

CARLO L. GARAVELLI *, NICOLA MELONE *, FILIPPO VURRO *

COMPORTAMENTO BIOGEOCHIMICO DI ELEMENTI MINORI O IN TRACCIA IN DUE SPECIE DI BIVALVI CALCITICI **

RIASSUNTO. — Vengono presentati e discussi i risultati di analisi diffrattometriche e chimiche condotte su conchiglie di *Aequipecten opercularis* (L.) (15 esemplari viventi e 75 fossili) e di *Ostrea edulis* L. (25 viventi e 35 fossili). Gli esemplari fossili provengono da un unico affioramento (Spinalva presso Gravina di Puglia) delle « Sabbie di Monte Marano », di età pleistocenica inferiore.

Mediante lo studio diffrattometrico è stata confermata, per entrambe le specie, la natura esclusivamente calcitica delle spoglie conchiliari. Lo studio chimico (dosaggio di Mg, Sr, Mn, Zn, Na e K) ha indicato che il comportamento degli elementi minori ed in traccia, anche in conchiglie costituite dalla medesima fase mineralogica, non è condizionato solo dalla natura di quest'ultima.

Nei viventi si osservano infatti contenuti medi e dispersioni significativamente differenti per le specie esaminate. Ciò dimostra l'intervento di fattori imputabili a processi biologici caratteristici per ciascuna specie.

La differenza interspecifica permane evidente anche nelle popolazioni fossili. Per queste ultime appare tuttavia chiaro l'intervento di fattori, talora complessi, inerenti ai processi di fossilizzazione. Anche ad una metodica rilevazione di tali fattori dovranno orientarsi le future indagini.

ABSTRACT. — The results of diffractometrical and chemical analyses, concerning recent and fossil shells of two species of *Pelecypoda* (*Aequipecten opercularis* (L.) and *Ostrea edulis* L.), are discussed.

The recent specimens (15 individuals of *A. opercularis* and 25 of *O. edulis*) are compared with fossil shells of the same species (75 *A. opercularis* and 35 *O. edulis*) from the lower pleistocenian sandy formation named « Sabbie di Monte Marano » (locality Gravina di Puglia, Italy), as regards the distribution of some minor and trace elements.

The diffractometrical examination has confirmed, for all the specimens, a fully calcitic composition of the shell. The determination, by means of A.A. spectrometry, of Mg, Sr, Mn, Zn, Na and K indicates, in spite of the uniform mineralogical composition of the shells, a strong interspecific difference, concerning both average contents and standard deviations, these latter always higher in *O. edulis*.

The interspecific difference is still evident between the fossil populations. Nevertheless, the contents of most elements feel the effects of weathering and diagenesis phenomena. In comparison with recent shells, Sr, Zn and Na are statistically lower in fossil *A. opercularis*, while in this species Mn is higher, and Mg and K do not show significant changes. In fossil *O. edulis* Sr and K are lower, Zn and Na unchanged, Mg and Mn considerably higher than in recent shells.

A discussion on this subject indicates that further studies are needed in order to use the composition of fossil shells as a reliable paleoecological indicator.

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia, Università di Bari. ** Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R. nell'ambito del Gruppo coordinato « Sedimenti » (contributi n. 78.0268.05. 115.0608 e 79.0059.05.115.0608).

Premessa

È ben nota l'importanza delle spoglie inorganiche di organismi marini per quanto concerne l'apporto ai sedimenti di determinati costituenti chimici o di particolari fasi mineralogiche. A tale riguardo, sono stati abbastanza estesamente studiati alcuni aspetti del ruolo giocato da appartenenti al Phylum *Mollusca*: in particolare per quanto attiene alla distribuzione di Mg e Sr nelle fasi carbonatiche (aragonite o calcite) delle loro conchiglie.

I tenori di questi elementi risultano correlati in primo luogo alla natura delle fasi (o della fase) presenti nelle spoglie conchiliari. Si parla così di un « *fattore cristallochimico* » (o, meno propriamente, « *mineralogico* ») capace, ad es., di condizionare un tenore più elevato di Sr, ed uno più basso di Mg, entro le conchiglie costituite esclusivamente o prevalentemente da aragonite.

Passando ad approssimazioni meno grossolane, varie ricerche hanno evidenziato l'intervento anche di altri fattori, ad es. di carattere biochimico-fisiologico, capaci di condizionare maggiori o minori concentrazioni di un determinato elemento, anche a parità di composizione mineralogica conchiliare o di condizioni ambientali di vita. Talora questo « *fattore biologico* », anziché in differenze fra i tenori medi di elementi, può tradursi in dispersioni nettamente diverse all'interno dei sottoinsiemi definiti raggruppando tutti gli individui appartenenti ad una medesima categoria sistematica, anche indipendentemente dal rango di quest'ultima (dalla Classe fino alla Specie).

In un recente lavoro (C. L. GARAVELLI ed altri, 1979), e per quanto concerne le distribuzioni dei tenori di Ca, Mg e Sr, così come risultano dall'esame di oltre 200 esemplari appartenenti a 26 specie di *Gastropoda* e 30 di *Bivalvia*, si è avuto occasione di discutere e confrontare l'importanza relativa dei fattori ora detti. Tuttavia, nel caso di esemplari fossili, sono pure da considerare altri *fattori inerenti ai processi di fossilizzazione*, che possono intervenire post-mortem, anche limitatamente a determinati giacimenti, o a particolari specie, o infine solo per certi individui.

Allo scopo di approfondire le nostre conoscenze sull'eventuale rilevanza di effetti non riconducibili al noto e relativamente ovvio fattore cristallochimico, nel presente studio si è cercato di esplorare la distribuzione di un certo numero di costituenti minori o in traccia (Mg, Sr, Mn, Zn, Na e K) entro due specie di Bivalvi a conchiglia esclusivamente calcitica: *Aequipecten opercularis* (L.) ed *Ostrea edulis* L. Si è cercato in tal modo di giungere a conclusioni fondate sul comportamento di un più largo spettro di costituenti chimici rispetto a quelli tradizionalmente considerati (Mg e Sr), pervenendo talora anche all'acquisizione dei primi dati non assolutamente frammentari relativi a certi elementi (ad es. Zn) finora quasi del tutto trascurati nelle indagini biogeochimiche di questo tipo.

I materiali esaminati nel corso di questa ricerca comprendono esemplari sia attuali che fossili. I primi (15 individui di *A. opercularis* e 25 di *O. edulis*) proven-

gono dalle coste pugliesi, fra Bari e Manfredonia (fondi a substrato mobile, prevalentemente sabbioso).

Quelli fossili (75 individui di *A. opercularis* e 35 di *O. edulis*) vennero raccolti tutti entro un medesimo affioramento (località Spinalva, presso Gravina di Puglia) della formazione nota come « Sabbie di Monte Marano ». Si tratta (G. RICCHETTI, 1965 e 1967) di depositi regressivi sabbiosi, piuttosto incoerenti, di color giallo-rossastro. Con la sedimentazione di queste sabbie, geneticamente legate ad un apporto clastico di presumibile provenienza appenninica, e con quella delle eteropiche « Calcareni di M. Castiglione » (L. DELL'ANNA ed altri, 1978) si chiude il ciclo sedimentario detto della Fossa bradanica. Come età, questa formazione, già definita come tardo-calabrianica (*sensu* Gignoux), può attribuirsi oggi al Pleistocene inferiore (*sensu* Ruggieri) caratterizzato dalla presenza di *Arctica islandica* (L.) e di *Hyalinea balthica* (Schroeter). È presumibile che, temperatura a parte, l'ambiente di sedimentazione corrispondesse ad un habitat non troppo diverso da quello che si realizza attualmente nei fondali da cui provengono le popolazioni viventi qui esaminate.

