

MARCO LEONE*

ASSOCIAZIONI MINERALOGICHE ED AMBIENTI DEPOSIZIONALI DELLE FORMAZIONI RICCHE IN FERRO

RIASSUNTO. — Vengono svolte alcune considerazioni generali relative alle previsioni termodinamiche, alle relazioni tra dati composizionali e caratteristiche tessiturali, alle composizioni isotopiche del carbonio e dell'ossigeno nelle fasi carbonatiche allo scopo di esaminare gli ambienti deposizionali delle formazioni sedimentogene ricche in Fe.

Su questa base è presa in considerazione una « clay-ironstone » che affiora in una successione di bedded cherts del Giurassico, in Sicilia.

L'esame delle variazioni cicliche relative alla mineralogia e alle composizioni chimiche ed isotopiche induce a ritenere che la « clay-ironstone » si è formata in un bacino poco profondo, caratterizzato da periodiche fluttuazioni di attività evaporitica ed influsso di acque sotterranee

ABSTRACT. — Thermodynamic considerations, relationships between compositional data and textural characteristics, carbon-oxygen isotopic compositions in carbonate minerals are outlined in order to examine depositional environments of Fe-rich sedimentary formations.

On this base a clay-ironstone, in carbonate facies, inserted in Jurassic bedded chert formation from western Sicily, is studied.

Cyclic variations in the mineralogy and chemical compositions lead to believe that the clay-ironstone is formed in a shallow-water basin with periodical fluctuations of evaporitic activity and ground water influxes.

La geologia delle formazioni sedimentogene ricche in Fe costituisce, ancora oggi, per le scienze della terra, uno dei capitoli più ricchi di interessi speculativi ed applicativi.

La ricchezza dei contenuti e dei contributi alla sua vasta problematica, non consente certo di svolgere una trattazione esauriente dell'argomento nell'ambito di una tavola rotonda, che, per il suo carattere generale, impone dei limiti opportuni. Questo intervento servirà solo a puntualizzare, forse in maniera parziale, alcuni aspetti che vengono ritenuti, al momento, tra i più significativi per le implicazioni mineralogiche e geochimiche nell'interpretazione della geologia delle formazioni sedimentogene ricche in Fe.

La estensione temporale di queste formazioni ha indotto ad una loro classificazione in *a) Iron-formations* e *b) Ironstones* (JAMES, 1954, 1966).

Le prime sono precambriane e risultano ricche in chert e povere in materiale detritico, le seconde sono post-cambriane e sono caratterizzate da scarsità di chert e abbondanza di materiale detritico. Le « Iron-formations » presentano solitamente

*. Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica. via Archirafi 36, 90123 Palermo.

una struttura a bande con livelli di chert che si alternano a livelli di minerali di Fe; le « Ironstones » sono caratterizzate, in tutte le loro manifestazioni spaziali, da livelli più o meno discontinui e concrezionari ricchi in minerali di ferro e, nelle clay-ironstones, da interstrati argillosi tipo « shales ».

In questa diversità litologica e strutturale si sconta, forse, uno dei principali aspetti genetici differenziativi per le due litofacies. Questo aspetto riguarda la diversa origine e modalità di trasporto del Fe dalle aree di provenienza ai bacini di sedimentazione (GARRELS, 1973) ed è caratterizzato, probabilmente, dalla diversità delle condizioni chimico-fisiche degli ambienti geologici del Precambriano. Si pensi ai possibili, peculiari valori di P_{O_2} e P_{CO_2} nella idrosfera e nell'atmosfera in quegli ambienti.

