

NARA CORADOSSI*, EGIZIO CORAZZA**,
ROBERTO FRANCHI*, SERGIO VANNUCCI*

GEOCHIMICA DEI SEDIMENTI PELITICI MESSINIANI DELLA SICILIA: RELAZIONI FRA CONTENUTO DI BORO E MINERALI ARGILLOSI

RIASSUNTO. — È stata determinata la composizione mineralogica, sia principale che della frazione argillosa, di 56 campioni prelevati in quattro sezioni stratigrafiche dei bacini di Ciminna e di Eraclea Minoa (Sicilia occidentale) allo scopo di individuare le possibili correlazioni tra questa e le concentrazioni di boro. Dei campioni presi in considerazione, 28 (sezione di Monterotondo e di Villa Franca - bacino di Ciminna) sono da riferirsi a sabbie finissime e ad argilliti pre-evaporitiche; i rimanenti 28 (sezione di Balzo della Chiusa - bacino di Ciminna e sezione di Eraclea Minoa) rispettivamente ad argilliti e a marne intra-evaporitiche.

Sotto il profilo dei minerali argillosi le quattro sezioni sono caratterizzate dalle seguenti associazioni: caolinite, clorite e clorite-vermiculite prevalenti associate, in ordine di abbondanza, a illite, montmorillonite e illite-montmorillonite (Monterotondo); caolinite prevalente associata a illite, clorite-vermiculite e illite-montmorillonite (Villa Franca); caolinite prevalente associata a vermiculite, illite-montmorillonite, illite e sporadica clorite (Balzo della Chiusa); caolinite, montmorillonite e illite-montmorillonite prevalenti associate a illite (Eraclea).

Tramite l'elaborazione statistica dei dati analitici è stato possibile evidenziare, innanzitutto, che esiste in generale una relazione diretta fra contenuti di boro e quantità totali di minerali argillosi e una relazione inversa con i tenori di caolinite. Il boro risulta correlato con i tenori di minerali argillosi espandibili, e in particolare con la montmorillonite. Non si trova invece alcuna relazione con l'illite in accordo col fatto che nei sedimenti studiati l'illite è di origine detritica.

ABSTRACT. — The mineralogical composition, both in the bulk and in the clay fraction, was determined in 56 samples from four stratigraphic sections in the basins of Ciminna and Eraclea Minoa (western Sicily); the purpose was to establish possible correlations between mineralogical composition and boron concentration.

Twenty eight samples (Monterotondo and Villa Franca sections, Ciminna basin) can be classified as fine grained sands and clays, pre-evaporitic; the 28 others (Balzo della Chiusa section, Ciminna Basin; Eraclea section) are intra-evaporitic clays and marls, respectively.

For what clay minerals are concerned, the four sections are characterized by the following associations: kaolinite, chlorite and chlorite-vermiculite prevailing, accompanied (in order of abundance) by illite, montmorillonite and illite-montmorillonite at Monterotondo; by prevailing kaolinite accompanied by illite, chlorite-vermiculite, chlorite, vermiculite and illite-montmorillonite at Villa Franca; by kaolinite accompanied by vermiculite, illite-montmorillonite, illite and sparse chlorite at Balzo della Chiusa; by kaolinite, montmorillonite and illite-montmorillonite accompanied by illite at Eraclea Minoa.

* C.N.R., Centro di Studio per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti, Firenze, e Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze. ** C.N.R., Laboratorio Geocronologia e Geochimica Isotopica, Pisa.

By means of a statistic treatment of analytical data it was possible to put into evidence that a general direct relationship can be found between boron and total clay minerals, as well as a negative relationship between boron and kaolinite. Boron was found to be in relationship with expandable clay minerals, namely montmorillonite. No relationship was found instead with illite, which was found to be of detrital origin in all sediments examined.

Introduzione

Nel quadro delle ricerche geochimiche sui sedimenti messiniani della Sicilia occidentale (bacini di Ciminna e di Eraclea Minoa) sono state esaminate le relazioni

TABELLA 1
Contenuto di boro nei fillosilicati
(da HARDER, 1959)

Minerale	contenuto di B in ppm
Muscovite	10 - 500
Biotite	1 - 6
Sericite	40 - 2.000
Illite	100 - 2.000 o più
Glauconite	qualche centinaio
Montmorillonite	5 - 200
Caolinite	10 - 30
Serpentino	valori diversi secondo le condizioni di formazione
Clorite	circa 50

di boro nel proprio reticolo cristallino, anche se vengono citati casi nei quali la montmorillonite e i minerali a strati misti presentano elevati tenori di boro (TOURTELOT et al., 1961; SCHWERTMANN, 1962).

