03	2.24	2.60	2.16	2.28	2.00	2.25	2.73
MnO	0.08	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.07	0.07
MgO	1.44	1.38	1.49	1.66	1.50	1.50	1.20	1.52	1.49
CaO	1.99	2.00	2.40	2.59	2.53	2.48	2.30	2.91	2.66
Na ₂ O	3.37	3.37	3.84	4.00	4.00	3.98	3.61	4.15	4.29
K ₂ O	3.89	4.57	4.10	3.92	4.02	4.39	4.87	2.75	3.47
L.O.I.	1.66	1.08	0.46	0.52	0.54	0.24	0.38	0.52	0.46
Totale	99.96	99.99	100.31	100.12	100.37	100.20	99.69	99.73	99.75
Li	160	157	190	215	221	207	165	271	300
Cu	6.4	6.5	6.8	8.0	7.0	4.1	4.0	2.6	2.6
Pb	65	59	65.5	67	53	67.5	71	54	55.5
Zn	65.5	63	66.5	73.5	71	66	51	81	76
Campione	ESP13C	ES1	ES2	ES3	ES4	ES5	ES6	ES8A	ES8B
Litotipo	F	GD	G	G	G	G	GD	GD	BI
SiO ₂	78.18	66.71	68.50	68.86	67.01	68.55	68.92	67.89	75.13
TiO ₂	0.04	0.56	0.46	0.45	0.51	0.44	0.48	0.52	0.10
Al ₂ O ₃	12.61	16.27	15.92	15.71	16.22	16.04	15.39	15.87	13.66
Fe ₂ O ₃	0.16	1.17	0.63	0.99	1.27	1.17	1.37	0.97	0.37
FeO	0.00	2.09	1.98	1.83	1.79	1.66	1.64	2.31	0.42
MnO	0.04	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06	0.02
MgO	0.03	1.57	1.21	1.35	1.52	1.42	1.44	1.68	0.23
CaO	0.28	2.55	2.29	2.27	2.55	2.37	2.41	2.56	0.59
Na ₂ O	2.97	3.99	3.88	3.84	3.92	3.85	3.94	3.91	3.25
K ₂ O	5.68	4.16	4.46	4.34	4.30	4.15	3.95	3.66	5.98
L.O.I.	0.18	0.50	0.36	0.58	0.56	0.67	0.61	0.62	0.28
Totale	100.17	99.63	99.74	100.27	99.71	100.37	100.21	100.05	100.03
Li	60	228	197	241	194	152	197	245	107
Cu	1.8	12.1	6.1	20.2	5.3	4.3	4.8	4.1	53.0
Pb	62	45	62.5	66	62.5	61	59	57.5	99
Zn	8.5	70	60.5	73.5	67	62	62.5	72	20.5

ESP = S. Piero; ES = Seccheto; EP = Pomonte; EC = Chiessi; MS = M.te Spinosa. (continua)

TABELLA 1 (segue)

Campione	ES8C	ES9A	ES14A	ES14B	ES14C	ES14D	EP5	EP6	EP7
Litotipo	F	G	GD	BI	FP	PC	GD	G	G
SiO ₂	72.40	69.64	70.25	65.49	74.59	77.38	67.23	67.42	69.02
TiO ₂	0.36	0.46	0.44	0.76	0.17	0.09	0.51	0.52	0.45
Al ₂ O ₃	14.28	15.17	15.01	15.64	13.93	12.53	16.17	15.94	15.61
Fe ₂ O ₃	0.83	1.03	0.84	1.67	0.43	0.13	0.74	0.63	0.60
FeO	1.46	1.85	2.12	3.46	0.79	0.43	2.61	2.58	2.15
MnO	0.04	0.05	0.05	0.09	0.02	0.01	0.06	0.06	0.05
MgO	0.96	1.26	1.33	2.37	0.47	0.20	1.52	1.57	1.29
CaO	1.41	2.14	2.58	2.06	0.64	0.28	2.49	2.63	2.32
Na ₂ O	3.57	3.81	4.14	3.17	3.10	2.74	4.10	3.96	3.83
K ₂ O	4.57	4.34	3.06	5.12	5.84	5.86	4.10	4.36	4.50
L.O.I.	0.42	0.38	0.48	0.82	0.56	0.36	0.78	0.46	0.28
Totale	100.30	100.13	100.30	100.65	100.54	100.01	100.31	100.13	100.10
Li	218	249	148	246	99	64	130	148	104
Cu	43.0	2.6	3.6	6.2	3.0	4.0	7.5	8.3	5.0
Pb	78	62	46	69	90	76.5	60	71	65
Zn	46.5	58	63	110	32	16	79	61	64

