

MARCO MORESI *

DISTRIBUZIONE DI Ba, Zr, Sr, Rb, Zn, Ni
NELLE « ARGILLE DI RUTIGLIANO » (BARI):
OSSERVAZIONI GEOCHIMICHE E PALEOAMBIENTALI **

RIASSUNTO. — Le concentrazioni di Ba, Zr, Sr, Rb, Zn e Ni dosate nelle frazioni psammitiche e pelitiche di « argille » pleistoceniche campionate nei pressi di Rutigliano (Bari) hanno permesso di stabilire che:

- il Ba è strettamente legato alla presenza di idrossidi di manganese derivanti prevalentemente da precipitazione chimica nel bacino di sedimentazione;
- Rb e Zr risultano molto concentrati nei prodotti vulcanici del Mt. Vulture che, in un certo momento della evoluzione del bacino di sedimentazione, si sono depositati per caduta diretta nell'area campionata;
- lo Sr è abbondantemente inglobato nelle fasi carbonatiche che risultano, in livelli differenti, prevalentemente di precipitazione chimica o prevalentemente di natura organogena;
- Zn e Ni appaiono, nelle frazioni più grossolane, strettamente legati alla presenza di ossidi e idrossidi di ferro; in quelle più fini lo Zn, ma non il Ni, sembrerebbe correlato all'abbondanza di minerali argillosi.

La distribuzione di questi elementi ha permesso inoltre un tentativo di interpretazione delle condizioni chimico-fisiche che hanno presieduto alla formazione del deposito argilloso in esame. L'aspetto più evidente è dato da una netta discontinuità delle caratteristiche paleoambientali verificatesi quasi in concomitanza dell'evento vulcanico ma indipendentemente da esso.

Infine, i tenori di Zr e Rb indicano, per i materiali cineritici che si sono depositi inizialmente a Rutigliano, una composizione trachitica e/o fonolitica e quindi una loro collocazione temporale nel periodo corrispondente alle prime fasi dell'attività del Mt. Vulture ($\sim 0,7-0,8$ milioni di anni).

ABSTRACT. — Ba, Zr, Sr, Rb, Zn and Ni contents in psammitic and pelitic fractions of some pleistocenic clays from Rutigliano (Puglia, Southern Italy) have been determined. The data resulting from the examination of the samples let us make the following remarks:

- Ba is strictly related to the presence of manganese hydroxides mainly deriving from chemical precipitation in the sedimentary basin;
- Zr and Rb are enriched in the upper part of the sequence where the sediments contain volcanic products of Mt. Vulture; the highest contents of these elements are present in a thin layer deriving from the primary deposition of the pyroclastic products;
- the Sr contents in different layers are related not only to carbonate contents, but also to their genesis (chemical precipitation or organic activity);
- Zn and Ni contents in psammitic fractions are strictly related to the presence of iron oxides and hydroxides; Zn contents in pelitic fractions, unlike Ni ones, are related to the contents of clay minerals.

The behaviour and the distribution of trace elements, moreover, allow us to give an interpretation of paleo environmental conditions of the sedimentary basin; the most important change of these conditions took place almost at the same time as the volcanic event, but it did not depend on it.

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bari. ** Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R. (contratti n. 77.00942.05.115.5357 e n. 78.00252.05.115.5357).

Finally, Zr and Rb contents show that pyroclastic layer from Rutigliano has a trachytic and/or phonolitic composition; this indicates that these volcanic products are related to the first stages of the activity of Mt. Vulture ($\sim 0.7-0.8$ m.y.).

Premessa

Lo studio della distribuzione e del comportamento di elementi in tracce, che possano essere utilizzati quali indicatori di condizioni paleoambientali, ha assunto un interesse sempre crescente nel campo della geochimica dei sedimenti.

La presente ricerca intende mettere in evidenza una serie di interessanti contributi che l'analisi della distribuzione di Ba, Zr, Sr, Rb, Zn e Ni fornisce all'interpretazione delle condizioni paleoambientali che hanno presieduto alla formazione del deposito argilloso (riferibile al Pleistocene secondo A. AZZAROLI e A. VALDUGA, 1967) situato nei pressi di Rutigliano (Bari).

Lo studio è stato condotto su venti campioni di « argille » prelevati, in successione stratigrafica, da due cave ubicate nel deposito in esame e già analizzati, dal punto di vista granulometrico, mineralogico e chimico, da L. DELL'ANNA (1969).

Nella serie campionata si possono individuare, secondo l'Autore, « tre livelli distinti: uno inferiore (campioni 4t, 3t, S3, S2, 5u, 4u, 5R, 4R, 3R) che per le sue caratteristiche mineralogiche e chimiche si avvicina ai « tufi calcarei »; uno superiore (campioni S5, 2u, 1u, 2t, 1t, 3R1, 2R, S1, 1R) più affine alle « calcareniti »; ed infine uno intermedio (campioni S4, 3u) costituito quasi esclusivamente da materiale cineritico ». I due livelli rispettivamente sottostante e sovrastante quello cineritico differiscono non solo per i rapporti quantitativi tra carbonati, sabbia e argilla, ma anche per la natura mineralogica e chimica delle frazioni psammitiche e pelitiche. Infatti, passando dai livelli inferiori a quelli superiori, si nota un decremento notevole dei carbonati (il valore medio diminuisce dal 42,11 % al 7,62 % nelle frazioni psammitiche e dal 34,58 % al 10,84 % in quelle pelitiche) ed un incremento del materiale sabbioso non carbonatico (il valore medio aumenta dal 20,78 % al 64,31 %). Nello stesso senso inoltre le frazioni psammitiche mostrano un aumento di SiO_2 ed una diminuzione di Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O in accordo con il corrispondente incremento di quarzo accompagnato dal decremento di ortoclasio, muscovite, ossidi ferriferi e grumi argillosi. Le frazioni pelitiche si arricchiscono di minerali sialici a discapito di quelli sialitici; la maggiore quantità di Al_2O_3 ed il minore tenore di SiO_2 , presenti nei livelli stratigraficamente più elevati, sembrano infine riconducibili ad una più cospicua abbondanza di caolinite ⁽¹⁾.

Le concentrazioni di Ba, Zr, Sr, Rb, Zn e Ni sono state determinate sui campioni globali e, separatamente, sulle frazioni psammitiche e pelitiche; inoltre ogni dosaggio è stato eseguito sia sui materiali originali sia sui medesimi dopo trattamento a freddo con HCl diluito al 2 %.

(¹) Per ogni ulteriore informazione sulle caratteristiche geologiche, mineralogiche e chimiche del deposito « argilloso » campionato si rimanda ai lavori citati.

Risultati analitici

TABELLA 1
Standards USGS

	AGV-1	BCR-1	DTS-1	G-2	GSP-1	PCC-1	W-1
Ba	1208*	675*	---	1870*	1300*	---	160*
	1240	706	---	1883	1234	---	156
Zr	225*	190*	3*	300*	500*	7*	105*
	232	190	5	327	489	6	96
Sr	657*	330*	---	479*	233*	---	190*
	657	313	---	483	221	---	185
Rb	67*	46.6*	---	168*	254*	---	21*
	69	50	---	172	248	---	23
Zn	84*	120*	45*	85*	98*	36*	86*
	79	117	42	90	100	38	79
Ni	18.5*	15.8*	2269*	5.1*	12.5*	2339*	76*
	17	17	2292	7	14	2319	67

Confronto fra le concentrazioni medie proposte da F.J. FLANAGAN, 1973 (con asterisco) e quelle ottenute con la metodologia adottata in questo lavoro. Non sono riportate le concentrazioni inferiori al limite di rivelabilità.