fra contenuti di boro e composizione mineralogica della frazione argillosa. È noto infatti che la distribuzione del boro nei sedimenti è fortemente controllata dai minerali argillosi presenti, come si può ricavare dalla ricca letteratura esistente (v. ad esempio WALKER, 1975). Questi studi indicano inoltre una diversa distribuzione del boro nei fillosilicati, come risulta dalla tabella 1. In particolare l'illite appare come il minerale argilloso capace di incorporare i maggiori tenori

Campioni esaminati e metodi di studio

I 56 campioni esaminati, provenienti da tre sezioni stratigrafiche del bacino di Ciminna (sezioni di Monterotondo, Villa Franca e Balzo della Chiusa) e del bacino di Eraclea Minoa (sezione di Eraclea) sono gli stessi sui quali sono già state effettuate indagini per le ricerche di carattere geochimico (CORADOSSI e CORAZZA, 1976; CORADOSSI e CORAZZA, 1980; CORADOSSI e RUSTICI, 1980).

Per il presente studio è stata effettuata la determinazione della composizione mineralogica principale e di quella della frazione argillosa, secondo le consuete tecniche della petrografia sedimentaria, mediante diffrattometria a raggi X. In particolare i minerali argillosi sono stati esaminati nella frazione granulometrica inferiore a 4 μm , ricavata per sedimentazione in acqua deionizzata previo trattamento con EDTA (sale sodico) e $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, data la costante presenza di carbonati. Si è scelto questo limite granulometrico in quanto si è verificato che la frazione inferiore a 2 μm , comunemente impiegata, risulta assai impoverita di caolinite le cui particelle risultano mediamente di dimensioni superiori. Le riprese

TABELLA 2

BACINO DI CIMINNA, sezione di Monterotondo: composizione mineralogica principale e tenore di boro nel campione totale

Camp.	Q %	F-K %	P %	C %	D %	G %	F %	B ppm
Ci 14	26	tr	4	8	-	tr	62	81
Ci 13	25	2	4	-	-	-	61	64
Ci 12	26	3	4	8	tr	2	57	71
Ci 11	26	2	2	11	-	-	59	67
Ci 10	25	3	6	10	tr	-	56	65
Ci 9	27	3	5	10	2	-	53	78
Ci 8	26	3	3	10	-	-	58	79
$\bar{x}$	25,8	2,3	4,0	9,3	0,3	0,3	58,0	72,1
σ	0,7	1,1	1,4	1,3	0,8	0,8	3,1	7,1
Ci 7	49	tr	3	13	-	2	33	43
Ci 6	45	3	3	9	-	tr	40	52
Ci 5	48	3	4	14	-	tr	31	46
Ci 4	47	2	3	18	tr	tr	30	42
Ci 3	43	3	5	15	tr	tr	34	45
Ci 2	44	4	5	19	tr	-	28	30
Ci 1	45	4	5	19	2	-	25	38
$\bar{x}$	45,8	2,7	4,0	15,3	0,3	0,3	31,6	42,3
σ	2,2	1,4	1,0	3,7	0,8	0,8	4,8	6,9

intervallo sup.

intervallo inf.

Q = quarzo; F-K = feldspato potassico; P = plagioclasio; C = calcite; D = dolomite; G = gesso; F = fillosilicati + accessori (calcolato come differenza a 100); B = boro nel campione totale; tr = tenori inferiori all'1 %.

diffrazzometriche sono state effettuate su preparati orientati: tal-quale, glicolato e riscaldato a 450 e 600° C. Il tipo di caolinite (ordinato o disordinato) è stato accertato mediante attacco a caldo con HCl al 10 % (SFALANGA e VANNUCCI, 1975). Il dosaggio semiquantitativo dei singoli componenti individuati è stato eseguito sulla base delle elongazioni dei relativi riflessi basali.

I tenori di boro che sono stati messi in relazione con i diversi parametri mineralogici sono quelli riportati in un precedente lavoro (CORADOSSI e CORAZZA, 1976), al quale si rimanda per le metodologie analitiche. I dati analitici ottenuti sono riportati nelle tabelle da 2 a 9.