Campione	EC1	EC2	EC3	MS1 -445	MS1 -484	MS1 -524	
Litotipo	G	GD	G	G	G	G	
SiO ₂	68.34	67.31	67.25	69.84	71.17	70.16	
TiO ₂	0.51	0.60	0.59	0.29	0.25	0.34	Ossidi espressi in %; elementi in tracce in ppm.
Al ₂ O ₃	15.89	16.07	16.21	15.46	15.74	15.82	Litotipi: G = granito, GD = granodiorite, GE = granito con alterazione esogena, BI = banda di alterazione idrotermale, F = filone, FP = filone zona periferica, PC = filone zona centrale.
Fe ₂ O ₃	0.70	0.61	0.74	0.20	0.00	0.00	Metodologie analitiche:
FeO	2.23	2.33	2.27	0.29	0.09	0.22	SiO ₂ e Al ₂ O ₃ = XRF;
MnO	0.05	0.06	0.06	0.02	0.01	0.01	MnO, CaO e K ₂ O = XRF+AAS;
MgO	1.18	1.28	1.33	0.68	0.48	0.83	MgO, Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, Li, Cu, Pb e Zn = AAS;
CaO	2.27	2.52	2.47	3.57	2.00	2.96	FeO = colorimetria;
Na ₂ O	3.79	4.22	3.85	3.95	4.04	4.22	TiO ₂ = colorimetria+AAS;
K ₂ O	4.34	4.19	4.31	4.88	5.50	4.55	L.O.I. = gravimetria.
L.O.I.	0.54	0.42	0.34	0.91	0.80	0.96	
Totale	99.84	99.61	99.42	100.09	100.08	100.07	
Li	237	246	218	22	59	64	
Cu	4.9	3.0	6.2	5.6	3.6	3.6	
Pb	60	54	55	24	30	26	
Zn	65	69	62.5	26	14.5	16	

Le rocce periferiche del filone si presentano con una struttura granulare allotriomorfa a grana fine e sono formate da ortoclasio (meno partitico di quello della zona centrale), quarzo e poca biotite. Il contatto fra il filone ed il « granito » è segnato da una banda di alterazione di circa 1-2 cm in cui si ha un marcato arricchimento in biotite.

Al « Prado » è stato campionato un filone pegmatitico (ESP 13) della potenza di circa 10 cm, costituito dall'associazione principale di quarzo, ortoclasio e, in minor misura, tormalina.

Nella cava « Corridoni » di Pozzondoli a S. Piero è stato effettuato un campionamento con il preciso scopo di acquisire informazioni sulla mobilità di Cu, Pb e Zn durante l'alterazione esogena del « granito ». Sono stati così prelevati, procedendo dal piano di campagna verso le zone più profonde della cava, sei campioni di cui due rappresentanti i livelli d'alterazione visibili macroscopicamente e quattro di roccia « fresca », per confronto; questi campioni sono indicati con la sigla ESP seguita dal numero d'ordine crescente dall'alto verso il basso.

Per Campiglia M.ma sono stati analizzati tre campioni di roccia granitica provenienti dal sondaggio n. 1 eseguito dalla R.I.MIN. a M.te Spinosa. Tali campioni hanno sigla MS 1 a cui segue la quota progressiva di prelevamento. Al microscopio queste rocce presentano strutture ipidiomorfe con una granulometria variabile dalle medie alle piccole dimensioni. I loro costituenti principali sono ortoclasio, quarzo, in minor misura plagioclasio e piccole quantità di mica chiara. Per la sua estesa diffusione è inoltre da evidenziare la presenza di titanite, in granuli a contorni irregolari e più raramente in cristalli idiomorfi, per lo più associata alla mica. Molto diffusi in queste rocce sono anche grossi cristalli di pertite che spesso si inseriscono negli spazi intergranulari ed è frequente l'alterazione dei nuclei basici dei cristalli zonati di plagioclasio.

I campioni, dopo macinazione ed inquadramento, sono stati analizzati mediante fluorescenza X, assorbimento atomico e spettrofotometria nel visibile. Per le analisi in fluorescenza X è stata seguita la procedura suggerita da FRANZINI et al. (1972). Per le determinazioni in assorbimento atomico è

stato fatto l'attacco totale della roccia mediante HF-HClO_4 (CIONI et al., 1971). Un attacco particolare secondo FALCHI e TONANI (1964) è stato messo a punto per la determinazione spettrofotometrica del Fe^{2+} . Il Fe^{3+} è stato calcolato per differenza tra il ferro totale ed il Fe^{2+} . La perdita alla calcinazione (L.O.I.) è stata determinata con il consueto metodo gravimetrico.