TABELLA 2
Campioni originali

	CARBONATI		BARIO		ZIRCONIO		STRONZIO		RUBIDIO		ZINCO		NICHEL	
	psam.	pel.	psam.	pel.	psam.	pel.	psam.	pel.	psam.	pel.	psam.	pel.	psam.	pel.
1R	2.75	3.22	361	369	165	364	120	107	128	223	41	78	22	61
S1	5.81	21.75	306	327	211	230	125	158	155	168	75	40	30	41
2R	tr.	2.97	378	381	121	369	153	92	100	237	11	72	8	68
3R1	2.12	3.14	550	600	169	339	142	167	112	209	28	56	29	59
1t	24.32	29.14	292	298	131	234	146	140	119	150	47	47	24	34
2t	3.75	23.48	395	209	148	423	109	125	110	122	27	38	16	40
1u	6.62	3.98	442	351	272	396	120	85	168	218	74	78	39	46
2u	13.47	4.97	483	332	247	462	191	111	131	211	55	62	29	43
S5	9.70	4.91	508	359	272	477	209	102	130	206	67	79	29	46
3u	2.96	2.00	434	308	516	558	235	140	323	337	119	96	16	15
S4	tr.	tr.	900	720	588	661	193	123	290	274	171	88	21	27
3R	1.17	3.15	1250	407	185	198	114	106	166	182	79	73	70	52
4R	63.47	47.58	147	103	72	121	158	199	53	86	44	40	25	24
5R	33.32	27.28	419	163	121	133	297	284	96	109	191	67	47	35
4u	34.02	32.32	131	120	123	141	276	274	94	104	115	71	38	36
5u	47.08	37.23	117	113	104	104	301	271	72	82	148	47	38	36
S2	46.01	39.42	165	94	114	110	276	268	78	90	84	53	38	34
S3	37.16	49.40	220	139	124	106	250	220	85	65	88	39	34	22
3t	38.65	33.13	509	250	105	139	195	240	74	102	61	84	31	27
4t	78.15	41.74	141	91	39	109	289	237	33	83	67	52	29	35

% di carbonati e ppm di elementi in tracce nelle frazioni psammitiche e pelitiche originali.

I dosaggi degli elementi in tracce considerati sono stati eseguiti per fluorescenza di raggi X direttamente sui materiali in polvere. La correzione degli effetti

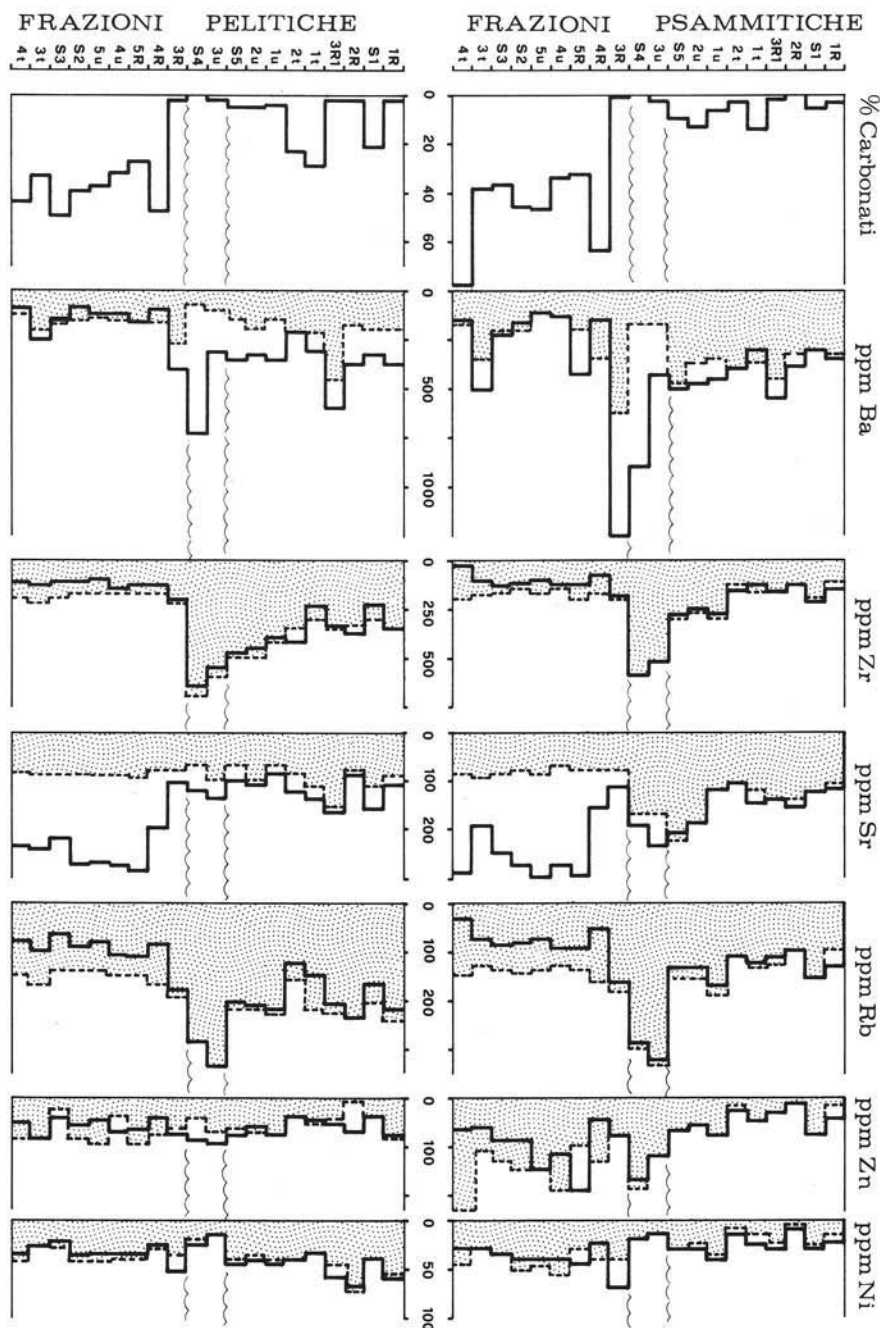


Fig. 1. — Distribuzione dei carbonati e degli elementi in tracce lungo la serie di campioni analizzati. Linea ondulata: posizione stratigrafica del livello cineritico; grafico a linea intera: concentrazioni nei materiali originali; grafico sfumato, a linea tratteggiata: concentrazioni nei materiali decarbonati.

TABELLA 3
Campioni decarbonatati

	FRAZIONI GRANULOMETRICHE		BARIO		ZIRCONIO		STRONZIO		RUBIDIO		ZINCO		NICHEL	
	psam.	pel.	psam.	pel.	psam.	pel.	psam.	pel.	psam.	pel.	psam.	pel.	psam.	pel.
1R	58.02	41.98	329	213	111	336	117	91	99	242	17	86	14	54
S1	68.16	31.84	312	204	196	301	125	108	157	207	80	36	24	38
2R	82.81	17.19	327	185	109	330	147	80	101	241	12	7	6	73
3R1	64.19	35.81	462	455	180	355	138	156	128	225	31	40	23	44
1t	50.96	49.04	371	221	182	306	122	115	136	220	47	55	13	35
2t	74.14	25.86	399	207	137	357	110	88	120	160	15	45	11	38
1u	58.15	41.85	353	143	294	424	118	71	190	230	81	82	34	40
2u	62.52	37.48	379	198	266	507	195	96	159	217	53	70	24	37
S5	59.86	40.14	469	144	310	491	224	73	160	217	62	63	30	40
3u	57.13	42.87	180	110	537	610	170	103	331	341	122	71	13	16
S4	43.26	56.74	185	80	603	698	172	70	298	278	187	47	20	20
3R	31.02	68.98	630	270	193	217	83	81	184	197	85	64	38	37
4R	24.67	75.33	362	172	179	187	80	83	161	168	130	72	39	30
5R	7.62	92.38	208	180	194	186	82	96	139	149	94	95	31	41
4u	26.55	73.45	124	148	162	187	76	89	133	151	190	41	56	41
5u	8.96	91.04	122	139	174	179	89	88	140	141	137	94	45	43
S2	20.28	79.72	204	159	160	192	85	85	146	140	149	86	52	39
S3	45.08	54.92	204	172	178	201	88	90	143	138	128	27	36	30
3t	18.24	81.76	350	200	185	216	94	92	134	163	108	78	28	29
4t	4.56	95.44	178	131	198	196	89	85	151	148	230	84	44	43