Metodi sperimentali

Sia gli esemplari raccolti viventi che quelli fossili, rimossi dal sedimento, sono stati accuratamente liberati da ogni incrostazione esterna, ripetutamente lavati con H₂O distillata e frantumati a dimensioni lineari di pochi mm. Eliminati gli scarsi frammenti non perfettamente puri ad un'accurata ispezione visuale, si è provveduto alla macinazione in polvere fina, preceduta da un inquartamento casuale per *O. edulis*. Gli esemplari raccolti viventi sono stati anche ripetutamente trattati a caldo con H₂O₂ concentrata per l'eliminazione della componente organica.

È stata quindi prelevata la porzione di polvere destinata all'esame diffrattometrico. Successivamente, previo arrostitimento a 600° C per completare l'eliminazione della sostanza organica, quantità essiccate e pesate della rimanente polvere sono state disciolte in HCl 0,4 N per le analisi chimiche (replicate in triplo). Queste soluzioni sono state filtrate e portate a volume, rendendole 0,1 N in HCl.

I vari elementi sono stati dosati per spettrometria di assorbimento atomico mediante un'apparecchiatura Perkin-Elmer mod. 503. Come controllo di purezza del materiale analizzato, è stato pure dosato il Ca, titolando con EDTA 0,01 M.

Tale controllo ha dimostrato una sufficiente purezza del materiale calcinato a 600° C. Durante tale operazione si registrano tuttavia perdite intorno al 2-5 %, imputabili alla distruzione di sostanza organica sfuggita ai trattamenti con H₂O₂. Le eventuali ceneri lasciate da tale frazione durante la sua calcinazione si assommano perciò al carbonato conchiliare nel materiale portato all'analisi: di questo fatto occorrerà tener conto in sede di discussione dei risultati.

La precisione del metodo analitico è stata saggiata mediante esecuzione di 25 analisi replicate. Essa può considerarsi ottima per Zn, Mg e Sr: precisioni di 0,4 %, 0,6 % e 1,2 % rispettivamente, espresse come coefficienti di variazione delle quan-

tità dosate. Per Mn si ha una riproducibilità decisamente buona per tenori intorno a 200-500 ppm (ordine di 1,4 %); inferiore, ma ancora più che accettabile (circa 7 %), intorno alle 20-50 ppm. Anche per K, tenuto conto delle piccole quantità dosate, la precisione sembra accettabile (fra 6 e 7 %). Le minori riproducibilità, in relazione anche alle concentrazioni non troppo piccole, si hanno per Na, intorno a 5,5 % del tenore dosato. Queste precisioni sono comunque sempre inferiori alle deviazioni standard caratterizzanti popolazioni omogenee di individui. Esse sono comprensive degli effetti di ogni manipolazione subita dai campioni e sono perciò risultate largamente superiori al puro errore strumentale. Solo per Mn in concentrazioni molto basse, quest'ultimo concorre in misura dominante a determinare la precisione complessiva dei dosaggi.

Lo studio diffrattometrico è stato eseguito a mezzo di un diffrattometro per polveri Philips (radiaz. $\text{CuK}_{\alpha}/\text{Ni}$). Tutti gli esemplari sono risultati esclusivamente calcitici, con aragonite assente entro i limiti di sensibilità del metodo che, nelle condizioni sperimentali adottate, possono valutarsi intorno al 2,5 %. I vari effetti di diffrazione registrati non hanno mostrato alcuna deviazione dalle posizioni angolari corrispondenti alla calcite stechiometrica.

Risultati sperimentali

A) PRESENTAZIONE DEI DATI

I risultati dei 900 dosaggi effettuati sono stati espressi come ppm. Tale parametro è stato prescelto in quanto di comprensione intuitiva immediata e di impiego più generale.

Si rinuncia a riportare qui i risultati di ogni singola determinazione. Le relative tabelle sono comunque disponibili presso l'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bari e possono essere fornite su richiesta.

In quanto segue saranno considerati i tenori medi di ciascuno degli elementi dosati, tenendo suddivisi i campioni a seconda della specie di appartenenza e della popolazione (viventi oppure fossili). Per ogni gruppo di valori sono stati calcolati i parametri statistici più significativi ⁽¹⁾: valor medio $\bar{x}$, deviazione standard σ e coefficiente di variazione $C = \sigma/\bar{x}$ %.

È stato verificato che, salvo un caso particolare (Mn in *O. edulis* fossile, con evidente tendenza alla log-normalità), gli istogrammi di frequenza presentano un andamento sufficientemente prossimo alla normalità. Anche se poco significative, le deviazioni mostrate da alcuni altri istogrammi consistono sempre in una asimmetria di tale tipo (Mg in *A. opercularis* sia fossile che vivente, Sr in *A. opercularis* vivente).

⁽¹⁾ I valori numerici di queste grandezze vengono presentati con i ragionevoli arrotondamenti; gli opportuni decimali esatti sono stati peraltro conservati nell'esercizio di ulteriori calcoli (*t* di Student, coefficienti di correlazione, etc.).

I confronti fra i vari raggruppamenti sono stati condotti mediante la classica funzione t di Student per quanto concerne le differenze fra i valori medi. L'eventuale esistenza di interdipendenze, fra coppie di elementi dosati entro ciascuna popolazione, è stata sistematicamente esplorata mediante test di correlazione lineare: in quanto segue saranno tuttavia menzionati solo i casi risultati significativi. Salvo esplicita diversa menzione, vengono considerati tali quelli in cui il coefficiente di correlazione lineare r corrisponde a livelli di probabilità (per l'ipotesi nulla) inferiori od uguali a 0,001.

B) LE POPOLAZIONI VIVENTI

Magnesio

Le distribuzioni ottenute per questo elemento sono le seguenti:

<i>A. opercularis</i>	$\left\{ \begin{array}{l} x = 1394 \text{ ppm} \\ \sigma = 189 \text{ ppm} \\ C = 13,5 \% \end{array} \right.$	<i>O. edulis</i>	$\left\{ \begin{array}{l} x = 1652 \text{ ppm} \\ \sigma = 426 \text{ ppm} \\ C = 25,8 \% \end{array} \right.$
$n = 15$		$n = 25$	

La diversità osservata fra i contenuti medi è pienamente significativa dal punto di vista statistico (liv. di probabilità $\ll 0,001$): la funzione t di Student assume il valore di 6,87. Va inoltre osservato che i valori si dimostrano alquanto più dispersi per *O. edulis*.