La maggior parte delle analisi per via umida è stata eseguita su attacchi in doppio ed in alcuni casi replicati più di due volte. È stata così calcolata la deviazione standard secondo il metodo per analisi duplicate di YOUNDEN (1951) per avere una stima della riproducibilità analitica, la quale, espressa come C_v , è compresa tra lo 0,8 % per il Fe ed il 7 % per il Pb.

L'esattezza dei risultati è stata verificata mediante confronto con i valori degli standards internazionali secondo quanto riportato da BENCINI et al. (1980), a cui si rimanda per i dettagli.

Risultati

Nella tabella 1 sono riportati i risultati analitici relativi ai nostri campioni, ovvero la media dei valori per quegli elementi che sono stati dosati con più tecniche analitiche. Nella stessa tabella viene anche data un'indicazione sulla litologia dei campioni analizzati, distinguendo tra l'altro fra granito e granodiorite sulla base della composizione normativa ricavata dalle nostre analisi.

Nella tabella 2 è riportata appunto la composizione normativa (C.I.P.W.) dei campioni di « granito » elbano non alterato e delle tre rocce granitiche del Campigliese. Nella fig. 2 è indicata la posizione relativa sul diagramma di STRECKEISEN (1976). In entrambi questi ultimi due elaborati compaiono anche i valori normativi (C.I.P.W.), calcolati dalla composizione chimica media della « granodiorite in facies normale » ricavata dalle analisi riportate da MARINELLI (1959), e dai dati analitici relativi ad un campione di granito di M.te Valerio analizzato da RODOLICO (1945) ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Per uniformità di confronto tutta l'Ab è stata assegnata ai Pl per tutti i campioni che compaiono in fig. 2.

TABELLA 2

Norme C.I.P.W. dei campioni di rocce granitiche non alterate di M.te Capanne e di M.te Spinosa — C.I.P.W. norm of unaltered granitic samples from Mt. Capanne and Mt. Spinosa

Campione	ESP3	ESP4	ESP5A	ESP6	ESP10A	ESP13A	ESP13B	ES1	ES2
QZ	21.83	19.48	20.59	18.94	21.51	23.02	19.21	18.86	21.06
OR	24.22	23.16	23.75	25.94	28.77	16.25	20.50	24.58	26.35
AB	32.48	33.83	33.83	33.66	30.53	35.10	36.28	33.75	32.82
AN	11.90	12.85	12.55	12.30	11.22	14.43	13.19	12.65	11.36
C	0.81	0.72	0.55	0.47	-	1.51	0.68	0.57	0.55
WO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
WO	-	-	-	-	0.08	-	-	-	-
EN	-	-	-	-	0.04	-	-	-	-
FS	-	-	-	-	0.04	-	-	-	-
EN	3.71	4.13	3.73	3.73	2.95	3.78	3.71	3.91	3.01
FS	2.62	3.43	2.41	2.78	2.57	2.38	3.63	2.06	2.45
MT	1.33	0.96	1.51	1.16	0.77	1.65	0.97	1.70	0.91
HM	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IL	0.95	1.04	0.91	0.99	0.84	1.08	1.10	1.06	0.87
RU	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AP	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D.I.	78.53	76.47	78.17	78.53	80.82	74.37	76.00	77.19	80.23
Litotipo*	G	GD	GD	G	G	GD	GD	GD	-
Campione	ES3	ES4	ES5	ES6	ES8A	ES9A	ES14A	EP5	EP6
QZ	22.20	19.36	22.44	23.05	21.95	23.57	25.80	18.54	18.21
OR	25.64	25.41	24.52	23.34	21.62	25.64	18.08	24.22	25.76
AB	32.48	33.15	32.56	33.32	33.07	32.22	35.01	34.68	33.49
AN	11.26	12.65	11.75	11.95	12.70	10.61	12.80	12.35	12.85
C	0.57	0.48	0.91	0.26	0.83	0.32	0.20	0.46	-
WO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
WO	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08
EN	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04
FS	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04
EN	3.36	3.78	3.54	3.58	4.18	3.14	3.31	3.78	3.87
FS	1.89	1.51	1.45	1.20	2.69	1.88	2.57	3.45	3.43
MT	1.44	1.84	1.70	1.99	1.41	1.49	1.22	1.07	0.91
HM	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IL	0.85	0.97	0.84	0.91	0.99	0.87	0.84	0.97	0.99
RU	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TN	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AP	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D.I.	80.32	77.92	79.52	79.71	76.64	81.44	78.89	77.44	77.46
Litotipo*	G	G	G	GD	GD	G	GD	GD	G