% di materiali psammitici e pelitici nei campioni decarbonatati e ppm di elementi in tracce nelle frazioni psammitiche e pelitiche decarbonatate.

di matrice (differenze composizionali dal punto di vista chimico e granulometrico) è basata sull'impiego delle radiazioni caratteristiche, emesse dall'anticatodo di W e diffuse dal campione, secondo la metodologia descritta da M. MORESI (1973). Una verifica dell'attendibilità di questo metodo può ricavarsi confrontando le concentrazioni ottenute dall'analisi di alcuni standards internazionali ⁽²⁾ e quelle proposte da F. J. FLANAGAN (1973) come valori medi « recommended » (tab. 1). Un'ulteriore indicazione sulla precisione delle misure effettuate può aversi comparando, per ciascun elemento, il valore del dosaggio eseguito direttamente sul campione globale e quello che si ottiene sommando i contributi ricavati dai dosaggi indipendenti sulle frazioni psammitiche e pelitiche. Gli scarti che si ottengono non mostrano relazioni sistematiche con la composizione granulometrica e chimica dei campioni analizzati ed i loro valori medi (calcolati per ciascun elemento) sono compresi fra un massimo di $\pm 7,2\%$ per i dosaggi del Ba ed un minimo di $\pm 3,8\%$ per quelli del Rb.

(2) Alcuni valori riportati in M. MORESI (1973) sono stati ricalcolati sulla base di nuove rette di taratura.

I tenori degli elementi in tracce dosati nelle frazioni psammitiche e pelitiche delle « argille di Rutigliano » sono riportati (in ppm) nelle tabb. 2 e 3 e nei diagrammi di fig. 1. Queste concentrazioni sono riferite ai materiali originali (contenenti i carbonati) ed a quelli trattati con HCl (100 % di frazioni non carbonatiche); non sono espressamente indicate le concentrazioni ottenute per i campioni globali i cui valori possono tuttavia ricavarsi, con buona approssimazione, sulla base dei dati delle tabb. 2 e 3 e delle analisi granulometriche riportate da L. DELL'ANNA (1969).

Relazioni fra elementi in tracce e carbonati

Bario

Considerando tutti i campioni a disposizione le concentrazioni di Ba nei materiali originali risultano inversamente correlate ai tenori di carbonati e ciò accade sia nelle frazioni psammitiche che in quelle pelitiche: quindi i carbonati sembrano avere una funzione diluente nei confronti dei tenori di Ba. Però, tenendo separati i campioni dei livelli inferiori da quelli dei livelli superiori e cineritico, le citate correlazioni negative risultano statisticamente valide solo per il primo gruppo di campioni; nei restanti, la mancanza di validità statistica può essere plausibilmente attribuita alla scarsa quantità dei carbonati.

L'effetto di diluizione esercitato dai carbonati sembrerebbe tuttavia non sussistere se si confrontano le concentrazioni medie di Ba calcolate nei materiali originali ed in quelli trattati con HCl. Teoricamente, nei secondi, l'elemento dovrebbe risultare più abbondante che nei primi e la differenza dovrebbe essere tanto maggiore quanto più elevata è la quantità dei carbonati. Ciò invece non si verifica mai nei materiali analizzati ed anzi, nelle frazioni pelitiche dei campioni appartenenti ai livelli superiori, la concentrazione media di Ba nei materiali originali è significativamente più elevata di quella calcolata nei materiali decarbonatati. Ciò dipende sicuramente dal fatto che l'attacco acido ha asportato una certa quantità di Ba dalle fasi non carbonatiche e, per le frazioni pelitiche dei livelli superiori, l'effetto dell'asportazione supera nettamente quello di diluizione esercitato dai carbonati. Si può calcolare infatti che i materiali pelitici non carbonatici dei livelli superiori e di quelli inferiori hanno perduto, in media, il 47 % ed il 43 % rispettivamente del loro tenore complessivo di Ba ⁽³⁾. Però, mentre nei campioni dei livelli inferiori questa asportazione determina una diminuzione di Ba confrontabile con quella legata, nei materiali originali, alla diluizione esercitata dal 34,58 %

⁽³⁾ La quantità di elemento asportato in conseguenza del trattamento acido può calcolarsi mettendo in relazione i tenori dei carbonati con la differenza tra le concentrazioni di elemento dosate nel campione originale ed in quello attaccato con HCl. Una correlazione negativa indica un effetto di diluizione dell'elemento da parte dei carbonati mentre una correlazione positiva è tipica di elementi che tendono a concentrarsi nelle fasi carbonatiche; in ambedue i casi, il valore della retta di regressione calcolato per *carbonati* = 0 %, indica la quantità media di elemento asportata dalle fasi non carbonatiche.

di carbonati, in quelli dei livelli superiori, dove i carbonati pelitici ammontano solo al 10,85 %, il decremento di Ba per asportazione è circa quattro volte maggiore di quello relativo all'effetto di diluizione. Anche per le frazioni psammitiche i tenori medi di Ba sono più elevati nei materiali originali che non in quelli decarbonatati pur non essendo le differenze significativamente valide dal punto di vista statistico; l'asportazione di Ba conseguente all'attacco acido può essere stimata intorno al 64 % ed al 15 % per i campioni appartenenti rispettivamente ai livelli inferiori e superiori e questi valori risultano, al massimo, maggiori di due volte rispetto all'effetto diluente dei carbonati (42,11 % nei livelli inferiori e 7,62 % in quelli superiori).

Va infine osservato che anche le concentrazioni di Ba nei materiali non carbonatici sono correlate negativamente ai tenori dei carbonati. Il segno (negativo) di queste correlazioni appare influenzato, sia nelle frazioni psammitiche che in quelle pelitiche, dalle opposte variazioni che i carbonati ed il Ba mostrano all'interno di coppie di campioni stratigraficamente susseguenti: passando dal campione più basso a quello immediatamente sovrastante la quantità dei carbonati diminuisce mentre aumenta la concentrazione di Ba. Ciò risulta particolarmente evidente, ad esempio, per le coppie di campioni 4t-3t e 4R-3R che appartengono ai livelli stratigraficamente più bassi e si ripete, anche in quelli più elevati, per la coppia di campioni 1t-3R1.

Zirconio e Rubidio

Le concentrazioni di Zr e Rb nei campioni originali risultano sistematicamente diluite dalla presenza dei carbonati quando si considerino tutti i campioni a disposizione ovvero soltanto quelli appartenenti ai livelli inferiori. Tale situazione è statisticamente valida sia per le frazioni psammitiche che per quelle pelitiche. La mancanza di una validità statistica per l'effetto di diluizione relativamente ai campioni dei livelli superiori è sicuramente imputabile alla scarsa quantità dei carbonati ed alla discreta variabilità delle concentrazioni di Zr e Rb.

Entrambi gli elementi non risultano mai rimossi, in quantità apprezzabili, dal trattamento acido dei campioni.