TABELLA 3

BACINO DI CIMINNA, sezione di Monterotondo: composizione mineralogica della frazione argillosa e tenore di boro rapportato alla percentuale dei fillosilicati

Camp.	M %	V %	IM %	Cl %	ClV %	I %	K %	B _F ppm
Ci 14	10	-	10	tr	25	15	40	131
Ci 13	10	-	5	25	15	15	30	105
Ci 12	5	-	10	10	10	10	55	125
Ci 11	5	-	10	20	10	10	45	115
Ci 10	10	-	10	20	20	15	25	116
Ci 9	10	-	10	20	15	10	35	147
Ci 8	10	-	10	20	20	10	30	136
$\bar{x}$	9	-	9	17	16	12	37	125,0
σ	2	-	2	9	6	3	10	14,3
Ci 7	15	-	10	30	25	5	15	146
Ci 6	15	-	20	25	tr	20	20	130
Ci 5	10	-	10	25	30	10	15	148
Ci 4	5	-	10	25	25	5	30	140
Ci 3	5	-	10	30	20	10	25	132
Ci 2	15	-	15	40	10	5	15	107
Ci 1	5	-	10	30	25	10	20	152
$\bar{x}$	10	-	12	30	19	9	20	136,4
σ	5	-	4	5	11	5	6	15,3

M = montmorillonite; *V* = vermiculite; *IM* = illite-montmorillonite; *Cl* = clorite; *ClV* = clorite-vermiculite; *I* = illite; *K* = caolinite; *B_F* = boro rapportato alla percentuale dei fillosilicati; *tr* = tenori inferiori al 5 %.

Caratteristiche mineralogico-petrografiche dei sedimenti presi in considerazione

Bacino di Ciminna

Come accennato, sono stati prelevati campioni in tre sezioni stratigrafiche del bacino. Due di tali sezioni (Monterotondo e Villa Franca), per un totale di 28 campioni, appartengono all'intervallo pre-evaporitico, mentre la terza (Balzo della Chiusa), comprendente 7 campioni, a quello intra-evaporitico.

In base alla composizione mineralogica principale nella sezione di Monterotondo (tabella 2 e figura 1) sono distinguibili due intervalli: uno inferiore (camp. Ci 1 - Ci 7) costituito da sabbie fini e uno superiore (camp. Ci 8 - Ci 14) comprendente delle argilliti. Come si può osservare, al passaggio fra i due litotipi si verifica una forte diminuzione dei « componenti sabbiosi » (quarzo e subordinata-

TABELLA 4

BACINO DI CIMINNA, sezione di Villa Franca: composizione mineralogica principale e tenore di boro nel campione totale

Camp.	Q %	F-K %	P %	C %	D %	G %	F %	B ppm
Ci 31	22	tr	3	7	2	5	61	79
Ci 30	18	3	3	9	-	-	67	95
Ci 29	18	2	2	9	-	-	69	94
Ci 28	16	2	2	8	-	tr	72	81
Ci 27	16	2	2	8	-	-	72	104
Ci 26	16	2	4	-	5	-	73	89
Ci 25	18	1	3	11	tr	2	65	71
Ci 24	18	2	3	9	3	-	65	79
Ci 23	18	2	3	6	-	tr	71	80
Ci 22	18	2	1	10	-	-	69	73
Ci 21	19	tr	2	9	-	-	70	84
Ci 20	18	3	4	9	-	tr	66	83
Ci 19	18	tr	2	10	-	tr	70	92
Ci 18	16	2	2	8	tr	tr	72	65
$\bar{x}$	17,8	1,6	2,6	8,1	0,7	0,5	68,7	83,5
σ	1,6	1,0	0,9	2,6	1,5	1,4	3,5	10,5

Per il significato dei simboli v. Tab. 2.

mente feldspati) e una diminuzione della calcite entro ciascun intervallo. La dolomite e il gesso sono sporadici e sempre in tenori appena rilevabili.

L'associazione della frazione argillosa è qualitativamente la stessa nei due intervalli: caolinite, clorite e clorite-vermiculite predominanti, associate a illite, montmorillonite e illite-montmorillonite.

Dai valori riportati nella tabella 3 si può notare tuttavia che l'intervallo argilloso si distingue per l'inversione del rapporto medio clorite/caolinite (clorite 30 % e caolinite 20 % nelle sabbie; clorite 17 % e caolinite 37 % nelle argille). La caolinite è costantemente di tipo ordinato, come del resto in tutti gli altri sedimenti studiati, testimoniando la sua origine detritica.