* Secondo STRECKEISEN (1976): G = Granito, GD = Granodiorite

(continua)

TABELLA 2 (segue)

Campione	EP7	EC1	EC2	EC3	MS1 -445	MS1 -484	MS1 -524	M.G.	R.F.
QZ	21.37	21.82	18.13	19.88	21.20	21.93	21.48	24.22	31.32
OR	26.59	25.64	24.76	25.46	28.83	32.49	26.88	23.93	23.16
AB	32.39	32.05	35.69	32.56	33.41	34.17	35.69	28.16	28.16
AN	11.51	11.26	12.50	12.25	10.05	8.58	10.79	12.96	10.97
C	0.22	0.83	0.01	0.72	-	-	-	1.57	1.75
WO	-	-	-	-	1.24	-	-	-	-
WO	-	-	-	-	1.96	0.36	1.50	-	-
EN } DI	-	-	-	-	1.69	0.31	1.30	-	-
FS }	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EN } HY	3.21	2.94	3.19	3.31	-	0.89	0.77	2.66	1.02
FS }	2.80	2.77	2.90	2.69	-	-	-	3.35	-
MT	0.87	1.01	0.88	1.07	0.16	-	-	0.84	-
HM	-	-	-	-	0.09	-	-	-	2.03
IL	0.85	0.97	1.44	1.12	0.55	0.21	0.49	1.04	0.32
RU	-	-	-	-	-	-	-	-	0.27
TN	-	-	-	-	-	0.34	0.21	-	-
AP	-	-	-	-	-	-	-	0.36	0.66
D.I.	80.35	79.52	78.57	77.91	83.44	88.60	84.06	76.31	82.64
Litotipo*	G	G	GD	G	G	G	G	G	G

* Secondo STRECKEISEN (1976) : G = Granito, GD = Granodiorite

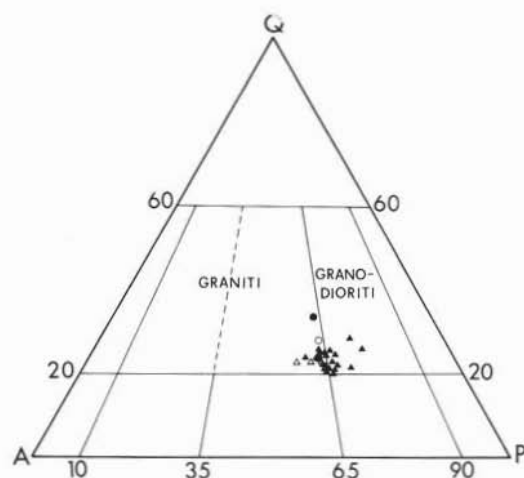
Nella colonna M.G. sono riportati i valori relativi alla media di sette analisi effettuate da MARINELLI (1959) sulla « granodiorite in facies normale » del M.te Capanne. Nella colonna R.F. sono riportati i valori desunti da ROBOLICO (1945) per il granito di M.te Valerio (Campiglia M.ma).

Nella tabella 3 sono state riportate le medie e gli intervalli composizionali, nonché i coefficienti di variazione, relativi al « granito » di M.te Capanne, quali risultano dalle nostre analisi, unitamente ai valori analitici relativi ai singoli campioni della cava « Corridoni » di S. Piero. Fra questi ultimi possiamo notare che, nei campioni più vicini al piano di campagna (ESP 1 ed ESP 2), le concentrazioni degli elementi maggiori evidenziano palesemente un'alterazione esogena, la quale peraltro non sembra aver mobilitato gli elementi metallogenici in studio.

Nella tabella 4 i valori medi dei campioni delle rocce granitiche elbane analizzate sono confrontati con i valori relativi ai filoni aplítico-pegmatitici e con quelli delle facies granitiche di contatto. Nei campioni ES 8B ed ES 8C, prelevati dalla cava « Le Lecce Bassa », si nota un arricchimento in Pb ed in Cu sia nel filone che nel « granito » di contatto, mentre un comportamento inverso è osservabile per lo Zn. Per i campioni

ES 14B, ES 14C ed ES 14D, relativi alla cava « Lupi Giovanni », nella facies di contatto del « granito » si osserva un contenuto in Pb quasi uguale al limite massimo riscontrato nelle facies di « granito » inalterato, mentre un maggior tenore di questo elemento sembra caratterizzare il filone aplítico-pegmatitico. Il Cu non presenta variazioni significative tra il filone, la facies di contatto e le medie di quelle normali del « granito », mentre lo Zn, palesemente arricchito nel « granito » di contatto, presenta nel filone concentrazioni più basse rispetto a quelle che caratterizzano mediamente le facies di « granito » normale. Il filone della cava del « Prado », infine, risulta marcatamente impoverito sia in Cu che in Zn rispetto al « granito » in facies normale, mentre non si hanno variazioni per il Pb.