Stronzio

La nota tendenza dello Sr a concentrarsi nelle fasi carbonatiche dei sedimenti risulta evidente solo per l'insieme di tutti i campioni analizzati e per quello dei campioni appartenenti ai livelli stratigraficamente più bassi. Relativamente a questi ultimi va notato che, sebbene la concentrazione media di Sr nei materiali originali sia significativamente più elevata di quella calcolata nei materiali decarbonatati, non esiste una netta correlazione positiva fra le quantità dei carbonati e le concentrazioni di Sr nei materiali originali, ovvero fra le quantità dei carbonati ed i tenori di Sr perduti in conseguenza della decarbonatazione. Un tipico esempio di questa situazione è fornito dal confronto fra il gruppo di campioni che vanno da 3t a 5R ed il campione 4R (tab. 2 e fig. 1). In quest'ultimo il tenore dei carbo-

nati è nettamente superiore al valore medio calcolato per gli altri campioni (63,47 % contro 39,37 % nelle frazioni psammitiche, e 47,58 % contro 36,46 % in quelle pelitiche) mentre i tenori di Sr risultano sensibilmente più bassi (158 ppm contro 266 ppm nelle frazioni psammitiche, e 199 ppm contro 260 ppm in quelle pelitiche). Un altro esempio del contrasto fra tenori di carbonati e concentrazioni di Sr è parzialmente osservabile, sempre in riferimento al gruppo di campioni da 3t a 5R, anche per la frazione psammitica del campione 4t in cui, ad un tenore di carbonati estremamente elevato (78,15 %) è associata una concentrazione di Sr non proporzionalmente abbondante (289 ppm). Una plausibile spiegazione di questo effetto può risiedere nel fatto che la distribuzione dello Sr nei campioni originali (sia psammitici che pelitici) dei livelli inferiori è influenzata più fortemente dalla natura dei carbonati che non dalla loro variazione quantitativa. È noto infatti che i carbonati di tipo organogeno possono inglobare quantità di Sr sensibilmente più elevate di quelle generalmente contenute nei carbonati di precipitazione chimica o nei clasti derivanti da rocce carbonatiche molto diagenizzate.

I risultati conseguiti e le considerazioni su di essi svolte permettono di stabilire che:

- i carbonati dei livelli compresi fra 3t e 5R sono prevalentemente di origine organogena; tale affermazione consegue anche da osservazioni microscopiche condotte sui materiali psammitici;
- relativamente agli stessi campioni, la natura dei carbonati psammitici e pelitici non sembra sostanzialmente diversa se si tiene conto delle quantità di Sr apportate al sedimento dalle fasi carbonatiche. Infatti dal calcolo si ricava un valore medio di 214 ppm Sr portate dal 39,37 % di carbonati psammitici e di 203 ppm Sr portate dal 36,46 % di carbonati pelitici ⁽⁴⁾;
- i campioni dei livelli 4t e 4R contengono una sensibile componente di carbonati diversi da quelli organogeni; la loro origine è prevalentemente di precipitazione chimica, almeno come appare dalle osservazioni condotte al microscopio sui granuli psammitici;
- nelle frazioni psammitiche dei livelli 4t e 4R la sensibile quantità di carbonati di precipitazione chimica si accompagna ad un incremento del tenore complessivo dei carbonati (tab. 2 e fig. 1). Ciò si verifica, anche nei livelli superiori, per i carbonati pelitici del campione 1t; questi ammontano infatti al 29,14 % e la loro natura prevalentemente chimica può dedursi calcolando che la quantità di Sr che essi apportano alla frazione pelitica complessiva è di sole 25 ppm,

⁽⁴⁾ Nella differenza calcolata fra i tenori medi di Sr relativi ai campioni originali ed a quelli trattati con HCl, una certa aliquota di elemento può derivare dall'asportazione avvenuta a discapito dei materiali non carbonatici. Tuttavia, la retta di regressione ottenuta mettendo in relazione il tenore dei carbonati con la quantità di Sr asportato (escludendo dal calcolo i campioni del livello cineritico) indica che i materiali psammitici e pelitici hanno perduto, in media, 3 ppm e 7 ppm di Sr rispettivamente. L'esiguità di questi valori non appare pertanto in grado di far variare apprezzabilmente le concentrazioni di Sr calcolabili per il 100 % dei carbonati psammitici (~ 544 ppm) e di quelli pelitici (~ 557 ppm).

nettamente inferiore a quella portata, ad esempio, dai carbonati pelitici del livello 5R (188 ppm di Sr relative al 27,28 % di carbonati) per i quali si era ammessa un'origine prevalentemente organogena.

Zinco

Le concentrazioni di Zn nei materiali originali mostrano di essere diluite dai tenori di carbonati solo nelle frazioni pelitiche. Neanche in queste si osserva però una differenza significativa fra i tenori medi di Zn calcolati per i materiali originali e per quelli trattati con HCl. Come già discusso a proposito del Ba, tale situazione dipende sicuramente dal fatto che l'effetto di diluizione esercitato dai carbonati (valore medio pari a 20,54 %) è parzialmente compensato dalla perdita di Zn da parte delle fasi pelitiche non carbonatiche (asportazione corrispondente a circa 23 % del tenore originale di Zn).

Per quanto riguarda le frazioni psammitiche può calcolarsi che il trattamento acido ha determinato, in media, un'estrazione del 13 % dello Zn contenuto nei materiali non carbonatici. Questo valore è relativamente piccolo rispetto all'eventuale effetto di diluizione esercitato, per i campioni dei livelli inferiori, dal 42,11 % di carbonati, ma la forte variabilità dei tenori di Zn abbassa, anche in questo caso, la significatività della differenza fra le concentrazioni medie nei campioni originali ed in quelli trattati con HCl.

Si osservi infine che, sempre facendo riferimento ai materiali psammitici dei livelli inferiori, i campioni contenenti maggiori quantità di carbonati hanno contemporaneamente delle fasi non carbonatiche più ricche di Zn (correlazione positiva fra tenori di carbonati e concentrazioni di Zn nei materiali decarbonatati). Ricordando, d'altra parte, che l'incremento del tenore dei carbonati è associato essenzialmente all'aumento della componente di precipitazione chimica, l'osservazione precedente sembra legata ad un effetto che abbia determinato, nello stesso tempo, la precipitazione dei carbonati e l'arricchimento di Zn nei materiali psammitici.

Nichel

Il Ni mostra di essere diluito dalla presenza dei carbonati solo nei campioni dei livelli sottostanti a quello cineritico. Ciò risulta valido sia per le frazioni psammitiche che per quelle pelitiche ma in nessuno dei due casi le concentrazioni medie di Ni, calcolate per i materiali originali e per quelli decarbonatati, appaiono significativamente diverse. Ciò indica che l'effetto di diluizione esercitato dai carbonati viene compensato dall'asportazione di Ni conseguente al trattamento acido dei campioni. Il calcolo della retta di regressione fra quantità di Ni asportato e tenori di carbonati mette in evidenza che, per l'insieme di tutti i campioni analizzati, le fasi non carbonatiche psammitiche hanno perduto in media il 24 % di Ni e quelle pelitiche il 16 %. Il medesimo calcolo, effettuato per i soli campioni dei livelli inferiori, fornisce dei valori relativamente più elevati (37 % di Ni perduto dai materiali psammitici e 26 % da quelli pelitici) in accordo con il citato effetto di compensazione tra diluizione dei carbonati e asportazione di Ni dalle fasi non carbonatiche.

Un'ultima osservazione è relativa al fatto che il Ni, a differenza di quanto riscontrato per Ba e Zn, risulta estratto in misura maggiore dai materiali psammitici che non da quelli pelitici.

Distribuzione degli elementi in tracce nei materiali decarbonatati

Le concentrazioni degli elementi in tracce cui si fa riferimento in questo paragrafo sono sempre relative ai dosaggi eseguiti direttamente sui materiali trattati con HCl. Le correlazioni e le considerazioni che ne scaturiscono non sono tuttavia sostanzialmente diverse da quelle che possono ricavarsi (almeno per gli elementi scarsamente concentrati nei carbonati), partendo dai dosaggi eseguiti sui materiali originali ed escludendo le fasi carbonatiche. Ciò risulta ovvio per Rb e Zr che non sono stati assolutamente rimossi dal trattamento acido, ma è vero anche per Ba, Zn e Ni i quali, a parte la diminuzione di concentrazione, hanno mantenuto pressochè inalterata la loro distribuzione; infatti, anche per questi ultimi tre elementi, i valori di concentrazione ricavati nei due modi menzionati risultano sempre correlati positivamente fra loro ad un livello di probabilità $\geq 90\%$.

Bario

Le concentrazioni medie di Ba calcolate per i campioni appartenenti ai livelli sottostanti e soprastanti quello cineritico non risultano mai significativamente diverse fra loro. Però nei campioni cineritici ed in quelli dei livelli superiori si osserva che le frazioni psammitiche sono mediamente più ricche di Ba rispetto a quelle pelitiche.