Tutti i campioni di Villa Franca (Ci 18 - Ci 31) sono riferibili ad argilliti (fig. 1) caratterizzate da tenori molto elevati di fillosilicati e da una composizione mineralogica molto costante (tabella 4). Rispetto alle argilliti di Monterotondo i tenori in carbonati sono all'incirca equivalenti e la dolomite e il gesso compaiono ancora in modo sporadico. Per quanto concerne la frazione argillosa, l'unica differenza è data dalla presenza di vermiculite al posto della montmorillonite, nella

TABELLA 5

BACINO DI CIMINNA, sezione di Villa Franca: composizione mineralogica della frazione argillosa e tenore di boro rapportato alla percentuale dei fillosilicati

Camp.	M %	V %	IM %	Cl %	ClV %	I %	K %	B _F ppm
Ci 31	-	15	10	15	-	15	45	129
Ci 30	-	10	10	15	20	15	30	142
Ci 29	-	10	15	-	-	25	50	136
Ci 28	-	10	10	-	-	15	65	113
Ci 27	-	-	15	tr	15	20	50	145
Ci 26	-	15	15	15	20	15	20	122
Ci 25	-	5	10	tr	20	20	45	110
Ci 24	-	10	10	10	10	5	55	122
Ci 23	-	10	10	10	tr	15	55	113
Ci 22	-	5	10	20	15	15	35	106
Ci 21	10	-	10	15	15	15	35	120
Ci 20	10	-	15	15	10	15	35	126
Ci 19	-	15	10	20	20	15	20	131
Ci 18	-	10	10	15	15	15	35	91
$\bar{x}$	1	8	11	11	12	16	41	121,9
σ	4	5	2	8	8	4	13	14,7

Per il significato dei simboli v. Tab. 3.

TABELLA 6

BACINO DI CIMINNA, sezione di Balzo della Chiusa: composizione minerale principale e tenore di boro nel campione totale

Camp.	Q %	F-K %	P %	C %	D %	A %	G %	F %	B ppm
BDC 451	14	tr	1	10	2	14	3	56	77
BDC 450	16	2	3	11	tr	tr	6	62	74
BDC 1	18	1	2	11	tr	-	3	65	67
BDC 2	18	tr	2	9	tr	-	3	68	89
BDC 3	14	tr	1	6	-	-	tr	79	72
BDC 4	13	tr	2	5	-	-	-	80	57
BDC 5	12	tr	tr	6	-	-	1	81	71
$\bar{x}$	15,0	0,4	1,6	8,3	0,3	2,0	2,3	70,1	72,4
σ	2,4	0,8	1,0	2,6	0,8	5,3	2,1	9,9	9,7

A = aragonite; per il significato degli altri simboli v. Tab. 2.

TABELLA 8

BACINO DI ERACLEA MINOA, sezione di Eraclea: composizione mineralogica principale e tenore di boro nel campione totale

Camp.	Q %	F-K %	P %	C %	D %	A %	G %	F %	B ppm
ER 99	9	tr	2	17	3	-	tr	69	98
ER 98	9	1	1	26	1	-	-	62	82
ER 97	10	2	2	20	tr	-	-	66	111
ER 96	8	tr	1	19	-	-	4	68	78
ER 95	10	3	2	22	1	-	5	57	79
ER 94	13	1	3	23	1	-	-	59	92
ER 93	12	2	2	21	1	-	tr	62	103
ER 92	7	2	2	21	-	-	tr	68	173
ER 91	7	tr	1	21	tr	-	tr	71	186
ER 90	5	-	tr	24	tr	-	tr	71	168
ER 89	5	-	tr	20	-	30	1	44	31
ER 88	8	2	3	26	-	-	13	48	137
ER 87	6	-	tr	30	1	-	tr	63	63
ER 86	10	3	2	18	2	-	-	65	88
ER 85	8	1	2	26	3	-	1	59	93
ER 84	5	tr	tr	30	-	-	11	54	78
ER 83	5	tr	1	16	-	-	50	28	61
ER 82	10	2	2	34	-	-	-	52	75
ER 81	4	-	tr	45	-	-	-	51	31
ER 79	14	tr	tr	38	2	-	-	46	62
ER 78	8	1	1	27	3	-	tr	60	63
$\bar{x}$	8,2	1,0	1,3	25,0	0,9	1,4	4,0	58,2	93,0
σ	2,8	1,1	1,0	7,2	1,1	6,5	11,2	10,7	42,2