Dopo aver analizzato in dettaglio alcuni casi particolari si possono valutare i dati relativi alle rocce granitiche del M.te Capanne attraverso problematiche più ampie. Allo



▲ = M.te Capanne; ○ = M.te Capanne (MARNELLI, 1959); △ = Campiglia M.ma; ● = Campiglia M.ma (RODOLICO, 1945).

Fig. 2. — Classificazione delle rocce granitiche di M.te Capanne e di Campiglia M.ma secondo il diagramma di STRECKEISEN (1976). I triangoli rappresentano i campioni analizzati nel presente lavoro. — Classification of granitic rocks of Mt. Capanne and Campiglia M.ma according to STRECKEISEN (1976). Triangles represent the samples analysed in the present work.

scopo possiamo dire che, da un punto di vista regionale, i contenuti medi in Cu (6,1 ppm), Pb (60 ppm) e Zn (67 ppm), da noi ottenuti con le analisi dei 22 campioni di « granito » elbano non alterato, rientrano bene negli intervalli composizionali relativi alle plutoniti acide della stessa provincia magmatica studiata da BENCINI et al. (1980) e BENCINI et al. (1981). Inoltre, il confronto con i dati generali della letteratura (WEDEPOHL, 1969-1978; ROSE et al., 1979), che riportano per litotipi analoghi tenori medi di 12-13 ppm di Cu, 15-24 ppm di Pb e 48-52 ppm di Zn, evidenzia come le rocce elbane abbiano contenuti in Zn ancora abbastanza paragonabili, nonché bassi tenori in Cu ed alti in Pb.

Per quanto riguarda le analisi dei campioni di granito proveniente dai carotaggi di M.te Spinosa, questi presentano dei contenuti medi di 4,3 ppm di Cu, 26,7 ppm di Pb e 18,8 ppm di Zn. Questi tenori sono marcatamente più bassi di quelli degli stessi elementi relativi alle altre magmatiti acide toscane ed anche rispetto a quelli riscon-

trati da BENCINI et al. (1978) sui campioni provenienti dall'affioramento dello stesso stock granitico in località Botro ai Marmi (9,7 ppm di Cu, 52,3 ppm di Pb e 70,7 ppm di Zn); inoltre sono anche minori, per Cu e Zn, rispetto alle medie della letteratura.

Anche il Li è molto impoverito nei campioni di M.te Spinosa rispetto a quelli di M.te Capanne (22-59 ppm contro 104-300 ppm). È inoltre poco più basso rispetto ai valori di 31-88 ppm trovati per le stesse rocce in affioramento da BENCINI et al. (1978) mentre ha tenori paragonabili a quelli di 20-40 ppm riportati in letteratura per litotipi analoghi (WEDEPOHL, 1969-1978). Dati i legami di vicarianza che interessano Li^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+} , gli impoverimenti in questi elementi (v. tab. 1) hanno probabilmente una matrice comune che è da ricollegare alla scarsità di femici presenti nei campioni di M.te Spinosa. Di questo fenomeno daremo una possibile spiegazione in seguito.

Nella tabella 5 compaiono le composizioni chimiche dei tre campioni di roccia granitica del Campigliese, da noi analizzati, insieme alle analisi relative a campioni del medesimo plutone riportate dagli Autori indicati sulla tabella stessa. Le nostre rocce, nonostante abbiano un più alto contenuto in Na, mostrano una certa analogia composizionale con quelle di M.te Rombolo (in affioramento) e di Botro ai Marmi (in affioramento ed in sondaggio) che, secondo BARBERI et al. (1967), costituirebbero delle facies alcaline derivanti dall'intrusione del magma granitico in rocce carbonatiche e sarebbero caratterizzate dalla scomparsa della biotite e dall'aumento del feldspato potassico. Tale analogia non viene però confermata dal confronto delle norme C.I.P.W. di questi campioni, da noi calcolate in base ai dati chimici riportati nei lavori di RODOLICO (1931 e 1945), FERRARA (1962) e BARBERI et al. (1967), con i valori normativi equivalenti ricavati per le nostre rocce. Quest'ultime infatti, per quanto riguarda i costituenti mineralogici normativi essenziali, hanno contenuto medio di Ab maggiore (il 34,4 % contro il 25,9 %) e contenuto di Qz minore (il 21,5 % contro il 27 %). Soltanto Or e An sembrano avere valori medi confrontabili (il 29,4 % contro il 31,4 % per l'Or ed il 9,8 % contro il 9,1 % per l'An), anche se il più alto contenuto di Na dei nostri cam-