La correlazione Ba-K₂O, assente nei materiali pelitici e addirittura di segno negativo in quelli psammitici (tab. 4), suggerisce che la distribuzione del Ba non è assolutamente condizionata dai minerali in cui esso dovrebbe essere presente come sostituito isomorfogeno del K. La stringente correlazione positiva Ba-MnO (statisticamente valida sia per le frazioni psammitiche che per quelle pelitiche) indicherebbe invece gli idrossidi di manganese quali composti maggiormente responsabili, per fenomeni di adsorbimento ⁽⁵⁾, della distribuzione del Ba nei sedimenti in esame. Inoltre, nelle frazioni pelitiche, la correlazione positiva Ba-Fe₂O₃ oltre quella tra ferro e manganese (i quali tendono notoriamente a precipitare nelle medesime condizioni chimiche) sembra suggerire che l'adsorbimento di Ba da parte degli idrossidi di Mn e di Fe sia legato alla loro diretta precipitazione chimica nel bacino di sedimentazione. Nelle frazioni psammitiche invece, la mancanza di analoghe situazioni statisticamente valide indica che il Ba è strettamente legato solo alle fasi mangesifere e che quindi gli idrossidi di Fe avrebbero avuto una origine parzialmente diversa da quelle. D'altra parte, la netta correlazione positiva

⁽⁵⁾ Secondo H. PUCHELT (in *Handbook of Geochemistry*, sez. 56-H-II-b) il composto MnO(OH) può adsorbire tenori di Ba pari a circa il 20 % della sua concentrazione di Mn e, inoltre, può prelevare fino all'85 % del Ba presente in una soluzione satura di BaSO₄.

TABELLA 4
Campioni decarbonatati

FRAZIONI PSAMMITICHE							FRAZIONI PELITICHE						
	Ni	Zn	Rb	Sr	Zr	Ba		Ni	Zn	Rb	Sr	Zr	Ba
SiO ₂	-.86*	-.86*	-.32	.65*	-.16	.13	SiO ₂	-.72*	.53	-.94*	-.26	-.75*	-.36
TiO ₂	.06	-.01	-.19	.14	.07	-.13	TiO ₂	.32	-.20	-.45	-.22	-.74*	-.28
Al ₂ O ₃	.80*	.85*	.13	-.71*	.04	-.60	Al ₂ O ₃	.59	-.26	.81*	.25	.86*	.26
Fe ₂ O ₃	.78*	.78*	.24	-.50	.23	-.58	Fe ₂ O ₃	.52	-.66*	.90*	.31	.61	.57
MnO	.21	.07	.59	-.30	.12	.77*	MnO	.35	-.60	.42	.26	.03	.62*
MgO	.78*	.85*	.22	-.69*	.05	-.54	MgO	-.34	-.32	-.31	-.27	-.52	-.06
CaO	.46	.37	.47	-.51	.01	.30	CaO	-.38	-.12	-.75*	.18	-.77*	-.03
Na ₂ O	.46	.33	.74*	-.44	.31	.50	Na ₂ O	-.62*	.37	-.69*	.16	-.31	-.09
K ₂ O	.78*	.86*	.05	-.75*	-.14	-.64*	K ₂ O	-.27	.12	-.64*	.29	-.74*	.25
P ₂ O ₅	-.04	-.06	.03	-.21	-.19	.21	P ₂ O ₅	.22	.47	.31	-.20	.39	-.22
H ₂ O	.13	.01	.57	.48	.85*	.22	H ₂ O	.80*	-.41	.85*	-.16	.64*	.03
Ba	-.31	-.65*	-.20	.24	-.20		Ba	.27	-.23	-.04	.78*	-.20	
Zr	-.19	.33	.95*	.57*			Zr	-.30	-.13	.87*	-.06		
Sr	-.54*	-.34	.38				Sr	-.01	-.18	.11			
Rb	-.11	.39					Rb	-.17	-.18				
Zn	.70*						Zn	-.22					

Coefficienti di correlazione lineare per l'insieme di tutti i campioni. L'asterisco indica le correlazioni significative ad un livello di probabilità $\geq 95\%$.

TABELLA 5
Campioni decarbonatati

FRAZIONI PSAMMITICHE							FRAZIONI PELITICHE						
	Ba	Zr	Sr	Rb	Zn	Ni		Ba	Zr	Sr	Rb	Zn	Ni
Ba		-.67*	.02	-.75*	-.72*	.31	Ba		-.57	.86*	-.38	-.24	.35
Zr	.42		.51	.97*	.94*	.23	Zr	.76*		-.37	.70*	.34	-.64*
Sr	-.02	.31		.37	.35	.31	Sr	-.23	-.18		-.05	-.17	-.04
Rb	.83*	.39	-.19		.91*	.14	Rb	.85*	.62	-.49		.21	-.41
Zn	-.59	-.18	-.06	-.28		.29	Zn	-.14	-.26	.07	-.04		-.41
Ni	-.43	-.69*	-.48	-.09	.65*		Ni	-.39	-.51	.00	-.27	.43	
livelli inferiori							livelli inferiori						
livelli superiori+ livello cineritico							livelli superiori+ livello cineritico						

Coefficienti di correlazione lineare calcolati separatamente per i campioni appartenenti ai livelli inferiori ed ai livelli superiori più quello cineritico. L'asterisco indica le correlazioni significative ad un livello di probabilità $\geq 95\%$.

fra i tenori di Ba dosati rispettivamente nei materiali psammitici e pelitici indicherebbe che l'ingresso di questo elemento in ambedue le frazioni granulometriche è regolato, in pratica, dallo stesso fattore. Cioè, anche il Mn presente nei materiali psammitici dovrebbe essere di prevalente precipitazione chimica in accordo con i risultati microscopici e diffrattometrici (F. BALENZANO, 1969) i quali hanno messo in evidenza sia «spalmature» di Mn su altri minerali a dimensioni psammitiche,

sia la presenza di minerali, simili a quelli presenti nelle « argille di Rutigliano », inglobati all'interno dei noduli manganesiferi rinvenuti nei livelli 4R e 3R (L. DELL'ANNA, 1969). A conferma del fatto che la distribuzione del Ba è legata alla diretta precipitazione chimica del Mn nel bacino di sedimentazione va detto infine che, per entrambi gli elementi, i tenori più abbondanti si trovano generalmente nei livelli immediatamente sovrastanti quelli per i quali si era potuto individuare la presenza di una sensibile componente dei carbonati di precipitazione chimica, come ad esempio nelle coppie di livelli 4t-3t, 4R-3R, 1t-3R1 (fig. 1 e tabb. 2 e 3). Può quindi dedursi che l'abbondante precipitazione dei carbonati abbia determinato una maggiore alcalinità delle acque responsabile della successiva precipitazione del Mn convogliato al bacino di sedimentazione e del conseguente arricchimento di Ba nel sedimento. L'effetto più evidente di questo fenomeno si riscontra in corrispondenza della deposizione dei livelli 4R e 3R che contengono rispettivamente le maggiori quantità di carbonati di precipitazione chimica e di idrossidi di Mn; se a questa osservazione si associa l'improvviso decremento dei carbonati organogeni nel livello 4R e la drastica diminuzione dei carbonati complessivi in quello soprastante (3R) si deve pensare che proprio in concomitanza della loro deposizione si siano verificate forti variazioni paleoambientali nel bacino di sedimentazione.

Zirconio

I risultati analitici riportati nella tab. 3 e nella fig. 1 indicano che lo Zr è fortemente concentrato nei campioni appartenenti al livello cineritico; quindi, i più elevati tenori di elemento dosati nei livelli superiori rispetto a quelli dosati nei livelli inferiori sono sicuramente riconducibili alla presenza, nei primi, di una certa quantità di prodotti vulcanici. Inoltre, nei due gruppi di campioni, lo Zr risulta significativamente più concentrato nelle frazioni pelitiche che non in quelle psammitiche.