Ambedue le litofacies sono costituite essenzialmente da sedimenti di origine chimica e possono essere inquadrate, schematicamente, in quattro facies geochimiche (JAMES, 1954, 1966), sulla base della fase mineralogica predominante:

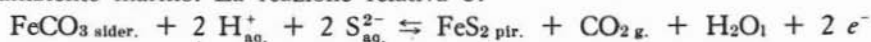
- 4) *facies ad ossidi* con goethite, ematite. Magnetite (solo nelle formazioni pre-2)
- 2) *facies a carbonati* con siderite, ankerite, calcite ferrifera;
- 3) *facies a silicati* con cloriti a 7 Å, cloriti a 14 Å e politipi relativi. Glauconiti (solo nelle formazioni post-cambriane);
- 4) *facies ad ossidi* con goethite, ematite. Magnetite (solo nelle formazioni pre-cambriane).

La gran parte delle suddette fasi mineralogiche si formano in diagenesi. Alcune di esse sono fasi metastabili, riflettendo l'attitudine delle fasi di alta energia a precipitare in ambiente di bassa energia quale è l'ambiente sedimentario. Ciò per la lentezza con cui cristallizzano le fasi più stabili. È questa la relazione mackinawite-pirite, goethite-ematite, forse cloriti a 7 Å - cloriti a 14 Å e in generale silice opalina-quarzo.

Questa articolazione ha un fondamento teorico stabilito dalla possibilità di definizione dei campi di stabilità delle fasi mineralogiche del Fe, espressi in termini Eh-pH (GARRELS e CHRIST, 1965).

Tuttavia questo approccio è lontano dalla possibilità di esaurire la complessa problematica relativa all'interpretazione di quei processi genetici che portano alla formazione di una fase e soprattutto alle associazioni di fasi mineralogiche, al di là della suddetta, schematica articolazione in facies geochimiche. In altre parole, non sempre i diagrammi Eh-pH consentono di predire le condizioni chimico-fisiche nelle quali una fase o una associazione di fasi si è formata in una roccia sedimentaria. Nel senso che essi, fondati su calcoli termodinamici formali, non riflettono spesso le variazioni sequenziali nella formazione dei minerali durante il periodo della sedimentazione e della diagenesi. La più semplice delle associazioni comporta, infatti, un numero di variabili elevato e molto spesso esse, in natura, si comportano come variabili indipendenti.

Si consideri l'associazione pirite-siderite, caratteristica di molte « clay-ironstones » di ambiente marino. La reazione relativa è:



cui corrisponde l'equazione di ossido-riduzione:

$$Eh = 1,56 + 0,059 \text{ pH} + 0,059 \text{ pS}^{2-} + 0,0296 \log P_{\text{CO}_2}$$

che è l'equazione della retta che delimita i campi di stabilità delle due fasi. Il sistema relativo alla coppia può essere quindi rigorosamente definito solo se sono note le variabili Eh, pH, pS^{2-} (logaritmo negativo della attività degli ioni S^{2-}) e P_{CO_2} . Tra queste solo al pH si può attribuire un valore fisso, essendo esso determinato, nelle soluzioni interstiziali dei sedimenti marini, in valori compresi fra 7,0 e 8,0. Le attività di S^{2-} e di CO_2 sono invece legate ai processi di decomposizione della materia organica catalizzati da batteri, i quali difficilmente sono prevedibili nei loro meccanismi di svolgimento. Da qui l'indicazione di BERNER (1971) per l'utilizzazione di diagrammi binari o ternari in cui alla variabile Eh vengono associate, di volta in volta, altre variabili a seconda del tipo di sistema in esame, mantenendo fisso il valore della variabile pH.

Peraltro è noto che in diagenesi precoce la componente organica si configura come elemento scatenante i processi ossido-riduttivi, essendo essa unica componente riducente contro una serie di prodotti ossidanti come O_2 in soluzione, ossidi di Mn, ossidi di Fe, SO_4^{2-} e specie ossidanti, come NO_3^- , provenienti dalla decomposizione della stessa sostanza organica.

Le reazioni relative comportano la mobilitazione delle specie ioniche ridotte del Fe e del Mn assieme a specie come HS^- , HCO_3^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ . Nei casi in cui la sostanza organica si decompone per processi fermentativi si ha la formazione di CO_2 e CH_4 .