TABELLA 3

Confronto tra la composizione chimica media delle 22 rocce granitiche non alterate del M.te Capanne e quella dei singoli campioni della cava «Corridoni» di S. Piero — Comparison between average composition of 22 unaltered granitic rocks from Mt. Capanne and samples from «Corridoni» quarry at S. Piero

	Monte Capanne			Cava Corridoni di S. Piero					
	$\bar{x}$	Intervallo di composizione	Cv%	ESP1	ESP2	ESP3	ESP4	ESP5	ESP6
SiO ₂	68.07	66.71-70.25	1.4	66.32	67.14	68.39	67.31	67.97	67.68
TiO ₂	0.51	0.44- 0.60	9.8	0.52	0.50	0.50	0.55	0.48	0.52
Al ₂ O ₃	15.92	15.01-16.60	2.6	17.08	16.74	15.92	16.25	16.08	16.27
Fe ₂ O ₃	0.87	0.53- 1.37	28.7	3.23	2.13	0.92	0.66	1.04	0.80
FeO	2.17	1.64- 2.73	13.8	0.38	1.03	2.24	2.60	2.16	2.28
MnO	0.06	0.05- 0.07	11.7	0.08	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06
MgO	1.42	1.18- 1.68	10.6	1.44	1.38	1.49	1.66	1.50	1.50
CaO	2.47	2.14- 2.91	6.9	1.99	2.00	2.40	2.59	2.53	2.48
Na ₂ O	3.95	3.61- 4.29	4.1	3.37	3.37	3.84	4.00	4.00	3.98
K ₂ O	4.08	2.75- 4.87	11.8	3.89	4.57	4.10	3.92	4.02	4.39
L.O.I.	0.49	0.24- 0.78	26.5	1.66	1.08	0.46	0.52	0.54	0.24
Li	205	104 - 300	23.6	160	157	190	215	221	207
Cu	6.1	2.6 - 20.2	63.9	6.4	6.5	6.8	8.0	7.0	4.1
Pb	60	45 - 71	11.8	65	59	65.5	67	53	67.5
Zn	67	51 - 81	10.6	65.5	63	66.5	73.5	71	66

Ossidi e L.O.I. espressi in %; elementi in tracce espressi in ppm.

pioni fa sì che la loro percentuale media di Or sia inferiore a quella dell'Ab, mentre per le altre rocce è superiore.

Dalla tabella 5 risulta anche evidente come le rocce da noi analizzate siano più ricche in Na e K e più povere in Fe rispetto al campione proveniente dal sondaggio di M.te Valerio (RODOLICO, 1945), considerato da BARBERI et al. (1967) rappresentativo del plutone campigliese. Queste differenze di composizione tra i nostri campioni e quello del RODOLICO (1945) si riflettono ovviamente sulle rispettive composizioni normative. Infatti dal confronto dei valori normativi principali, il campione di M.te Valerio risulta avere percentuali di Or ed Ab rispettivamente del 23,2 % e del 28,2 % contro i valori più alti (29,4 % in Or e 34,4 % in Ab) che caratterizzano in media

i campioni MS 1 da noi analizzati. Il contenuto di Qz (31,3 %) è decisamente maggiore di quello delle nostre rocce (21,5 %), e quello di An è di poco superiore (11 % rispetto al 9,8 %).

Possiamo quindi rilevare, sulla base dei dati chimici e mineralogici riportati dagli Autori citati nonché di quelli acquisiti nel presente lavoro, come le facies marginali dello stock granitico di Campiglia M.ma siano state interessate in una fase tardo-idrotermale da una intensa alterazione alcalina, la quale, fra l'altro, avrebbe trasformato le biotiti in miche chiare rimuovendo il Fe in esse contenuto. Ai fluidi responsabili di questa alterazione devono altresì essere associati gli arricchimenti in Cu, Pb e Zn riscontrati nelle parti periferiche del granito.