Relativamente ai campioni appartenenti al livello cineritico ed a quelli ad esso sovrastanti possono farsi le seguenti osservazioni (fig. 2 e tab. 3):

- il tenore di Zr, a partire dal livello cineritico, tende a diminuire sensibilmente man mano che si passa verso i termini stratigraficamente più elevati; ciò sembra suggerire, in accordo con le osservazioni condotte al microscopio, una progressiva diminuzione dei prodotti piroclastici che partecipano alla sedimentazione;
- nello stesso senso lo Zr tende a concentrarsi in misura sempre maggiore nelle frazioni pelitiche rispetto a quelle psammitiche; ciò indicherebbe un effetto di crescente rimaneggiamento dei materiali vulcanici trasportati al bacino di sedimentazione in periodi via via più recenti. Questo processo di progressiva alterazione avrebbe determinato, nelle frazioni psammitiche rispetto a quelle pelitiche, un più rapido decremento della componente vulcanica che partecipa alla sedimentazione. Non si può escludere, d'altra parte, che l'effetto citato sia stato relativamente esaltato anche dalla perdita progressiva di Zr da parte dei materiali vulcanici con granulometria psammitica a favore delle frazioni pelitiche.

È possibile cioè che lo Zr, almeno nei prodotti cineritici, sia presente essenzialmente come fase propria (zircone) contenuta originariamente in quantità pressochè simili nelle frazioni psammitiche ed in quelle pelitiche; la successiva disaggregazione dei frammenti più grossolani avrebbe messo in libertà lo zircone che, per le sue dimensioni, si sarebbe concentrato nelle frazioni pelitiche in quantità via via relativamente più abbondanti;

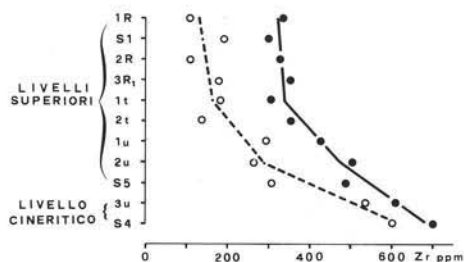


Fig. 2. — Concentrazioni di Zr nel livello cineritico ed in quelli ad esso sovrastanti. Cerchio vuoto e linea tratteggiata: frazioni psammitiche; cerchio pieno e linea intera: frazioni pelitiche. Le linee sono state tracciate congiungendo i valori medi calcolati per gruppi di 3 campioni stratigraficamente successivi (per i livelli superiori) e di 2 campioni (per il livello cineritico).

(per effetto del progressivo incremento della componente vulcanica apportata al bacino di sedimentazione) e non così netto come mostrano invece i dati di tab. 3 e di fig. 1).

Stronzio

Nei campioni dei livelli inferiori le concentrazioni medie di Sr calcolate per i materiali psammitici (85 ppm) e pelitici (88 ppm) risultano completamente simili tra loro. Passando al livello cineritico ed a quelli ad esso sovrastanti, i tenori medi di Sr nelle frazioni pelitiche restano ancora dello stesso ordine di grandezza (86 e 98 ppm rispettivamente); aumentano invece significativamente nelle frazioni psammitiche (valori medi pari a 171 ppm nel livello cineritico e 144 ppm in quelli stratigraficamente più elevati). Non risulta chiaro tuttavia se questo arricchimento di Sr dipenda o meno dall'apporto dei materiali vulcanici tanto più che, passando dal livello cineritico ai due livelli immediatamente sovrastanti (S5 e 2u), la concentrazione di Sr nelle frazioni psammitiche aumenta ulteriormente (da 171 a 210 ppm) pur diminuendo la componente piroclastica. D'altra parte, se l'apporto di Sr fosse fortemente condizionato dai prodotti vulcanici, le sue concentrazioni nei materiali psammitici e pelitici del livello cineritico non dovrebbero differire sostanzialmente tra loro in accordo con quanto osservato a proposito dello Zr.

Neanche le variazioni della composizione mineralogica delle frazioni psammitiche riescono a giustificare la distribuzione dello Sr, infatti i minerali che possono

— i campioni appartenenti al livello a pomici mostrano, nei materiali psammitici e pelitici, concentrazioni di Zr molto simili tra loro; ciò può essere interpretato, per quanto detto nel punto precedente, nel senso che questi materiali vulcanici, a differenza di quelli presenti nei livelli superiori, si siano depositi per caduta diretta nel bacino di sedimentazione. A favore di questa ipotesi sta anche il fatto che, se i materiali pomicei fossero derivati dalla rielaborazione di depositi preesistenti, l'incremento di Zr, passando dai livelli inferiori a quello cineritico, sarebbe stato probabilmente graduale

contenere o adsorbire sensibili quantità di questo elemento (ad esempio ortoclasio, plagioclasio, minerali argillosi) risultano complessivamente più abbondanti nelle frazioni sabbiose dei livelli inferiori dove i tenori di Sr sono più scarsi.

Rubidio

Considerando l'insieme di tutti i campioni a disposizione si osserva che la distribuzione del Rb è molto simile a quella dello Zr (tab. 3 e fig. 1). I due elementi non sono geochimicamente coerenti tra loro e sicuramente le correlazioni positive Rb-Zr (tab. 4) sono fortemente influenzate dal fatto che entrambi risultano abbondantemente concentrati nei materiali vulcanici. Infatti le correlazioni citate si mantengono estremamente valide anche per il sottoinsieme dei campioni appartenenti al livello cineritico ed ai livelli superiori (tab. 5).

Come per lo Zr, le concentrazioni di Rb nelle frazioni psammitiche e pelitiche del livello cineritico risultano alquanto simili tra loro e inoltre, passando verso i termini stratigraficamente più elevati, l'elemento tende a concentrarsi in quantità progressivamente crescente nelle frazioni sottili rispetto a quelle grossolane. Anche in questo caso l'effetto descritto dovrebbe essere imputabile ad una più marcata diminuzione, nelle frazioni psammitiche rispetto alle pelitiche, della componente piroclastica che partecipa alla sedimentazione; ma non è escluso che anche per il Rb possa parlarsi di un crescente trasferimento dell'elemento dalle frazioni sabbiose a quelle argillose. Date le caratteristiche geochimiche del Rb è più logico però far riferimento, in questo caso, a fenomeni chimici di dilavamento e di adsorbimento o scambio ionico piuttosto che del trasferimento di una fase resistente all'alterazione come previsto per lo zircone. Tuttavia la resistenza del Rb al trattamento acido non permette di interpretare il suo arricchimento nelle frazioni pelitiche come un fenomeno di adsorbimento controllato da forze elettrostatiche (carica negativa della superficie dei minerali argillosi e carica positiva dello ione Rb^+); non resta pertanto che ammettere il suo ingresso nella struttura dei minerali che possono contenerlo come sostituito isomorfogeno del potassio. Ed allora è possibile interpretare la sua maggiore concentrazione nelle frazioni pelitiche dei livelli superiori rispetto a quelle dei livelli inferiori, sebbene non esista complessivamente una differenza fra le quantità delle fasi potassiche in essi presenti, nel senso che l'alterazione chimica dei prodotti cineritici, relativamente ricchi di Rb, può aver creato un'elevata disponibilità di questo elemento nell'ambiente in cui si sono formati i minerali argillosi dei livelli più recenti permettendo all'illite di inglobarne una maggiore quantità.

Infine, il confronto fra la distribuzione del Rb e quella del Ba mette in evidenza che, nei livelli stratigraficamente più elevati, non esistono correlazioni positive fra i due elementi (tab. 5) nonostante la loro buona coerenza geochimica; ciò probabilmente a causa della deposizione del livello cineritico i cui materiali risultano ricchi di Rb e poveri di Ba. Nei livelli inferiori le correlazioni positive Ba-Rb risultano invece statisticamente valide, ma non sembra che esse siano legate ad un parallelo ingresso dei due elementi nelle medesime fasi mineralogiche.