L'origine dei minerali autigeni, a spese dei prodotti delle reazioni tra la materia organica e le suddette specie ossidanti e di altre reazioni come quelle relative alla solubilizzazione di altre fasi nei sedimenti, è legata a una serie di fattori. Tra questi: la mobilità geochimica, i processi di diffusione, l'influsso di acque sotterranee, centri di nucleazione di nuove fasi, e le cinetiche di formazione relative ad esse. A proposito di questo ultimo fattore si intuisce che alcune reazioni, come la formazione della pirite e del fosfato tipo la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, siano determinate dalla cinetica della decomposizione della sostanza organica per via batterica.

L'approccio teorico a questa problematica, estremamente complesso, è sviluppato da BERNER (1971, 1974, 1980) e LERMAN (1979) ed in molti casi essa muove da dati analitici raccolti attraverso determinazioni in bacini attuali. Da questo punto di vista è da dire che per quello che riguarda le formazioni ricche in ferro i riscontri in ambienti attuali non sono numerosi.

Si aggiunga che le incertezze nella definizione dei campi di stabilità delle fasi autigene di Fe sono anche legate ad una carenza di valori di energia libera di formazione relativi, soprattutto, alle fasi silicatiche ed al fatto che, generalmente, in natura, i minerali si identificano in soluzioni solide, mentre i dati termodinamici codificati si riferiscono a termini puri. Non mancano certo i tentativi, anche validi, di valutare i valori di energia libera di molte fasi silicatiche muovendo dalla

assunzione che gli ossidi e gli idrossidi componenti quelle fasi hanno, in esse, energie libere di formazione fisse (TARDY e GARRELS, 1974).

Tuttavia da questo punto di vista si intuisce quale importante ruolo può avere ancora, in questo settore, la sperimentazione in laboratorio per la simulazione di episodi genetici naturali a bassa pressione e bassa temperatura. Ciò tenendo conto della particolare difficoltà relativa al controllo del potenziale Eh e quindi del rapporto delle attività specie ossidate/specie ridotte per tempi compatibili con le cinetiche di reazione. In letteratura sono descritte sintesi di minerali silicatici sedimentogeni di Fe (HARDER, 1965, 1972, 1978). In esse vengono utilizzate soluzioni in cui le attività del Fe, nei due stati di ossidazione, vengono fissate mediante complessanti organici. Il principio su cui tale tecnica si basa è quello della formazione di complessi organici del Fe, di cui sono note le costanti di stabilità. Tali metodi presentano tuttavia il grave inconveniente di non potere variare, in maniera continua e controllata, il rapporto $a_{Fe^{2+}}/a_{Fe^{3+}}$ in una soluzione. Riteniamo che un approccio efficace al problema possa maturare per via elettrochimica, operando con celle dotate di membrane opportune, con la possibilità di imporre e mantenere, mediante potenziostato, differenze di potenziale di volta in volta costanti e controllando i parametri significativi delle soluzioni possibilmente mediante registratore multicanale. In tal senso presso il nostro Istituto sono avviate delle esperienze promettenti che, al momento attuale, hanno consentito di mettere a punto delle celle con membrane al Cl^- e di verificare, in soluzioni di composizione prossima a quella dell'acqua di mare, le variazioni dell'Eh in funzione del rapporto $a_{Fe^{2+}}/a_{Fe^{3+}}$.