La sezione di Balzo della Chiusa comprende anch'essa delle argilliti, salvo un campione (BDC 451) che per la presenza dell'aragonite è classificabile come una marna (tabella 6 e figura 1). Questa serie si può suddividere tuttavia in due gruppi a tenore medio in fillosilicati sensibilmente diverso: pari all'80 % nei tre campioni della parte inferiore e a circa il 60 % in quelli più alti. Questa differenza concorda con le informazioni ottenute dalle determinazioni di salinità (CORADOSSI e CORAZZA, 1976) e da dati micropaleontologici (DI STEFANO e CATALANO, 1976); secondo tali determinazioni nella sezione esaminata sono riscontrabili due intervalli che suggeriscono un'evoluzione del bacino di sedimentazione da condizioni marine normali (intervallo inferiore) a condizioni di scambio ridotto od euxiniche (intervallo superiore).

Risalendo la serie è inoltre rilevabile un graduale aumento dei carbonati e

TABELLA 9

BACINO DI ERACLEA MINOA, sezione di Eraclea: composizione mineralogica della frazione argillosa e tenore di boro rapportato alla percentuale dei fillosilicati

Camp.	M %	V %	IM %	Cl %	ClV %	I %	K %	B _F ppm
ER 99	35	-	25	tr	-	10	30	142
ER 98	30	-	15	-	-	10	45	132
ER 97	20	-	20	-	-	10	50	168
ER 96	25	-	20	-	-	10	45	115
ER 95	30	-	20	-	-	10	40	139
ER 94	30	-	20	-	-	10	40	156
ER 93	25	-	15	-	-	15	45	161
ER 92	30	-	20	-	tr	10	40	254
ER 91	30	-	15	-	-	10	45	262
ER 90	25	-	15	-	-	15	45	237
ER 89	-	-	20	15	10	20	35	70
ER 88	25	-	15	-	-	15	45	285
ER 87	30	-	20	tr	-	10	40	100
ER 86	20	-	15	tr	-	10	55	135
ER 85	25	-	15	-	-	10	50	158
ER 84	30	-	20	-	-	15	35	145
ER 83	30	-	20	-	-	10	40	218
ER 82	35	-	20	-	-	10	35	144
ER 81	25	-	15	-	-	15	45	61
ER 79	40	-	20	-	-	10	30	134
ER 78	20	-	10	tr	tr	15	55	105
$\bar{x}$	27	-	18	1	-	12	42	158,1
σ	8	-	3	11	-	3	7	60,8

Per il significato dei simboli v. Tab. 3.

del gesso, che testimoniano l'approssimarsi delle condizioni evaporitiche. Nell'associazione dei minerali argillosi (tabella 7) è nuovamente presente la vermiculite e tenori molto elevati in caolinite, mentre sono praticamente assenti la clorite e la clorite-vermiculite.

È da notare nei campioni della parte inferiore della sezione la presenza dello strato misto illite-clorite.

Bacino di Eraclea Minoa

I campioni della sezione di Eraclea sono tutti riferibili a marne (figura 1), pur mostrando una variabilità abbastanza ampia della composizione mineralogica

principale (tabella 8). In particolare sono da segnalare i bassi contenuti di quarzo e la maggior frequenza di dolomite, dovuta con ogni probabilità a modesti fenomeni di dolomitizzazione precoce, in accordo con le condizioni dell'ambiente di sedimentazione.

La frazione argillosa è caratterizzata dalla netta prevalenza della caolinite (sempre di tipo ordinato) e della montmorillonite, associate a illite-montmorillonite e illite; la clorite e la clorite-vermiculite sono praticamente assenti (tabella 9).

TABELLA 10

Equazioni delle rette di regressione esprimenti le relazioni fra i contenuti di boro e i minerali argillosi

ppm B	=	1,13 %F	+ 12,16	r = 0,51	n. camp. 56	(1)
ppm B	=	1,09 %F	+ 8,45	r = 0,90	n. camp. 28	(2)
ppm B _F	=	-0,60 %K	+145,86	r = 0,48	n. camp. 35	(3)
ppm B _F	=	1,95 %MAE	+ 82,65	r = 0,40	n. camp. 56	(4)
ppm B _F	=	1,57 %M	+115,93	r = 0,45	n. camp. 56	(5)

Dove: MAE = minerali argillosi espandibili; per il significato degli altri simboli v. Tabb. 2 e 3.

Relazioni fra tenori di boro e minerali argillosi

Essendo nota la relazione fra boro e fillosilicati, si è voluto innanzitutto verificare questa relazione in sedimenti marini, parte dei quali di ambiente a elevata salinità, quali sono quelli da noi studiati.