TABELLA 4

Composizione chimica delle rocce granitiche non alterate (valori medi), dei filoni aplitico-pegmatitici e delle facies granitiche di contatto del M.te Capanne — Chemical composition of unaltered granitic rocks (average values), aplitic-pegmatitic dikes and granitic peripheral facies from Mt. Capanne

	Monte Capanne		Cava Lecce Bassa		Cava Lupi Giovanni			Cava Prado
	$\bar{x}$	Intervallo di composizione	Banda di alteraz. (ES8B)	Filone (ES8C)	Banda di alteraz. (ES14B)	Filone		Filone (ESP13C)
						Zona perifer. (ES14C)	Zona centr. (ES14D)	
SiO ₂	68.07	66.71-70.25	75.13	72.40	65.49	74.59	77.38	78.18
TiO ₂	0.51	0.44- 0.60	0.10	0.36	0.76	0.17	0.09	0.04
Al ₂ O ₃	15.92	15.01-16.60	13.66	14.28	15.64	13.93	12.53	12.61
Fe ₂ O ₃	0.87	0.53- 1.37	0.37	0.83	1.67	0.43	0.13	0.16
FeO	2.17	1.64- 2.73	0.42	1.46	3.46	0.79	0.43	0.00
MnO	0.06	0.05- 0.07	0.02	0.04	0.09	0.02	0.01	0.04
MgO	1.42	1.18- 1.68	0.23	0.96	2.37	0.47	0.20	0.03
CaO	2.47	2.14- 2.91	0.59	1.41	2.06	0.64	0.28	0.28
Na ₂ O	3.95	3.61- 4.29	3.25	3.57	3.17	3.10	2.74	2.97
K ₂ O	4.08	2.75- 4.87	5.98	4.57	5.12	5.84	5.86	5.68
L.O.I.	0.49	0.24- 0.78	0.28	0.42	0.82	0.56	0.36	0.18
Li	205	104 - 300	107	218	246	99	64	60
Cu	6.1	2.6 - 20.2	53	43	6.2	3.0	4.0	1.8
Pb	60	45 - 71	99	78	69	90	76.5	62
Zn	67	51 - 81	20.5	46.5	110	32	16	8.5

Ossidi e L.O.I. espressi in %; elementi in tracce espressi in ppm.

Conclusioni

Sulla base di quanto acquisito nel corso di questo lavoro si possono fare le seguenti considerazioni conclusive:

a) i 22 campioni di roccia granitica non alterata del M.te Capanne da noi esaminati hanno una composizione normativa situabile in una ristretta zona del diagramma AQP, al confine dei settori del granito e della granodiorite;

b) i tenori medi di Cu, Pb e Zn di queste rocce elbane sono paragonabili a quelli delle altre plutoniti acide toscane, ovvero inferiori per il Cu, superiori per il Pb e simili per lo Zn rispetto alle medie riportate in letteratura per litotipi analoghi;

c) nel caso studiato in dettaglio l'alterazione superficiale non sembra aver influenzato la distribuzione di Cu, Pb e Zn;

d) le rocce granitiche di Campiglia M.ma da noi analizzate sono impoverite nei tre metalli rispetto ai campioni provenienti dall'affioramento dello stesso stock granitico di Botro ai Marmi, nonché rispetto ai litotipi analoghi della Toscana meridionale, e per Cu e Zn anche rispetto alle medie generali. Ciò è da mettere in relazione con l'intensa attività idrotermale subita da queste rocce in una fase post-intrusiva.

Ringraziamenti. — Un particolare ringraziamento al Prof. GIUSEPPE TANELLI del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze per la preziosa collaborazione in varie fasi del lavoro. Si ringrazia anche la R.I.M.I.N. s.p.a. per averci messo gentilmente a disposizione i campioni del sondaggio di M.te Spinosa.

Lavoro eseguito con i contributi finanziari del C.N.R. - Centro per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti di Firenze e del M.P.I.

TABELLA 5

Confronto di differenti analisi delle rocce granitiche di Campiglia Marittima
Comparison of different analyses of granitic rocks from Campiglia Marittima

%	A	B	C	D	E	F	G
SiO ₂	70.74	71.02	68.40 - 70.93	70.90	69.84	71.17	70.16
TiO ₂	0.44	0.44	0.24 - 0.35	0.20	0.29	0.25	0.34
Al ₂ O ₃	15.58	15.49	14.80 - 15.55	14.72	15.46	15.74	15.82
Fe ₂ O ₃	0.35 *	2.03	0.21 - 0.28	0.53	0.20	0.00	0.00
FeO		0.15	n.d.	0.10	0.29	0.09	0.22
MnO	tr.	tr.	n.d.	tr.	0.02	0.01	0.01
MgO	0.37	0.41	0.50 - 1.36	0.46	0.68	0.48	0.83
CaO	2.71	2.58	2.38 - 3.74	1.89	3.57	2.00	2.96
Na ₂ O	3.04	3.33	2.25 - 3.58	3.14	3.95	4.04	4.22
K ₂ O	5.61	3.92	4.03 - 6.25	5.82	4.88	5.50	4.55
P ₂ O ₅	0.12	0.28	0.10 - 0.23	0.33	n.d.	n.d.	n.d.
L.O.I.	0.72	0.51	1.56 - 2.90	1.55	0.91	0.80	0.96
Totale	99.68	100.16	99.07 - 100.26	99.64	100.09	100.08	100.07