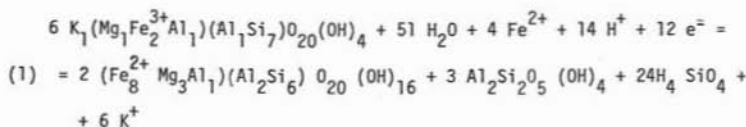
L'approccio chimico-fisico, nei suoi limiti, deve trovare integrazione nello studio delle sequenze paragenetiche attraverso tecniche microscopiche che vanno dalla microscopia convenzionale, a quella a scansione, alla microsonda. Ciò allo scopo di cogliere informazioni indispensabili che derivino da relazioni coerenti fra dati composizionali, sia chimici che mineralogici, e motivi tessiturali. Queste metodologie, che costituiscono un momento fondamentale nella raccolta delle informazioni relative a qualunque ricerca riguardante qualsiasi tipo di roccia, acquista, nel caso delle formazioni sedimentogene di Fe, un rilievo particolare. Ciò per l'attitudine di molte specie mineralogiche presenti in esse, ad assumere tessiture peculiari, determinate da fenomeni di nucleazione su mezzi, i quali, in alcuni casi, sono in grado di governare il rapporto $a_{Fe^{2+}}/a_{Fe^{3+}}$ (microambienti).

Ciò vale soprattutto per le fasi silicatiche autigene come le cloriti ricche in Fe. Queste, nelle formazioni di Fe, non costituiscono mai livelli monomineralici o massa di fondo. Esse si riscontrano sempre, sia nelle formazioni precambriane che in quelle recenti, in pellets, o in riempimenti di pori, o in sostituzione di originari minerali « argillosi », o su nuclei di quarzo e di clorite (HAYES, 1970).

Sono state rilevate da noi evidenze di nucleazione di clorite ricca in Fe^{2+} ($FeO \approx 34\%$) in sostanza organica (LEONE et al., 1975), in cui questa, in forma di detriti, sembra abbia un ruolo essenziale nella nucleazione del minerale per la formazione di microunità tipo pellets. In questi sono presenti a volte associazioni

di politipi strutturali di clorite che inducono a interpretazioni genetiche basate su considerazioni cinetiche, piuttosto che su variazioni termodinamiche.

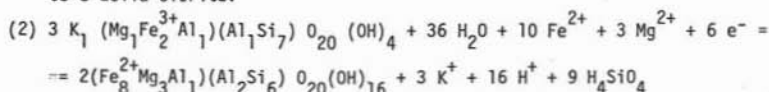
Un esempio di formazione della clorite per sostituzione di originari minerali fillosilicatici è offerto dall'esame dell'associazione clorite-glaucinite riscontrata in una « clay-ironstone » oligo-miocenica siciliana (CALDERONE e LEONE, in preparazione). La caratteristica tessiturale principale della roccia è definita dalla presenza di intraclasti di glauconite in una matrice di siderite micritica. La glauconite è in fase di avanzata trasformazione in clorite (politipo Ib) e chert. Il significato geologico di questa trasformazione va colto nella relazione tessiturale della glauconite con la siderite, vale a dire nella circostanza che pone in rilievo la destabilizzazione della prima fase in un ambiente in cui si stabilizzano il carbonato di Fe, la clorite ricca in Fe^{2+} e lo chert. Un ambiente che è ovviamente caratterizzato da un potenziale Eh più basso e da attività di Fe^{2+} e CO_2 ben diverse delle condizioni in cui si era formata la glauconite. Tra le reazioni glauconite-clorite ricca in Fe ipotizzabili possono essere:



con una costante di equilibrio:

$$K = \frac{a_{\text{K}^+}^6 \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^{24}}{a_{\text{H}^+}^{14} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^4}$$

ovvero, assumendo che rimangano costanti le composizioni della glauconite e della clorite:



con una costante di equilibrio

$$K = \frac{a_{\text{K}^+}^3 \cdot a_{\text{H}^+}^{16} \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^9}{a_{\text{Fe}^{2+}}^{10} \cdot a_{\text{Mg}^{2+}}^3}$$

Le indicazioni delle paragenesi ricavate dalle reazioni, poste a confronto con le realtà composizionali nella roccia, possono certo indurre a delle considerazioni sulle condizioni nelle quali la trasformazione è avvenuta. Ma non è certo facile precisare i valori delle costanti di equilibrio, poichè non sono noti i dati termodinamici relativi alle fasi principali nelle reazioni.