Si è dunque esaminata la relazione fra i tenori di boro nel campione totale e la percentuale dei fillosilicati. Dato il tipo di sedimenti è da tenere presente che il termine « F » della composizione mineralogica principale è costituito in pratica da fillosilicati a granulometria argillosa.

Come si può osservare dalla figura 2, la relazione lineare statisticamente significativa ($r = 0,51$, $Q.C. > 99\%$) che si riscontra considerando la totalità dei campioni migliora notevolmente ($r = 0,90$) se si escludono quelli relativi ai sedimenti intra-evaporitici (sezioni di Balzo della Chiusa e di Eraclea). Nell'ambito di queste due sezioni si osservano infatti due comportamenti opposti, pur trattandosi sempre di sedimenti depositi in ambiente ad alta salinità. Infatti a Balzo della Chiusa si osserva il più basso tenore medio di boro (106 ppm) con il più alto di minerali argillosi (70 %), mentre a Eraclea il più alto tenore medio di boro (158 ppm) con quello relativamente basso di minerali argillosi (58 %). Questo comportamento « anomalo » si spiega osservando che l'alta percentuale di minerali argillosi nelle argilliti di Balzo della Chiusa è determinato essenzialmente dalla caolinite che è il minerale argilloso meno ricco di boro, in accordo con quanto riportato in lette-

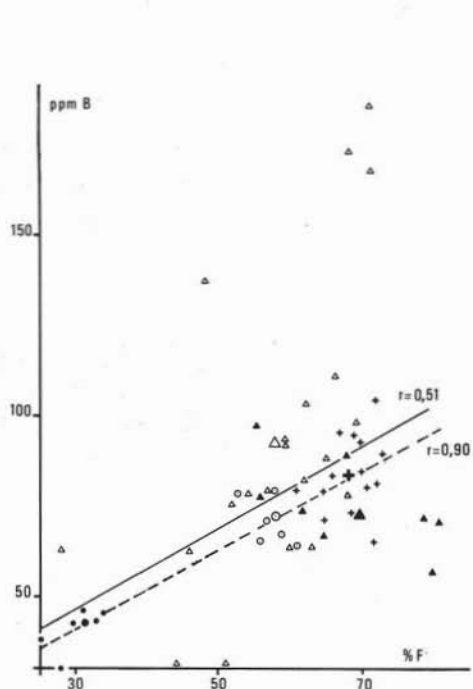


Fig. 2. — Relazione fra contenuti di boro nel campione totale (B) e percentuali dei minerali argillosi (F). I simboli di maggiori dimensioni corrispondono ai valori medi.

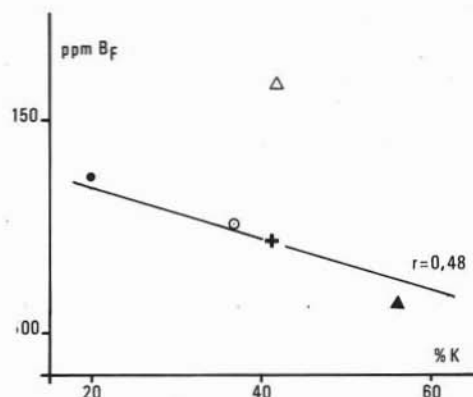


Fig. 3. — Relazione fra contenuti di boro rapportati alla percentuale dei minerali argillosi (B_F) e tenori di caolinite. Per semplicità, in questa e nelle successive figure, sono stati riportati solo i punti rappresentativi dei valori medi.

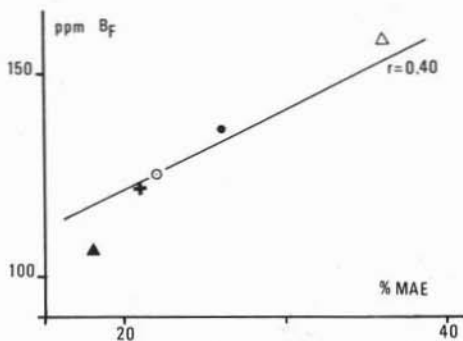


Fig. 4. — Relazione fra contenuti di boro rapportati alla percentuale dei minerali argillosi (B_F) e tenori di minerali argillosi espandibili (MAE) presenti nella frazione argillosa.