Stronzio

Al contrario di quanto si verifica per Mg, questo elemento è contenuto in concentrazioni più elevate nella conchiglia di *A. opercularis*, come si osserva dal prospetto seguente:

<i>A. opercularis</i>	$\left\{ \begin{array}{l} x = 1028 \text{ ppm} \\ \sigma = 31 \text{ ppm} \\ C = 3,0 \% \end{array} \right.$	<i>O. edulis</i>	$\left\{ \begin{array}{l} x = 715 \text{ ppm} \\ \sigma = 41 \text{ ppm} \\ C = 5,8 \% \end{array} \right.$
$n = 15$		$n = 25$	

Nonostante la differenza non eccessiva fra i valori medi, i tenori di Sr conchiliare differiscono con straordinaria significatività: il valore di t sale infatti a 25,36, in relazione con le variazioni alquanto limitate tra individui della stessa specie.

Analogamente a quanto già rilevato per Mg, la dispersione risulta sensibilmente superiore per *O. edulis*. Per tale specie i contenuti di Sr appaiono inoltre significativamente correlati a quelli di Mg ($r = 0,595$; liv. di probabilità circa 0,001).

Manganese

I dosaggi effettuati indicano tenori relativamente modesti per questo elemento, che appare sensibilmente arricchito in *O. edulis*, analogamente a quanto accade per Mg:

$$\begin{array}{ll}
 A. opercularis & \left\{ \begin{array}{l} x = 29 \text{ ppm} \\ \sigma = 12,5 \text{ ppm} \\ C = 42,8 \% \end{array} \right. \\
 n = 15 &
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{ll}
 O. edulis & \left\{ \begin{array}{l} x = 50 \text{ ppm} \\ \sigma = 28,1 \text{ ppm} \\ C = 56,1 \% \end{array} \right. \\
 n = 25 &
 \end{array}$$

Anche in questo caso la differenza fra i valori medi è significativa, ad un livello di probabilità inferiore a 0,01 ($t = 2,73$). Ancora una volta si osserva una dispersione maggiore, sia pur lievemente, per *O. edulis*.

Zinco

Analogamente a Sr, ma forse (come sarà più oltre discusso) per differenti motivi, questo elemento è nettamente più concentrato in *A. opercularis*. Si ha infatti:

$$\begin{array}{ll}
 A. opercularis & \left\{ \begin{array}{l} x = 71 \text{ ppm} \\ \sigma = 26 \text{ ppm} \\ C = 36,9 \% \end{array} \right. \\
 n = 15 &
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{ll}
 O. edulis & \left\{ \begin{array}{l} x = 27 \text{ ppm} \\ \sigma = 15 \text{ ppm} \\ C = 56,1 \% \end{array} \right. \\
 n = 25 &
 \end{array}$$

Per quanto la dispersione dei valori sia in assoluto maggiore per *A. opercularis*, i contenuti di Zn devono considerarsi relativamente più variabili in *O. edulis*, come dimostra il valore sensibilmente più alto del coefficiente di variazione C . Fuori discussione è la significatività statistica della differenza fra i valori medi, potendosi calcolare un valore di t pari a 6,75.

Sodio

A parte i tenori assai più elevati, cui si accompagnano una differenza relativamente inferiore fra i valori medi ed una variabilità alquanto più modesta (sempre in senso relativo), si ripete per questo elemento una situazione analoga a quella verificata per Zn:

$$\begin{array}{ll}
 A. opercularis & \left\{ \begin{array}{l} x = 3042 \text{ ppm} \\ \sigma = 331 \text{ ppm} \\ C = 10,9 \% \end{array} \right. \\
 n = 15 &
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{ll}
 O. edulis & \left\{ \begin{array}{l} x = 2338 \text{ ppm} \\ \sigma = 322 \text{ ppm} \\ C = 13,8 \% \end{array} \right. \\
 n = 25 &
 \end{array}$$

Nel confronto fra le due medie, la minor differenza relativa viene compensata dalle minori dispersioni, cosicchè il t resta molto elevato ($t = 6,63$) e significativo al di là di ogni dubbio.

Potassio

Le due specie differiscono reciprocamente anche per i contenuti di questo elemento, per il quale si hanno le distribuzioni seguenti:

$$\begin{array}{ll}
 A. opercularis & \left\{ \begin{array}{l} x = 132 \text{ ppm} \\ \sigma = 28 \text{ ppm} \\ C = 21,2 \% \end{array} \right. \\
 n = 15 &
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{ll}
 O. edulis & \left\{ \begin{array}{l} x = 218 \text{ ppm} \\ \sigma = 81 \text{ ppm} \\ C = 37,3 \% \end{array} \right. \\
 n = 25 &
 \end{array}$$

Si tratta di una diversità fra valori medi ben attendibile dal punto di vista statistico. Il t di Student risulta infatti pari a 3,94 e quindi superiore a quello corrispondente, per 38 gradi di libertà, al liv. di probabilità di 0,001 ($t = 3,57$).

C) LE POPOLAZIONI FOSSILI

Magnesio

Ancora più nettamente di quanto si verifica per gli individui viventi, la concentrazione di questo elemento risulta molto diversa nelle due specie, come può osservarsi dalle seguenti distribuzioni statistiche corrispondenti ad un valore elevatissimo (11,26) del t di Student:

$$\begin{array}{ll}
 A. opercularis & \left\{ \begin{array}{l} x = 1308 \text{ ppm} \\ \sigma = 183 \text{ ppm} \\ C = 14,0 \% \end{array} \right. \\
 n = 75 & \\
 O. edulis & \left\{ \begin{array}{l} x = 2411 \text{ ppm} \\ \sigma = 809 \text{ ppm} \\ C = 33,6 \% \end{array} \right. \\
 n = 35 &
 \end{array}$$

Non solo è fuor di dubbio la significatività della differenza fra i valori medi, ma è pure nettamente diversa la dispersione dei dati, assai maggiore per *O. edulis*.

Stronzio

Analogamente a quanto verificato per gli individui viventi, i maggiori contenuti si registrano per *A. opercularis*. A tale specie compete anche una dispersione dei dati molto inferiore rispetto ad *O. edulis*:

$$\begin{array}{ll}
 A. opercularis & \left\{ \begin{array}{l} x = 987 \text{ ppm} \\ \sigma = 36 \text{ ppm} \\ C = 3,7 \% \end{array} \right. \\
 n = 75 & \\
 O. edulis & \left\{ \begin{array}{l} x = 581 \text{ ppm} \\ \sigma = 62 \text{ ppm} \\ C = 10,7 \% \end{array} \right. \\
 n = 35 &
 \end{array}$$

Le dispersioni alquanto modeste ed il netto divario fra i tenori medi fanno salire il t di Student al valore straordinariamente elevato di 43,35.

Il diverso comportamento delle due specie risulta anche dal confronto fra i tenori di Sr e quelli di Mg (fig. 1): la netta separazione fra le due popolazioni è avvalorata dall'esistenza, soltanto per *O. edulis*, di una correlazione negativa fra le due variabili, sia pur non del tutto stringente dal punto di vista statistico ($r = -0,435$; liv. di probabilità = 0,01 circa per 33 gradi di libertà).