Lo studio delle tessiture nelle facies carbonatiche delle formazioni di Fe si può dire abbia le stesse implicazioni che in qualunque altro tipo di facies carbonatica. Per la definizione di ambienti post-deposizionali è importante precisare le relazioni tessiturali tra fasi come sideriti ed ankeriti ed eventuali loro precursori identificabili in fasi del CaCO_3 ; senza escludere che in diagenesi i minerali possono precipitare anche direttamente dalle soluzioni interstiziali, in assenza di precursori.

Per la caratterizzazione di ambienti deposizionali, quando si ipotizzano, ad esempio, condizioni schiettamente evaporitiche (EUGSTER e CHOU, 1973), non è possibile correlare osservazioni tessiturali a considerazioni relative all'ordine di separazione delle varie fasi. Ciò perchè la precipitazione di queste avviene solitamente in condizioni di sovrassaturazione, al di là di una possibile, corretta interpretazione sulla base delle relazioni tra i rispettivi valori delle costanti di equilibrio. Certo le fasi carbonatiche ricche in Fe facilitano, a volte, la possibilità di indurre considerazioni su variazioni composizionali delle soluzioni interstiziali nei processi post-deposizionali. Ciò si verifica soprattutto nell'esame dei cristalli zonati caratterizzati da variazioni composizionali da zona a zona. Per questi un rigoroso esame delle caratteristiche tessiturali (relazioni cemento-matrice) può fornire indicazioni utili su eventuali influenze di acque sotterranee o sul possibile riferimento ad episodi di diagenesi precoce e/o tardiva (KATZ, 1971; SCHOLLE, 1971; BOLES, 1978; CALDERONE et al., 1980).

Infine è da dire che nello studio delle facies carbonatiche un ruolo significativo, per la caratterizzazione delle condizioni di formazione, possono avere le misure isotopiche relative agli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno.

Per quello che riguarda il primo elemento ricordiamo che la decomposizione della materia organica, per fermentazione o per ossidazione, nei processi di diagenesi più o meno precoci, portano alla formazione di bicarbonato che può essere introdotto nel sistema sedimento-soluzioni interstiziali. I carbonati autigeni possono essere variamente influenzati nel rapporto degli isotopi del carbonio che entra nella loro composizione (BECKER e CLAYTON, 1972; CURTIS, 1977; IRVIN et al., 1977).

Per quello che riguarda l'ossigeno si intuiscono le possibili variazioni nella composizione isotopica nelle soluzioni, dall'ambiente deposizionale sino alla compattezza dei sedimenti, per eventuali processi evaporitici e/o per mescolamento con acque di origine meteorica. Le variazioni possono anche verificarsi per gradiente geotermico, in condizioni di sepoltura profonda, nei fluidi che influenzano, dal punto di vista degli isotopi dell'ossigeno, il cemento carbonatico delle rocce (FRITZ et al., 1971; BOLES, 1978; DICKSON e COLEMAN, 1980; FRIEDMAN e MURATA, 1979; HUDSON, 1978). Le incertezze, relativamente all'ossigeno, derivano dalla constatazione che difficilmente alcune fasi carbonatiche, soprattutto le calciti, mantengono la composizione isotopica del momento in cui si sono formate. Ciò avviene per fenomeni di scambio con fluidi secondari, in tempi successivi alla litificazione ed è ovviamente in relazione all'età delle formazioni geologiche interessate.

Ricordiamo di avere quindi puntualizzato tre aspetti fondamentali nell'approccio allo studio delle formazioni sedimentogene ricche in ferro: 1) l'interpretazione termodinamica e le considerazioni cinetiche relative all'origine delle fasi mineralogiche; 2) l'esame delle sequenze paragenetiche per la definizione delle relazioni fra dati composizionali (chimici e mineralogici) e caratteristiche tessiturali dei minerali nel contesto della roccia; 3) determinazioni degli isotopi stabili in alcune facies geochemiche.