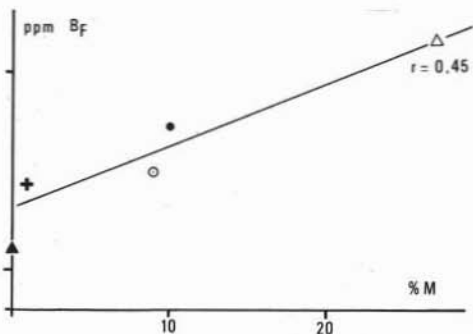


Fig. 5. — Relazione fra contenuti di boro rapportati alla percentuale dei minerali argillosi (B_F) e tenori di montmorillonite.

ratura (HARDER, 1970). Ciò è dimostrato chiaramente dalla correlazione negativa, statisticamente significativa ($r = 0,48$, $Q.C. > 99\%$), tra i tenori di boro (rapportati alla percentuale dei minerali argillosi) e quelli di caolinite (figura 3).

Le marne di Eraclea, pur caratterizzate da tenori circa uguali di minerali

argillosi (58 %) e di caolinite (42 %) rispetto alle argilliti di Monterotondo e di Villa Franca, presentano tenori di boro elevati, attribuibili ai tenori relativamente alti di montmorillonite (27 %). Come si vedrà più oltre, questa rappresenta il minerale argilloso al quale devono essere riferiti i contenuti di boro.

Nell'intento di evidenziare le relazioni fra contenuti di boro e minerali argillosi, indicati in letteratura come « portatori » di boro, sono state calcolate le possibili correlazioni prendendo in considerazione i singoli minerali argillosi o gruppi di questi. In primo luogo è da osservare che nei sedimenti studiati non è stata trovata alcuna relazione fra boro e contenuto di illite (¹), come invece poteva ipotizzarsi da quanto riportato in letteratura (HARDER, 1970; WALKER e PRICE, 1963; EAGAR e STEARS, 1966; WALKER, 1963). Ci sembra quindi di poter affermare che questo risultato è in accordo con la natura clastica dell'illite già accennata in precedenza. Gli alti tenori di boro possono indicare infatti secondo HARDER (1970) la sua origine autigena in ambiente marino.

Del resto, per i suoi caratteri strutturali anche la caolinite appare di origine detritica.

Per quanto concerne le altre relazioni possibili, risulta già statisticamente significativa ($r = 0,37$, $Q.C. > 99\%$) quella con la somma dei minerali argillosi, escluse l'illite e la caolinite. La relazione diviene più stretta ($r = 0,40$) se si considera solo la somma dei minerali argillosi espandibili: montmorillonite + vermiculite + 1/2 degli strati misti (figura 4). Il più alto grado di significatività è tuttavia ottenuto prendendo in considerazione la sola montmorillonite ($r = 0,45$) o la somma montmorillonite + illite-montmorillonite ($r = 0,45$) come si può osservare nella figura 5.

Le equazioni delle rette di regressione esprimenti le relazioni descritte sono riportate nella tabella 10.

Quanto riportato indica chiaramente che il boro è contenuto essenzialmente nella montmorillonite e nel relativo strato misto, mentre la vermiculite, pur essendo a reticolo espandibile, non sembra capace di incorporarne sensibili quantità.

Considerazioni conclusive

Tenendo presenti i dati e le relazioni ottenuti con il presente studio, possono essere tratte alcune conclusioni che, almeno in parte, si discostano da quanto riportato in letteratura.

Infatti, mentre vengono confermate le relazioni lineari dei tenori di boro rispetto alle quantità di fillosilicati argillosi (a parità di composizione mineralogica della frazione argillosa) e ai singoli minerali argillosi (figure 2, 3, 4 e 5), emerge anzitutto che la quantità di boro è indipendente dai tenori di illite. Questo

(¹) È da tenere presente che il tenore medio di potassio ($K_2O = 2,03\%$, dosato su alcuni campioni appartenenti alle sezioni esaminate, concorda con quello calcolato ($K_2O = 2,3\%$) sulla base del tenore medio di illite totale (illite + illite dello strato misto = 17 %) e del tenore medio di feldspato potassico (1,6 %).

è attribuibile alla natura detritica dell'illite dei campioni esaminati; pertanto si deve ritenere che solo le illiti « vere », ossia di neoformazione in ambiente marino, possono contenere quantità di boro elevate. I minerali « portatori » di boro risultano invece la montmorillonite e lo strato misto illite-montmorillonite.