Manganese

Il contenuto di Mn risulta straordinariamente superiore in *O. edulis*; nonostante le dispersioni elevate (particolarmente per tale specie) la differenza fra i valori medi corrisponde ad un t elevatissimo ($t = 11,96$). I parametri statistici sono:

$$\begin{array}{ll}
 A. opercularis & \left\{ \begin{array}{l} x = 135 \text{ ppm} \\ \sigma = 37 \text{ ppm} \\ C = 27,4 \% \end{array} \right. \\
 n = 75 & \\
 O. edulis & \left\{ \begin{array}{l} x = 679 \text{ ppm} \\ \sigma = 392 \text{ ppm} \\ C = 57,9 \% \end{array} \right. \\
 n = 35 &
 \end{array}$$

La distribuzione di frequenza dei contenuti di Mn in *O. edulis* mostra un sensibile scostamento dalla normalità, ed appare piuttosto di andamento log-normale. I tenori di Mn sono inoltre legati a quelli di Mg da una correlazione positiva e significativa per entrambe le specie: $r = 0,372$ per *A. opercularis* ed $r = 0,589$

per *O. edulis*. Tenuto conto dei gradi di libertà, tali valori corrispondono a liv. di probabilità rispettivamente circa eguale e molto inferiore a 0,001. Altrettanto netta, ma negativa ($r = -0,581$), è la correlazione fra i tenori di Mn e quelli di Sr in *O. edulis* fossile.

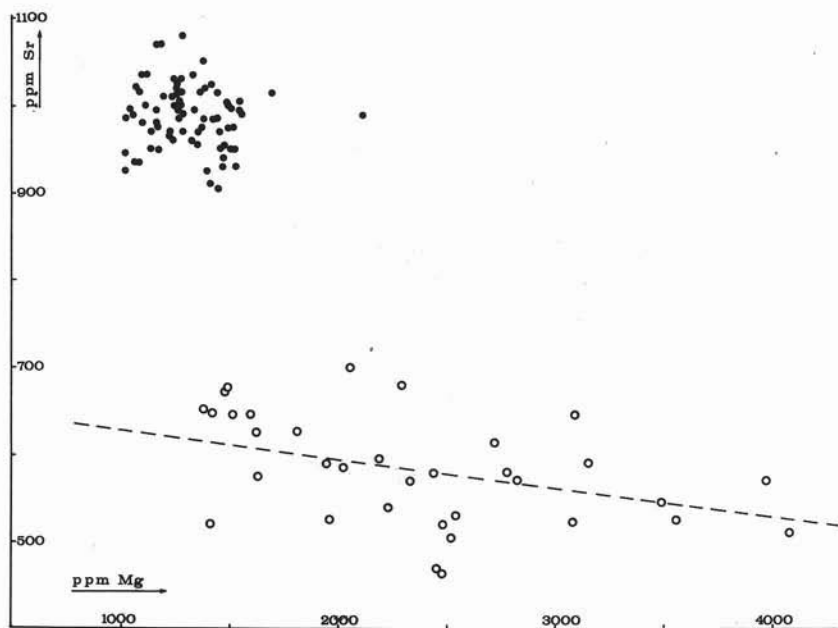


Fig. 1. — Contenuti di Sr (ordinate) e di Mg (ascisse) in *A. opercularis* (punti) ed *O. edulis* (cerchietti) fossili. Per la seconda specie è tracciata la retta di regressione ($y = 660,495 - 0,033 x$): per la prima si ha $r = -0,127$, del tutto non significativo. Si osservi la netta separazione fra le due specie, nonostante l'identica composizione mineralogica conchiliare e per quanto si tratti di due elementi prevalentemente condizionati dal « fattore cristallogimico ».

Zinco

Per quanto concerne gli esemplari fossili, la differenza fra le due specie è non molto vistosa ma comunque statisticamente significativa, tenendo conto del numero elevato di gradi di libertà ($t = 3,98$):

<i>A. opercularis</i> $n = 75$	$\left\{ \begin{array}{l} x = 23 \text{ ppm} \\ \sigma = 5 \text{ ppm} \\ C = 21,7 \% \end{array} \right.$	<i>O. edulis</i> $n = 35$	$\left\{ \begin{array}{l} x = 27 \text{ ppm} \\ \sigma = 7 \text{ ppm} \\ C = 25,9 \% \end{array} \right.$
-----------------------------------	--	------------------------------	--

Esistono, per *A. opercularis*, alcune interdipendenze fra i contenuti di Zn e quelli di altri elementi. In particolare possono stabilirsi le correlazioni seguenti (tutte positive):

$$\text{Zn/Mg: } r = 0,388$$

$$\text{Zn/Sr: } r = 0,198$$

$$\text{Zn/Mn: } r = 0,330$$

Per 73 gradi di libertà, il livello di probabilità di 0,001 corrisponde ad $r = 0,370$. Sufficientemente stringenti risultano quindi la terza e particolarmente la prima delle correlazioni indicate; la seconda deve invece considerarsi un semplice indizio di interdipendenza, corrispondendo ad un liv. di probabilità di circa 0,08.

Nessuna correlazione con altri elementi si osserva invece per i tenori di Zn dosati in *O. edulis* fossile.

Sodio

A differenza di tutti i precedenti elementi, Na risulta presente in quantità all'incirca equivalenti entro le conchiglie fossili delle due specie studiate:

<i>A. opercularis</i>	$\begin{cases} x = 2299 \text{ ppm} \\ \sigma = 262 \text{ ppm} \\ C = 11,4 \% \end{cases}$	<i>O. edulis</i>	$\begin{cases} x = 2322 \text{ ppm} \\ \sigma = 489 \text{ ppm} \\ C = 21,1 \% \end{cases}$
$n = 75$		$n = 35$	

Il valore del t di Student risulta infatti 0,32. Anche in questo caso si ha tuttavia una dispersione circa doppia in *O. edulis* rispetto ad *A. opercularis*.

Per questa specie, Na risulta correlato, peraltro, ad un livello non troppo stringente, soltanto con Mg ($r = -0,325$; liv. di probabilità circa 0,008). Per *O. edulis* si ha ancora una correlazione negativa fra Na e Mg, caratterizzata da un coefficiente r superiore in valore assoluto ($r = -0,475$) ma di pari significatività a causa della minore numerosità della popolazione. Esiste inoltre una correlazione, sempre negativa ma fortemente stringente, rispetto ai tenori di Mn ($r = -0,578$; liv. di probabilità $< 0,001$).

Potassio

Pure questo elemento non mostra diversità di comportamento nelle due specie fossili: è anzi il solo che, oltre a contenuti non significativamente diversi, come dimostra il valore molto basso del t di Student ($t = 0,38$), presenti anche una dispersione pressochè identica. Si ha infatti:

<i>A. opercularis</i>	$\begin{cases} x = 126 \text{ ppm} \\ \sigma = 59 \text{ ppm} \\ C = 46,8 \% \end{cases}$	<i>O. edulis</i>	$\begin{cases} x = 131 \text{ ppm} \\ \sigma = 60 \text{ ppm} \\ C = 45,8 \% \end{cases}$
$n = 75$		$n = 35$	

Solo nei confronti di *A. opercularis*, K appare correlato in modo stringente ad un altro elemento. Per la coppia K/Mg si ha infatti un coefficiente di correlazione $r = 0,543$ e quindi sicuramente significativo.