Infatti, la possibilità che la distribuzione del Rb sia condizionata dalla presenza delle fasi mangesifere, come osservato per il Ba, non risulta molto probabile dal punto di vista statistico. Una conferma al riguardo deriva anche dal comportamento del campione 3R in cui l'attacco acido ha prodotto un leggero arricchimento passivo di Rb ed una notevole asportazione di Ba, probabilmente a causa della parziale dissoluzione degli idrossidi di Mn. Le correlazioni positive Ba-Rb potrebbero allora derivare da un concomitante arricchimento di idrossidi di Mn, apportatori di Ba, e di minerali argillosi di tipo illitici, apportatori di Rb. Questa ipotesi trova solo parziale conferma nella frazione pelitica del livello 3R in cui aumentano contemporaneamente MnO e Ba, minerali argillosi e Rb. Per il resto, la stima semiquantitativa della composizione mineralogica di questi materiali non permette un'indagine più dettagliata. Va comunque notato che, in ogni caso, la formazione di illite e la precipitazione di Mn (e quindi l'incremento di Rb e di Ba nel sedimento) sono entrambe favorite dallo spostamento delle condizioni ambientali verso caratteri più alcalini.

Zinco

La distribuzione dello Zn nelle frazioni psammitiche dipende fortemente dalla composizione mineralogica; infatti esso risulta significativamente più concentrato nei livelli inferiori dove, in particolare, sono più abbondanti gli ossidi e idrossidi ferrici che possono contenerlo come sostituito isomorfo del Fe.

Fra le diverse correlazioni riportate nelle tabb. 4 e 5 risultano particolarmente interessanti quelle negative tra Zn e Ba. Esse sembrano suggerire che la presenza di ossidi e idrossidi ferrici (inglobanti Zn) possa essere attribuita, nelle frazioni psammitiche, ad un effetto parzialmente diverso da quello che avrebbe indotto l'accumulo degli idrossidi di Mn (inglobanti Ba). Questa possibilità, cui già precedentemente accennato, risulta d'altra parte in accordo con il valore estremamente basso del coefficiente di correlazione lineare tra MnO ed Fe_2O_3 ($r = -0,14$). Esistono anche altre osservazioni, relative specialmente ai livelli inferiori, a favore dell'ipotesi che considera le variazioni quantitative degli idrossidi di Fe e Mn (e quindi di Zn e Ba) collegate a fattori diversi che comunque potrebbero essere, al limite, conseguenti ad una causa comune. Infatti l'arricchimento di Zn nei materiali psammitici si manifesta nei livelli in cui è più abbondante la precipitazione chimica dei carbonati, mentre l'accumulo più cospicuo di Ba si verifica nei livelli ad essi immediatamente successivi. Ciò potrebbe spiegarsi, ad esempio, supponendo che le variazioni quantitative degli idrossidi di Fe (forse prevalentemente detritici) siano direttamente collegate a cambiamenti delle caratteristiche fisiche del bacino di sedimentazione mentre quelle degli idrossidi di Mn ad un effetto di precipitazione chimica indotto dalla maggiore alcalinità delle acque conseguente alla precipitazione dei carbonati.

Nelle frazioni pelitiche il comportamento dello Zn appare sostanzialmente diverso da quello osservato nei materiali psammitici. Infatti l'unica correlazione significativa è quella, di segno negativo, fra Zn ed Fe_2O_3 (tab. 4); essa sembra

suggerire che nei materiali più sottili la distribuzione dello Zn è regolata non tanto dal suo ingresso nelle posizioni del Fe quanto piuttosto da fenomeni di adsorbimento da parte dei minerali argillosi. Questa idea è anche in accordo con il fatto che, passando dai livelli più bassi a quelli più elevati, il tenore medio di Zn diminuisce (da 71 a 54 ppm) parallelamente al decremento della quantità dei minerali argillosi.

Nichel

La distribuzione del Ni nelle frazioni psammitiche risulta completamente simile a quella dello Zn. Ciò appare particolarmente evidente (tab. 4) dalla correlazione positiva Zn-Ni e dalla analogia delle correlazioni che Zn e Ni mostrano rispetto agli ossidi degli elementi maggiori. Questa identità di comportamento tra Zn e Ni non risulta invece evidente nelle frazioni pelitiche e ciò dipende probabilmente dal diverso ciclo geochimico che i due elementi seguono durante l'alterazione dei sedimenti in ambiente subaereo. Infatti lo Zn, una volta mandato in soluzione, viene subito adsorbito dai minerali argillosi mentre il Ni, molto stabile in soluzione acquosa, tende ad essere asportato dall'area in cui si è prodotto il dilavamento. Una conferma al riguardo deriva anche dal fatto che il trattamento acido dei campioni ha asportato più Ni dalle frazioni psammitiche che non da quelle pelitiche, a differenza di quanto riscontrato per lo Zn. Ciò significa che dalle frazioni psammitiche i due elementi sono stati asportati in conseguenza della pur limitata dissoluzione degli ossidi e idrossidi di Fe che li contenevano come sostituenti isomorfogeni di Fe e Mg; dalle frazioni pelitiche invece lo Zn, diversamente dal Ni, sarebbe stato asportato anche dai minerali argillosi che lo avevano adsorbito.

Conclusioni

I risultati conseguiti hanno permesso di evidenziare alcuni aspetti caratteristici del comportamento geochimico di Ba, Zr, Sr, Rb, Zn e Ni e, in relazione ai caratteri di distribuzione dei medesimi, dell'ambiente sedimentario in cui le « argille di Rutigliano » si sono formate. Le osservazioni e le considerazioni al riguardo si possono così sintetizzare:

- la distribuzione del Ba risulta chiaramente condizionata dalle variazioni quantitative degli idrossidi di Mn i quali sembrano essersi formati prevalentemente per diretta precipitazione chimica nel bacino di sedimentazione. Quindi un aumento di Ba nel sedimento indica uno spostamento del chimismo delle acque verso caratteri più alcalini;
- Zr e Rb appaiono tipicamente concentrati nei prodotti vulcanici che, in un certo momento dell'evoluzione del bacino di sedimentazione e di quello di apporto, si sono aggiunti ai sedimenti preesistenti. L'identità delle concentrazioni che ciascuno dei due elementi mostra nelle frazioni psammitiche e pelitiche del livello cineritico suggerisce che esso si è formato per caduta diretta

delle pomici nel bacino di sedimentazione. La distribuzione di Zr e Rb nei livelli superiori mette in evidenza che anche in questi sono presenti, in quantità decrescenti verso i termini più elevati, materiali vulcanici che però deriverebbero dalla rielaborazione dei depositi formati nell'area circostante al bacino di sedimentazione. Sembra inoltre che le maggiori concentrazioni di Rb nelle frazioni pelitiche dei livelli superiori, rispetto a quelle dei livelli inferiori, siano riconducibili ad una più elevata quantità di elemento inglobato dall'illite nelle posizioni reticolari del K; la maggiore disponibilità di Rb sarebbe derivata dalla alterazione dei prodotti vulcanici;

- lo Sr risulta più o meno abbondantemente concentrato nelle fasi carbonatiche all'interno delle quali può discriminare il prevalere dei carbonati di origine organogena (elevati tenori di Sr) o dei carbonati di precipitazione chimica (bassi tenori di Sr). Nei livelli in cui è più rappresentata la componente organogena, i tenori di Sr evidenziano una buona omogeneità della natura dei carbonati psammitici e pelitici;
- la distribuzione di Zn e Ni risulta strettamente legata, solo nelle frazioni psammitiche, alla presenza di ossidi e idrossidi di Fe che, a differenza degli idrossidi di Mn, sembrano di prevalente apporto detritico. Nelle frazioni pelitiche il comportamento dello Zn, ma non quello del Ni, appare dominato dall'effetto di adsorbimento da parte dei minerali argillosi.

Sulla base delle osservazioni e considerazioni esposte è possibile ricavare inoltre, procedendo dal basso verso l'alto della serie campionata, i seguenti momenti di sedimentazione delle « argille di Rutigliano » (fig. 1).