Inoltre, l'apparente mancanza di relazione fra contenuti medi di boro (B_F) e valori medi della salinità (CORADOSSI e CORAZZA, 1976) può essere spiegata e interpretata tenendo conto delle composizioni mineralogiche del campione totale e della frazione argillosa. La forte differenza di salinità fra ambiente pre- e intra-evaporitico (rispettivamente sezioni di Monterotondo e di Villafranca e sezioni di Balzo della Chiusa e di Eraclea, salinità medie 610 e 1.347 ppm) non è infatti accompagnata da una corrispondente variazione dei tenori di boro (rispettivamente 126 e 145 ppm).

Se consideriamo le due sezioni intra-evaporitiche si nota che le argilliti di Balzo della Chiusa sono caratterizzate dal più basso tenore medio di boro (106 ppm), mentre le marne di Eraclea presentano tenori relativamente alti di boro (158 ppm). Anche questa circostanza è dovuta alla loro diversa composizione mineralogica: assenza di montmorillonite con prevalenza assoluta della caolinite (oltre il 55 %) nelle argilliti di Balzo della Chiusa; elevati tenori di montmorillonite (oltre il 25 %) accompagnati da una minore quantità di caolinite (circa il 40 %) nelle marne di Eraclea Minoa.

La salinità dell'ambiente appare dunque solamente uno, ma non l'unico, dei fattori che determinano l'arricchimento in boro nei sedimenti argillosi. Si può anche affermare che, in generale, il boro rappresenterà un elemento indicatore di paleosalinità solo se consideriamo la composizione mineralogica dei sedimenti nei quali è stato determinato; cioè esso darà informazioni paleoambientali attendibili solo quando vengano presi in considerazione sedimenti con composizioni mineralogiche analoghe, sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo.

BIBLIOGRAFIA

- CORADOSSI N., CORAZZA E. (1976) - *Geochemistry of Messinian clay sediments from Sicily: a preliminary investigation*. Mem. Soc. Geol. It., 16, 45-54.
- CORADOSSI N., CORAZZA E. (1980) - *Geochemistry of Messinian evaporitic marls. A comparison between results of DSDP and some Italian basins*. Géol. Méditerran., 7, I, 49-56.
- CORADOSSI N., RUSTICI L. (1980) - *Geochemistry of Messinian clay sediments: metal distribution*. Rend. Soc. It. Min., Petr., 36 (I), 241-251.
- DI STEFANO E., CATALANO R. (1976) - *Biostratigraphy Palaeoecology and Tectonosedimentary evolution of the pre-evaporitic and evaporitic deposits of the Ciminna basin (Sicily)*. Mem. Soc. Geol. It., 16, 95-110.
- EAGAR R.M., SPEARS D.A. (1966) - *Boron content in relation to organic carbon and to palaeosalinity in certain British upper Carboniferous sediments*. Nature, 209, 177-181.
- HARDER H. (1959) - *Beitrag zur Geochemie des Bors, I. Bor in Mineralen und magmatischen Gesteinen*. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, II. Math. Physik. Kl., 5, 67-122.
- HARDER H. (1970) - *Boron content of sediment as a tool in facies analysis*. Sediment. Geol., 4 (2), 153-175.

- MALESANI P., MANETTI P. (1970) - *Proposta di classificazione di sedimenti clastici*. Mem. Soc. Geol. It., 9, 55-63.
- SCHWERTMANN U. (1962) - *Eigenschaften und Bildung aufweitbarer (quellbarer) Dreischicht. Tonminerale in Böden aus Sedimenten*. Beitr. Mineral. Petrog., 8, 199-209.
- SFALANGA M., VANNUCCI S. (1975) - *Ricerche mineralogico-petrografiche sui sedimenti neoautoctoni: II - I sedimenti pliocenici, e i suoli da essi derivati, in due unità a diversa morfologia della Val d'Era (Toscana)*. Ann. Ist. Sper. Studio e Difesa Suolo, Firenze, 6, 111-168.
- TOURTELOT H. A., SCHULTZ L. G., HUFFMANN C. (1961) - *Boron in bentonite and shale from the Pierre Shale, South Dakota, Wyoming and Montana*. U.S. Geol. Surv., Prop. Paper, 424 C, 288-292.
- WALKER C. T. (1963) - *Size fractionation applied to geochemical studies of boron in sedimentary rocks*. J. Sediment. Petrol., 33, 694-702.
- WALKER C. T. (1975) - *Geochemistry of boron*. Dowden, Hutchinsan & Ross, Inc., Stroudsburg, Pennsylvania.
- WALKER C. T. (1963) - *Departure curves for computing palaeosalinity from boron in illites and shales*. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologist, 47, 833-841.