Discussione dei risultati

A) PREMESA BIBLIOGRAFICA

Come accennato nella parte introduttiva, i dati disponibili in letteratura circa i contenuti conchiliari degli elementi da noi considerati riguardano soprattutto Mg e Sr. Relativamente a questi due elementi può affermarsi che la loro distribuzione appare legata soprattutto al fattore cristallografico. Si vedano ad es. l'ampia raccolta di dati dovuta a R. WASKOWIAK (1962), i lavori a carattere riassuntivo di J. R. DODD (1967) e di J. D. MILLIMAN (1974) ed i risultati di una nostra recente ricerca (C. L. GARAVELLI ed altri, 1979).

Di non trascurabile importanza sono peraltro i fattori di carattere biologico. Nel caso di individui viventi ed a parità di composizione mineralogica conchiliare, ad essi deve riferirsi ogni differenza significativa (in valori medi e/o in dispersioni) eventualmente riscontrabile fra specie (od altre categorie sistematiche) diverse, e relativamente ad individui vissuti in identiche condizioni ambientali.

Queste ultime possono infatti costituire, a loro volta, ulteriori sorgenti di variazione (possibili fattori « di temperatura » e « di salinità »). A questo proposito, soprattutto i tenori di Sr sono stati considerati come potenziali fonti di informazioni sugli habitat degli organismi, sia pur con cautele sempre maggiori negli ultimi tempi (H. A. LOWENSTAM, 1954; K. K. TUREKIAN, 1955; O. H. PILKEY e J. HOWER, 1960; J. B. RUCKER e J. W. VALENTINE, 1961; H. A. LOWENSTAM, 1961; O. H. PILKEY e H. G. GOODELL, 1963 e 1964; J. R. DODD, 1963, 1965 e 1966; A. LERMAN, 1965; D. EISMA, 1966; K. H. WOLF ed altri, 1967; A. HALLAM e N. B. PRICE, 1968; J. D. MILLIMAN, 1974; M. BARBIERI ed altri, 1976). Va comunque notato che, eventualmente, l'influenza sulla composizione conchiliare da parte dei parametri ambientali si traduce in differenti risposte a questi ultimi date dagli organismi: essa deve quindi essere sempre considerata non disgiuntamente dai fattori biologici.

Ancor più chiaramente legata a questi ultimi è poi la cosiddetta « tendenza filogenetica » (o evoluzionistica, o evolutiva), fattore la cui importanza appare peraltro eventualmente apprezzabile solo confrontando raggruppamenti sistematici di grande ampiezza (C. L. GARAVELLI ed altri, 1979).

All'estremo opposto, fra i fattori biologici in senso lato, sta poi quello « individuale ». A parità di condizioni ambientali, esso rappresenta la possibilità di scarti più o meno sensibili fra differenti individui di una stessa specie (o categoria infraspecifica) rispetto ai processi metabolici medi propri della categoria sistematica considerata. Ove intervengano ambienti di vita diversi, questo fattore può corrispondere a risposte individuali quantitativamente, o addirittura qualitativamente, discordanti nei confronti di una determinata differenza nei parametri ambientali.

Queste considerazioni sembrano sufficienti a mostrare l'effettiva complessità dei fattori ora discussi ⁽²⁾. Applicandole ad un'analisi critica dell'ampia letteratura

(2) Si dovrebbero, ad es., considerare ulteriori sorgenti di variazione nel grado di sviluppo degli esemplari esaminati oppure nella porzione conchiliare utilizzata nel caso di

esistente sull'argomento, deve spesso notarsi, oltre ad uno scarso rigore sotto il profilo sistematico, un'insufficiente attenzione verso questi aspetti biologici in senso lato ed una tendenza alla semplificazione talora sconcertante. Come recentemente rilevato (C.L. GARAVELLI ed altri, 1979), ciò può togliere validità ad indagini altrimenti accurate ed estensive ma, come si avrà occasione di esplicitare in sede di conclusioni, può contribuire ad indirizzare più correttamente le indagini future.

I dati sperimentali che hanno consentito di individuare, comparare e valutare i vari fattori, derivano prevalentemente da analisi su spoglie conchiliari di molluschi viventi, ed in particolare da determinazioni di Mg e Sr.

Assai più scarse e frammentarie ci risultano le informazioni finora raccolte nei confronti degli altri elementi presi in considerazione nella presente indagine. Ancorchè non recentissima, del tutto esauriente appare al riguardo la sinossi compilata da J.D. MILLIMAN (1974). In riferimento a Bivalvi viventi con spoglia calcitica i tenori dosati per Mn risultano, da essa, compresi fra 3 e 200 ppm (media 31 ppm) per il genere *Ostrea*; da 18 a 50 ppm (media 33) per *Crassostrea*; da 36 a 130 ppm (media 78) per *Pecten* e da 17 a 18 ppm per *Chlamys*.

I contenuti riportati per Zn si limitano a 2 ppm (*Crassostrea*) e 9 ppm (*Chlamys*). Quelli di Na risultano 2000, 2400 e 3300 ppm per *Ostrea*, *Crassostrea* e *Chlamys* rispettivamente. Infine per K si hanno solo dati relativi a *Chlamys*, da 19 a 120 (media 70) ppm.

Assai scarse sono le informazioni relative ad esemplari fossili, ed i confronti fra questi ultimi ed i viventi. Si vedano al riguardo i lavori di K.K. TUREKIAN e R.L. ARMSTRONG (1961); O.H. PILKEY e H.G. GOODELL (1964); M. BARBIERI ed altri (1976); C.L. GARAVELLI ed altri (1979).

Per quanto attiene in particolare alle conchiglie di natura calcitica, sembra largamente condivisa l'opinione che Mg e Sr presentino entrambi contenuti più bassi negli esemplari fossili. Ciò viene di regola attribuito a processi di allontanamento selettivo per semplice lisciviazione, del tutto indipendentemente dalla ricristallizzazione dei carbonati conchiliari (O.H. PILKEY e H.G. GOODELL, 1964). Ancor più frammentarie sono le notizie riguardo ai contenuti di altri elementi in conchiglie fossili. Non si ha comunque, in letteratura, alcuna segnalazione di variazioni significative rispetto alle corrispondenti specie viventi, almeno in assenza di aragonite.

B) LE POPOLAZIONI VIVENTI

Le due specie considerate mostrano contenuti abbastanza elevati di Mg e relativamente modesti di Sr. I tenori medi corrispondono ad un rapporto in atomi Sr/Mg pari a 0,205 per *A. opercularis* e 0,121 per *O. edulis*. Questa situazione è

esemplari incompleti. Da nostre ricerche in corso, quest'ultimo fattore è molto rilevante per organismi con spoglia inorganica ben differenziata (ad es., per *Echinidae*, relativamente a radioli, scleriti ed apparato boccale), ma può essere non irrilevante anche per conchiglie di *Mollusca*. Nel presente studio sono stati utilizzati solo esemplari adulti e conchiglie intere (con inquadramento per *O. edulis*).

chiaramente riconducibile all'effetto cristallografico, e come tale ben si inquadra con i dati noti relativamente a conchiglie di natura calcitica.