* Determinato tutto come ossido ferrico

A) Botro ai Marmi: affioramento (RODOLICO, 1931); B) M.te Valerio: sondaggio —1148 m (RODOLICO, 1945); C) Botro ai Marmi: sondaggio, intervalli di composizione di 5 campioni (FERRARA, 1962); D) M.te Rombolo: affioramento (BARBERI et al., 1967); E) M.te Spinosa: sondaggio MS1, livello —445 m; F) M.te Spinosa: sondaggio MS1, livello —484 m; G) M.te Spinosa: sondaggio MS1, livello —524 m.

BIBLIOGRAFIA

- BARBERI F., INNOCENTI F., MAZZUOLI R. (1967) - *Contributo alla conoscenza chimico-petrografica e magmatologica delle rocce intrusive, vulcaniche e filoniane del Campigliese*. Mem. Soc. Geol. It., 6, 643-681.
- BENCINI A., MARTINI M., REBEZZI P., TANELLI G. (1978) - *Osservazioni preliminari sulla distribuzione di Fe, Mn, Ti, Li, Cu, Pb, Zn nelle rocce magmatiche del Campigliese (Campiglia M.ma, Toscana)* (Riassunto). Rend. Soc. It. Min. Petr., 34, 197.
- BENCINI A., DUCHI V., MINISSALE A., TANELLI G. (1980) - *Distribuzione di alcuni elementi metallici nelle rocce intrusive e carbonatiche associate alle mineralizzazioni a pirite di Gavorrano (Grosseto)*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 36 (2), 599-609.
- BENCINI A., DUCHI V., PALLECCHI P. (1981) - *Distribuzione di alcuni elementi metallici in rocce intrusive, metamorfiche e sedimentarie dell'area mineralizzata di Castel di Pietra (Grosseto)*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., ser. A, 88, 137-157.
- BODECHTEL J. (1964) - *Stratigraphie und Tektonik der Schuppenzone Elbas*. Geol. Rundschau, 53, 25-41.
- CIONI R., INNOCENTI F., MAZZUOLI R. (1971) - *Chemical analyses and some trace element data on standard silicate rocks*. Chem. Geol., 7, 19-23.
- FALCHI G., TONANI F. (1964) - *Procedura rapida per l'analisi delle rocce*. CNEN RT/GEO (64), 1-13.
- FERRARA G. (1962) - *Nuovi dati sull'intrusione terziaria del Campigliese*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., ser. A, 69, 559-584.
- FRANZINI M., LEONI L. (1972) - *A full matrix correction in X-ray fluorescence analysis of rock samples*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., ser. A, 79, 7-22.

- GIANNINI E. (1955) - *Geologia dei Monti di Campiglia M.ma* (Livorno). Boll. Soc. Geol. It., 74, 219-296.
- GLADNEY E.S., BURNS C.E., ROELANDTS I. (1983) - 1982 compilations of elemental concentrations in eleven United States Geological Survey rock standards. *Geostand. Newsl.*, 7, 3-226.
- MARINELLI G. (1959) - *Le intrusioni terziarie dell'Isola d'Elba*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Ser. A, 66, 50-253.
- MARINELLI G. (1975) - *Magma evolution in Italy*. In «Geology of Italy». Ed. The Earth Sc. Soc. of the Libyan Arab Republic, Tripoli, 165-219.
- MARINELLI G. (1983) - *Il magmatismo recente in Toscana e le sue implicazioni minerogenetiche*. Mem. Soc. Geol. It., 25, 111-124.
- RODOLICO F. (1931) - *Ricerche sulle rocce eruttive recenti della Toscana. Le rocce del Campigliese*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., 41, 197-251.
- RODOLICO F. (1945) - *Ragguagli sul granito del Campigliese*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., 52, 125-132.
- ROSE A.W., HAWKES H.E., WEBB J.S. (1979) - *Geochemical Characteristics of the Elements*. In: «Geochemistry in Mineral Exploration». Academic Press, London, 549-581.
- STRECKEISEN A. (1976) - *To each plutonic rock its proper name*. *Earth Sci. Rev.*, 12, 1-33.
- TANELLI G. (1983) - *Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana*. Mem. Soc. Geol. It., 25, 91-109.
- WEDEPOHL K.H. (1969-1978) - *Handbook of Geochemistry*. Voll. II-3 e II-5. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- YOUNG W.J. (1951) - *Statistical Methods for Chemists*. John Wiley, New York.