La deposizione del livello 4t è caratterizzata da una sensibile precipitazione dei carbonati che determina uno spostamento delle condizioni chimiche del bacino di sedimentazione verso caratteri relativamente alcalini; ne consegue, nel livello immediatamente sovrastante (3t), una cospicua precipitazione di idrossidi di Mn che inglobano abbondanti tenori di Ba.

Successivamente, durante la deposizione dei livelli da S3 a 5R, l'ambiente appare interessato da una fiorente attività organica che rifornisce il sedimento di abbondanti gusci carbonatici.

Questa attività organica sembra diminuire drasticamente e improvvisamente in corrispondenza del livello 4R i cui carbonati, essenzialmente di precipitazione chimica, risultano per altro molto abbondanti. Come nella situazione precedentemente descritta, ed anzi con un effetto che qui appare abbastanza più sensibile, la precipitazione dei carbonati determina una maggiore alcalinità delle acque e conseguentemente, nel livello successivo (3R), la precipitazione del Mn che si manifesta anche con formazione di noduli. Contemporaneamente si riduce alquanto il tenore dei carbonati.

La sedimentazione successiva è interessata dall'arrivo dei materiali vulcanici che si depositano per caduta diretta nell'area campionata (livelli S4 e 3u) e che continuano poi ad affluirvi, per apporto extrabacinale, misti a materiali di diversa

natura, durante la sedimentazione dei livelli stratigraficamente più elevati (da S5 a 1R).

In un momento intermedio di quest'ultima fase di sedimentazione si riscontra ancora una volta la situazione caratterizzata dalla precipitazione dei carbonati (livello 2t) e dal successivo aumento di Ba associato alla precipitazione di Mn (livello 3R1).

L'aspetto più evidente dell'evoluzione descritta è dato dalla periodicità di cospicue precipitazioni di carbonati, probabilmente imputabili ad un ritmico cambiamento delle caratteristiche fisiche e chimiche del bacino di sedimentazione. Questo cambiamento potrebbe essere associato, specialmente in corrispondenza della deposizione del livello 4R, ad un sensibile abbassamento del livello delle acque, il che permetterebbe di spiegare sia l'improvviso decremento dell'attività organica sia l'aumento del rapporto tra materiali psammitici e pelitici nei livelli depositatisi

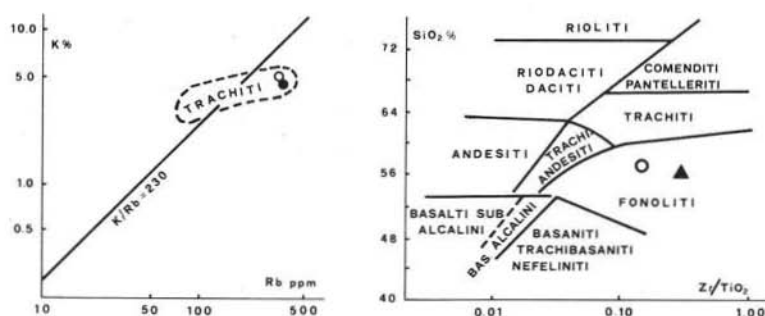


Fig. 3. — Rappresentazione del campione 3u (appartenente al livello cineritico) nei diagrammi K-Rb e $\text{SiO}_2\text{-Zr/TiO}_2$. Cerchio vuoto: frazione pelitica; cerchio pieno: frazione psammitica; triangolo pieno: campione globale. Le delimitazioni dei campi sono tratte da K. S. HEIER e J. A. S. ADAMS (1964) per il diagramma K-Rb, e da J. A. WINCHESTER e P. A. FLOYD (1977) per il diagramma $\text{SiO}_2\text{-Zr/TiO}_2$.

successivamente. Anzi, la totale mancanza di carbonati nel campione S4 potrebbe addirittura far pensare alla completa emersione dell'area in esame, ma i dati a disposizione non permettono di ritenere questa idea più di una semplice supposizione.

Resta comunque definito che la deposizione dei materiali cineritici, sia essa avvenuta in ambiente acquoso o subaereo, rappresenta un evento completamente indipendente dalla netta variazione ambientale ora descritta. La quasi concomitanza fra i due fenomeni sembra pertanto un fatto casuale e la ricerca di una comune causa genitrice prescinde dagli intenti e dalle possibilità di questo lavoro. Risulta tuttavia interessante definire, in base ai grafici di fig. 3, che i campioni appartenenti al livello cineritico di Rutigliano hanno una composizione trachitica e/o fonolitica. Questa indicazione relativa agli elementi in tracce Rb e Zr, in accordo con quella ricavata da L. DELL'ANNA (1969) a partire dall'analisi degli elementi maggiori, sembra convalidare ulteriormente l'ipotesi di una provenienza diretta di questi prodotti vulcanici dalle iniziali fasi esplosive del Mt. Vulture. A tale pro-

posito, se questi materiali cineritici possono identificarsi con quelli di analoga composizione, appartenenti al Mt. Vulture, datati da M. CORTINI (1975), sembra possibile far risalire la deposizione dei livelli stratigraficamente più bassi ad un'età maggiore di circa 0,8 milioni di anni. Inoltre, se così fosse, un'età non molto diversa da questa potrebbe attribuirsi alla sedimentazione dei livelli 3R e 4R (fig. 1) che sembra caratterizzata, per quanto già evidenziato, da una sensibile variazione delle caratteristiche fisiche e chimiche del bacino di sedimentazione. Considerando che a questa età l'Europa è stata interessata dalle prime fasi glaciali (GÜNZ?) appare attraente l'ipotesi di collegare ad esse sia l'osservata diminuzione dell'attività organica nel bacino di sedimentazione e sia l'ipotizzato abbassamento del livello delle acque. È comunque evidente che questi tentativi di correlazione costituiscono solo delle ipotesi di lavoro che necessitano di indagini più specifiche.

Va infine fatto rilevare che tutte le osservazioni e le considerazioni esposte sono da ritenersi espressamente valide solo per l'area campionata che potrebbe rappresentare, al limite, l'aspetto particolare di una situazione più generale. Ciò naturalmente non esclude che esse possano applicarsi ad un contesto geochimico simile a quello esaminato ma di proporzioni più vaste, evidenziando così il fattivo contributo che lo studio del comportamento e della distribuzione di alcuni elementi in tracce può fornire, specialmente se associato ad una più vasta ed approfondita campionatura, all'interpretazione di fenomeni collegati a variazioni delle condizioni paleoambientali.

Ringraziamenti. — L'Autore ringrazia il Prof. L. DELL'ANNA per gli utili suggerimenti e la lettura critica del manoscritto.

BIBLIOGRAFIA

- AZZAROLI A., VALDUGA A. (1967) - *Note illustrative della Carta d'Italia. Foglio 177 e Foglio 178 Bari e Mola di Bari.* Serv. Geol., Roma.
- BALENZANO F. (1969) - *Ricerche mineralogiche sui noduli manganesiferi rinvenuti nelle « argille di Rutigliano ».* Tesi di laurea, S.G., Università di Bari.
- CORTINI M. (1975) - *Età K-Ar del Monte Vulture (Lucania).* Riv. It. Geof., II, 45-46.
- DELL'ANNA L. (1969) - *Ricerche mineralogiche e chimiche sulle « argille di Rutigliano ».* Per. Min., 38, 515-577.
- FLANAGAN F.J. (1973) - *1972 values for international geochemical reference samples.* Geoch. et Cosmoch. Acta, 37, 1189-1200.
- Handbook of Geochemistry* (1972) - Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- HEIER K.S., ADAMS J.A.S. (1964) - *The geochemistry of the alkali metals.* Phys. Chem. Earth, 5, 253-381.
- MORESI M. (1973) - *Correzioni degli effetti di matrice tramite i raggi X diffusi: alcune applicazioni al dosaggio di elementi in tracce entro materiali silicatici.* Per. Min., 42, 495-533.
- WINCHESTER J.A., FLOYD P.A. (1977) - *Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements.* Chem. Geol., 20, 325-343.