Non troppo discordanti dalle poche determinazioni finora eseguite da altri Autori su conchiglie calcitiche (viventi) sono anche i risultati relativi agli altri elementi, pur tenendo conto che i confronti sono possibili solo al livello di Genere o addirittura di Famiglia. Per Na, ad es., i contenuti medi di 3042 e 2338 ppm qui dosati per *A. opercularis* ed *O. edulis* possono confrontarsi solo con i valori medi di 3300 ppm per il Genere *Chlamys* della Famiglia *Pectinidae*, e rispettivamente di 2000 e 2400 ppm per *Ostrea* e *Crassostrea* della Famiglia *Ostreidae* (J.D. MILLIMAN, 1974).

Per tutti gli elementi dosati, i contenuti risultano significativamente diversi a seconda della specie: i tenori di Mg, Mn e K sono più alti in *O. edulis*; quelli di Sr, Zn e Na lo sono in *A. opercularis*. I valori del t di Student oscillano fra 2,73 (Mn) e 25,36 (Sr).

Si è dunque in presenza di una differenza interspecifica davvero vistosa e concernente tutti gli elementi considerati. *O. edulis* è inoltre sistematicamente caratterizzata da maggiori dispersioni: ciò fa pensare che per questa specie i processi metabolici siano assai meno rigidi, da un individuo all'altro, in confronto di quanto accade per *A. opercularis*. Nei termini di quanto discusso in precedenza, può dirsi che quest'ultima specie è caratterizzata da un'incidenza comparativamente assai inferiore del fattore individuale.

Per quanto concerne eventuali interdipendenze fra i vari elementi dosati nelle conchiglie di individui viventi, nessuna correlazione significativa può osservarsi per *A. opercularis*; per *O. edulis* si verifica invece una correlazione positiva abbastanza stringente fra tenori di Mg e di Sr. Anche questa diversità sottolinea l'intervento di fattori a carattere biologico, legati probabilmente a differenze interspecifiche nei meccanismi di trasporto biochimico.

C) LE POPOLAZIONI FOSSILI E LORO CONFRONTO CON QUELLE VIVENTI

Nei fossili, le distribuzioni osservate per i vari elementi differiscono sotto molti aspetti da quelle verificate per gli individui viventi. Le analogie si limitano infatti alla permanenza di una differenza interspecifica vistosa: i tenori medi differiscono significativamente per Mg, Sr, Mn e Zn (t di Student fra 3,98 e 43,35) e sono all'incirca uguali solo per Na e per K ($t = 0,32$ e $0,38$). Permane anche la maggior rilevanza del fattore individuale in *O. edulis* nei confronti di *A. opercularis*.

Notevoli differenze si osservano invece, elemento per elemento, passando da una specie vivente alla corrispondente fossile. In tal senso, relativamente ad *A. opercularis* si osservano infatti differenze non significative solo per i tenori medi di Mg e K: i corrispondenti valori del t di Student ammontano ad 1,65 e 0,40 rispettivamente. Per *O. edulis* tale situazione si verifica solo per Zn e Na ($t = 0,08$ e $0,14$).

Per tutti gli altri elementi si registrano valori medi statisticamente molto diffe-

renti passando dai viventi ai fossili. I corrispondenti valori dei t di Student sono riportati nella tab. 1.

TABELLA 1

Valori del t di Student, fra popolazioni viventi e fossili, per i vari elementi dosati

	<u>A. opercularis</u>	<u>O. edulis</u>
Mg	1,65	4,28
Sr	4,05	9,48
Mn	10,80	7,99
Zn	14,91	0,08
Na	9,59	0,14
K	0,40	4,81

Livelli critici di significatività per 58 gradi di libertà:

Liv. di prob.:	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,001
t di Student:	1,297	1,672	2,002	2,393	2,664	3,469

Ciò deve attribuirsi in primo luogo a fattori inerenti ai processi di fossilizzazione. Solo dopo averne fondatamente escluso l'intervento, sarà lecito attribuire le differenze osservate a diversità negli habitat o almeno nei parametri ambientali. Data l'uniformità giaciturale di tutti gli esemplari fossili esaminati, i fattori di fossilizzazione cui riferire le differenze interspecifiche (contenuti medi) o intra-specifiche (dispersioni) osservate non sono però interpretabili in termini di vicende diagenetiche sostanzialmente difformi, bensì come diverse risposte nei confronti di vicende uniformi.

L'identità di tutte le conchiglie esaminate quanto a composizione mineralogica esclude inoltre di collegare indirettamente al fattore cristallografico tali diversità di risposta. A nostro avviso, esse sembrano da ricondursi piuttosto a fenomeni inerenti alla componente organica, oppure a differenti microtessiture conchiliari, capaci di condizionare in modo diverso gli scambi con soluzioni circolanti nel sedimento.

Per quanto concerne Mg, passando dalle popolazioni viventi a quelle fossili, appare evidente un suo forte arricchimento in *O. edulis*. Tale fatto contrasta con le conclusioni cui sono finora pervenuti altri Autori; tuttavia si accorda con gli elevati tenori di Mg da noi in precedenza dosati (C.L. GARAVELLI ed altri, 1979) per *O. edulis* fossile: $Mg = 3045 \pm 2145$ ppm per 6 esemplari dalle argille di Cala Bianca (Salerno).

Si tratta perciò di un risultato di notevole interesse, che per la sua novità merita ulteriori verifiche estendendo le indagini ad altre specie ed a giacimenti fossiliferi di vario tipo.

Sr appare invece notevolmente impoverito sia in *A. opercularis* che in *O. edulis* fossili. Nella seconda specie l'impoverimento appare assai più netto e si accompagna al già notato arricchimento di Mg. Per *O. edulis* fossile si osserva inoltre una correlazione negativa piuttosto significativa fra Sr ed Mg. Ciò porta a ritenere

che, in singoli individui, a maggiori perdite di Sr si accompagnino arricchimenti più sensibili di Mg.

Il fenomeno potrebbe di fatto essere condizionato dalla maggiore porosità di alcuni esemplari, e quindi dalla possibilità di maggiori scambi con le soluzioni circolanti. La mancata interdipendenza (fra Sr e Mg) nel caso di *A. opercularis* potrebbe a sua volta ricondursi ad una complessiva maggior permeabilità di *O. edulis*, in relazione con la tessitura microlamellare della sua conchiglia. Si osservi al riguardo che il confronto fra popolazioni viventi e fossili conduce, sia per Mg che per Sr, a valori del t di Student assai più elevati nel caso di *O. edulis*.

Per entrambe le specie, la fossilizzazione sembra accompagnarsi ad un arricchimento di Mn fortissimo e statisticamente molto significativo. Anche tale fatto contrasta con un'osservazione di O.H. PILKEY e H.G. GOODELL (1964). Secondo questi Autori i tenori di Mn non variano in seguito alla fossilizzazione per conchiglie calcitiche ⁽³⁾, e diminuiscono per conchiglie aragonitiche.

Alcune determinazioni, da noi appositamente eseguite ⁽⁴⁾ su *O. edulis* fossile di Cala Bianca (6 individui) indicano tenori di Mn un po' minori ma sempre piuttosto alti (352 ± 165 ppm). Altre, relative a 5 individui di *A. opercularis* dalle argille di Francavilla Fontana (Brindisi), portano ad una media di 112 ± 42 ppm Mn.

Si tratta di valori sensibilmente più elevati rispetto a quelli delle corrispondenti specie viventi. Come tali essi confermano i fenomeni di arricchimento di Mn adesso evidenziati, anche se trattasi di variazioni minori rispetto a quanto mostrato dalle popolazioni fossili qui studiate. Ma ciò potrebbe dipendere dalla differente permeabilità complessiva del sedimento, sabbioso nel caso presente ed argilloso invece per Cala Bianca e Francavilla Fontana.

Anche questi arricchimenti di Mn entro gli esemplari fossili sembrano rappresentare un'interessante novità e meritano quindi ulteriori approfondimenti. L'unico possibile riferimento reperito in letteratura è il caso di *Tegula funebris* (Adams), per la quale sono state dosate in media 5 ppm Mn in popolazioni viventi, e 16 ppm in popolazioni fossili. Ma trattasi di una specie a conchiglia almeno prevalentemente aragonitica (dal 54 al 92%; D. KRINSLEY, 1959).

Di particolare rilevanza, ai fini delle future ricerche su questo problema, sembra la determinazione dello stato di ossidazione di Mn entro le conchiglie fossili, anche relativamente a giacimenti di natura diversa, come sabbie ed argille, corrispondenti di regola a differenti valori di Eh ambientale. Ciò per individuare le modalità di un fenomeno che adesso, analogamente al constatato aumento di Mg

⁽³⁾ I dati ottenuti da questi Autori riguardano 6 esemplari fossili e 10 viventi di *Anomia simplex* d'Orbigny (68 ± 109 e 130 ± 118 ppm Mn rispettivamente). Nonostante l'apparente diminuzione di Mn nei fossili, il t di Student (1,05) è non significativo per 14 gradi di libertà.

⁽⁴⁾ I dati relativi ai tenori di Mn per *A. opercularis* di Francavilla Fontana ed *O. edulis* di Cala Bianca vengono anticipati da una ricerca tuttora in corso e di prossima pubblicazione.

entro *O. edulis* fossile, viene presentato semplicemente come dato di fatto e senza alcuna pretesa di generalizzazioni per il momento troppo aleatorie.

Esistono comunque correlazioni positive fra Mn e Mg per entrambe le specie fossili, ed una correlazione negativa fra Mn e Sr per *O. edulis*. Pur se non riconducibile ad un fenomeno di mero scambio ionico, anche l'arricchimento di Mn appare pertanto verosimilmente legato alla circolazione di soluzioni entro le spoglie conchiliari, così come l'aumento dei tenori di Mg e la diminuzione di quelli di Sr.

Quanto osservato per Zn, Na e K appare complessivamente collegabile al comportamento della sostanza organica entro la conchiglia. In particolare Zn e Na appaiono più concentrati in *A. opercularis* mentre K lo è in *O. edulis*, entrambe viventi. Le due specie fossili presentano invece tenori medi di questi elementi non solo molto simili fra loro, ma anche rispetto a quelli di *O. edulis* vivente per Zn e Na, e di *A. opercularis* vivente per K (circa 25 ppm Zn, circa 2300 ppm Na e circa 130 ppm K).

Tale situazione, apparentemente complessa, può facilmente interpretarsi supponendo che nelle conchiglie degli esemplari viventi analizzati sussistano ancora piccole frazioni di sostanza organica, sfuggite ai trattamenti distruttivi ⁽⁵⁾. Esse dovrebbero risultare particolarmente ricche di Zn e Na, e povere di K nel caso di *A. opercularis*, mentre concentrazioni invertite si dovrebbero registrare per *O. edulis* ⁽⁶⁾. La scomparsa di tali componenti organiche nel corso della fossilizzazione comporterebbe un allontanamento selettivo degli elementi loro legati. I tenori di questi ultimi finirebbero così per uniformarsi intorno ai valori medi precedentemente citati, che potrebbero rappresentare una valutazione della concentrazione dei tre elementi entro la calcite conchiliare delle due specie fossili.

Nell'ipotesi di lavoro adesso proposta, le perdite selettive di Zn, Na e K conseguirebbero da un meccanismo sostanzialmente diverso da quelli di scambio ionico (Mg e Sr) o di precipitazione (Mn), visti come probabili per gli altri elementi qui considerati, ed a loro volta correlabili con la permeabilità conchiliare nei confronti delle soluzioni circolanti nel sedimento. Ciò può spiegare l'esistenza di alcune correlazioni parzialmente contraddittorie ove le variazioni composizionali inerenti alla fossilizzazione si ritenessero determinate da un meccanismo sostanzialmente unitario: ad es. le correlazioni positive fra Zn e Mg e fra Zn e Mn

(5) Ci si riferisce, ovviamente, ai trattamenti con H_2O_2 e successivi lavaggi. La calcinazione distrugge certamente la componente organica, ma ne lascia le ceneri entro il materiale da analizzare. Si veda al riguardo quanto accennato in precedenza, a proposito dei metodi sperimentali.

(6) Questa ipotesi di lavoro, indubbiamente piuttosto arzigogolata a prima vista, trova conforto nel fatto che *A. opercularis* ed *O. edulis* hanno, com'è noto, differenti microtessiture conchiliari; ed è altrettanto noto che a tale fatto possono corrispondere differenti composizioni delle sostanze proteiche conchiliari. La « conchina » associata agli « strati prismatici » differisce, ad es., da quella degli « strati madreperlaci » per proporzioni e qualità degli aminoacidi (J. ROCHE ed altri, 1951).

In *A. opercularis* sono inoltre sicuramente presenti pigmenti colorati non del tutto attaccabili da H_2O_2 , ed assenti in *O. edulis*.

per *A. opercularis*. L'interpretazione delle correlazioni relative a Zn, Na o K troverebbe comunque un limite nella impossibilità di decidere se i tenori più alti di questi elementi, entro alcuni individui fossili, siano dovuti ad una incompleta rimozione delle sostanze organiche durante la fossilizzazione, ovvero a maggiori proporzioni di Zn, Na o K presenti, già in vita, sotto una forma più stabile.

Un'altra osservazione: si è adesso ipotizzato che, nelle conchiglie di individui raccolti ancor viventi, Zn, Na e K siano almeno in buona parte legati a componenti organiche. Ma ovviamente l'ipotesi di lavoro avanzata conserverebbe validità anche sostituendo, a quella di sostanze organiche, la considerazione di una o più fasi qualsiasi, diverse dalla calcite ed assai più labili nel decorso della fossilizzazione.

Conclusioni

Per quanto concerne le popolazioni viventi qui studiate, i dati esposti e discussi portano a concludere per l'esistenza di vistosi effetti riferibili a fattori biologici. Indipendentemente dall'identica natura strutturale del CaCO_3 conchiliare, si registrano infatti, per tutti gli elementi dosati, contenuti medi differenti da una specie all'altra e differenti dispersioni, queste ultime sempre superiori in *O. edulis*. Tutto ciò si verifica non solo quando trattasi di elementi verosimilmente presenti come sostituenti isomorfeni di Ca^{2+} (Mg, Sr, Mn), ma anche per quelli (Zn, Na, K) almeno parzialmente riferibili a fasi diverse dalla calcite e relativamente più instabili.

Anche nei confronti delle popolazioni fossili sono state evidenziate differenze composizionali altrettanto vistose fra le due specie, ma riferibili non solo a fattori biologici in senso proprio, bensì ad un sovrapporsi di questi e di altri inerenti ai processi di fossilizzazione. L'influenza di questi ultimi appare evidente dal confronto, per ciascuna specie, fra le popolazioni viventi e quelle fossili.

La fossilizzazione non ha comunque indotto soltanto perdite selettive di certi elementi rispetto ad altri, come finora posto in evidenza in letteratura almeno per conchiglie di natura calcitica. Gli impoverimenti riscontrati in questa ricerca riguardano gli elementi meno compatibili con la struttura calcitica dal punto di vista cristallografico (Sr) e quelli presumibilmente legati a fasi labili di natura diversa (eventualmente organica): Zn, Na e K.

Per la prima volta si sono invece potuti evidenziare fenomeni di arricchimento relativamente a Mg e Mn. In entrambi i casi, essi risultano riferibili alla circolazione di soluzioni entro le spoglie conchiliari. Gli effetti più sensibili potrebbero quindi collegarsi ad una maggior superficie libera in relazione ad una maggiore porosità. Ciò indipendentemente dall'effettiva natura dei fenomeni: che si tratti cioè di uno scambio $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca}$ in certo modo analogo a quanto avviene di regola in fase di diagenesi precoce dei sedimenti carbonatici, ovvero di fenomeni meno semplici (eventuale precipitazione o flocculazione di composti di Mn^{IV}).

I primi confronti con dati relativi a conchiglie fossili delle stesse specie, ma raccolte entro sedimenti argillosi anziché sabbiosi, indicano la possibilità di arric-

chimenti analoghi anche entro ambienti di fossilizzazione differenti da quello considerato. In tal senso dovranno orientarsi future indagini.

Nel quadro di un ulteriore ampliamento e sistematizzazione di queste ultime, il diverso comportamento dei vari elementi chimici e l'incidenza del «fattore individuale» già da ora risultata non identica per qualunque specie, potranno inoltre contribuire al riconoscimento di «elementi-guida» e di «specie-guida» opportuni. Tutto ciò suggerisce comunque di non insistere nell'accumulazione indiscriminata di dati non suscettibili di un trattamento statistico adeguato e di un'analisi che consenta di individuare chiaramente e metodicamente le varie componenti che intervengono, ed interagiscono, nel complesso dei fattori biologici oppure inerenti ai processi di fossilizzazione.

È infatti accertato che le distribuzioni degli elementi minori o in traccia entro conchiglie fossili possono dipendere dal complesso sovrapporsi di fattori molteplici e talvolta ancor da chiarire. Ciò impone ogni cautela in ordine all'eventuale utilizzo di queste distribuzioni per i fini delle ricostruzioni paleoecologiche e paleoambientali.

BIBLIOGRAFIA

- BARBIERI M., CORTESI C., PENTA A., TOLOMEI L. (1976) - *Stronzio e magnesio in conchiglie di lamellibranchi pleistocenici ed attuali del Lazio*. Per. Mineral., 45, 13-31.
- DELL'ANNA L., DE MARCO A., RICCHETTI G., DI PIERRO M. (1978) - *Ricerche geologiche e mineralogiche sulle «Calcareni di Monte Castiglione»*. Boll. Soc. Geol. It., 97, 451-474.
- DODD J.R. (1963) - *Paleoecological implications of shell mineralogy in two pelecypod species*. Journ. Geol., 71, 1-11.
- DODD J.R. (1965) - *Environmental control of strontium and magnesium in Mytilus*. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 385-398.
- DODD J.R. (1966) - *Diagenetic stability of temperature-sensitive skeletal properties in Mytilus from the Pleistocene of California*. Bull. Geol. Soc. Am., 77, 1213-1224.
- DODD J.R. (1967) - *Magnesium and strontium in calcareous skeletons: a review*. Jour. Paleontol., 41, 1313-1329.
- EISMA D. (1966) - *The influence of salinity on mollusk shell mineralogy: a discussion*. Jour. Geol., 74, 89-94.
- GARAVELLI C.L., MELONE N., VURRO F., ANTONICELLI A. (1979) - *Contenuti di stronzio e di magnesio e composizione mineralogica conchiliare in Gasteropodi e Bivalvi fossili*. Boll. Soc. Geol. It., 98, 495-511.
- HALLAM A., PRICE N.B. (1968) - *Environmental and biochemical control of strontium in shells of Cardium edule*. Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 319-328.
- KRINSLEY D. (1965) - *Manganese in modern and fossil Gastropod shells*. Nature, 183, 770-771.
- LERMAN A. (1965) - *Paleoecological problems of Mg and Sr in biogenic calcites in light of recent thermodynamic data*. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 977-1002.
- LOWENSTAM H.A. (1954) - *Environmental relations of modification compositions of certain secreting marine invertebrates*. Proc. Nat. Acad. Sci., 40, 39-48.
- LOWENSTAM H.A. (1961) - *Mineralogy, O^{18}/O^{16} ratios and strontium and magnesium contents of recent and fossil Brachiopoda and their bearing on the history of the oceans*. Jour. Geol., 69, 241-260.
- MILLIMAN J.D. (1974) - *Marine Carbonates. Part I*. Springer Verlag, Berlin.
- PILKEY O.H., GOODELL H.G. (1963) - *Trace elements in recent mollusk shells*. Limnol. Oceanogr., 8, 137-148.

- PILKEY O.H., GOODELL H.G. (1964) - *Comparison of the composition of fossil and recent mollusk shells*. Bull. Geol. Soc. Am., 75, 217-228.
- PILKEY O.H., HOWER J. (1960) - *The effect of environment on the concentration of skeletal magnesium and strontium in Dendraster*. Jour. Geol., 68, 203-214.
- RICCHETTI G. (1965) - *Alcune osservazioni sulla serie della Fossa Bradanica. Le « Calcareni di M. Castiglione »*. Boll. Soc. Naturalisti in Napoli, 74, 243-251.
- RICCHETTI G. (1967) - *Lineamenti geologici e morfologici della media valle del fiume Bradano*. Boll. Soc. Geol. It., 86, 607-622.
- ROCHE J., RANSON G., EYSSERIC-LAFON M. (1951) - *Composition des scléroprotéines des coquilles des mollusques*. C.R. Séance Soc. Biol. Paris, 145, 1474-1477.
- RUCKER J.B., VALENTINE J.W. (1961) - *Salinity response of trace element concentration in Crassostrea virginica*. Nature, 190, 1099-1100.
- TUREKIAN K.K. (1955) - *Paleoecological significance of the strontium-calcium ratio in fossil and sediments*. Bull. Geol. Soc. Am., 66, 155-158.
- TUREKIAN K.K., ARMSTRONG R.L. (1961) - *Chemical and mineralogical composition of fossil molluscan shells from Fox Hills formation, South Dakota*. Bull. Geol. Soc. Am., 72, 1817-1828.
- WASKOWIAK R. (1962) - *Geochemische Untersuchungen an rezenten Molluskenschalen mariner Herkunft*. Freiburger Forschungshefte, 136, 1-155.
- WOLF K.H., CHILINGAR G.V., BEALES F.W. (1967) - *Elemental composition of carbonate skeletons, minerals and sediments*. In: « Carbonate Rocks » (G.V. Chilingar, H.J. Bissel, R.W. Fairbridge Editors), Elsevier, Amsterdam, 23-149.