Su questa base noi abbiamo esaminato recentemente (CALDERONE et al., 1980)

una « clay-ironstone » in facies carbonatica inserita in una formazione di « bedded cherts » del Giurassico, in Sicilia. Gli strati concrezionari della clay-ironstone, ricchi in carbonati di Fe e Mn, sono intercalati in un'assise di « shales » e sono solitamente costituiti, dal punto di vista tessiturale, da aggregati micritici di manganosiderite in una matrice di chert più o meno abbondante.

Rimandiamo alla nota precedente per tutte le informazioni di dettaglio. Ci limitiamo qui ad illustrare i risultati fondamentali, integrati in nuove determinazioni ai raggi X e in altre misure degli isotopi del carbonio e dell'ossigeno nei carbonati, per una verifica dell'ipotesi relativa all'ambiente di formazione della « clay-ironstone ». Questi risultati sono sintetizzati nella fig. 1. In essa, a sinistra, è lo schizzo di uno strato, dello spessore di 10 cm circa, in cui sono rappresentate le composizioni mineralogiche relative a dodici sottocampioni in corrispondenza di dodici punti, equidistanti l'uno dall'altro, lungo lo spessore della unità geologica. I picchi, corrispondenti al riflesso diffrattometrico 10 $\bar{1}$ 4 indicano, nei termini delle loro altezze, le quantità relative della manganosiderite per ciascun punto; mentre i segmenti, in continuazione di ciascun picco, rappresentano le quantità corrispondenti di carbonatoapatite.

Nella zona centrale dello strato, caratterizzata dai tenori più bassi di manganosiderite e più elevati di carbonatoapatite, è un adunamento di impronte di cristalli che considerazioni morfologiche e composizionali inducono ad attribuire ad originari cristalli di gesso. Queste impronte sono solitamente riempite da carbonato di calcio e da pirite in tessiture framboidali.

Nella parte mediana della figura sono i profili relativi alle quantità degli elementi più significativi nei vari sottocampioni. All'estrema destra sono rappresentate le variazioni di $\delta^{13}\text{C}$ nella frazione carbonatica. I valori di $\delta^{18}\text{O}$, relativi alla CO_2 nella manganosiderite, risultano significativamente positivi, soprattutto se posti a confronto con i valori di altre facies carbonatiche della successione in cui affiora la « clay-ironstone » studiata.

La quantità della frazione detritica è pressochè costante nei vari sottocampioni. Quasi assente è la pirite, a parte quella presente nelle impronte dei cristalli di cui sopra.

L'esame generale della figura pone in evidenza un andamento ciclico di tutte le variazioni, con una correlazione positiva tra Fe e Mn ($r_{\text{Fe/Mn}} = 0,95$) ed una correlazione negativa fra manganosiderite e carbonatoapatite ($r = -0,96$).

I valori significativamente negativi di $\delta^{13}\text{C}$ danno testimonianza di un contributo di CO_2 biogenico nella formazione del carbonato di Fe e Mn. Il minimo di questi valori corrisponde al tenore più elevato di carbonatoapatite, per un'indicazione che il fosforo possa derivare sostanzialmente dalla decomposizione della materia organica. I valori discretamente positivi del $\delta^{18}\text{O}$ erano attribuiti ad un'attività evaporitica nel bacino di formazione.

Queste ed altre considerazioni (CALDERONE et al., 1980), comprese quelle riguardanti le previsioni termodinamiche relative all'associazione pirite-siderite, avevano indotto ad un modello genetico che qui confermiamo.

Secondo questo modello il ciclo di eventi, attraverso i quali ogni strato della formazione ricca in Fe si forma, è controllato sostanzialmente da due fattori: 1) l'attività evaporitica nel bacino di formazione; 2) l'intensità di influsso, in esso, di acque sotterranee. Queste ultime e i minerali detritici di natura argillosa potrebbero essere responsabili del trasporto del Fe e del Mn nel bacino.

La manganosiderite e la carbonatoapatite si formano dopo la sepoltura, in

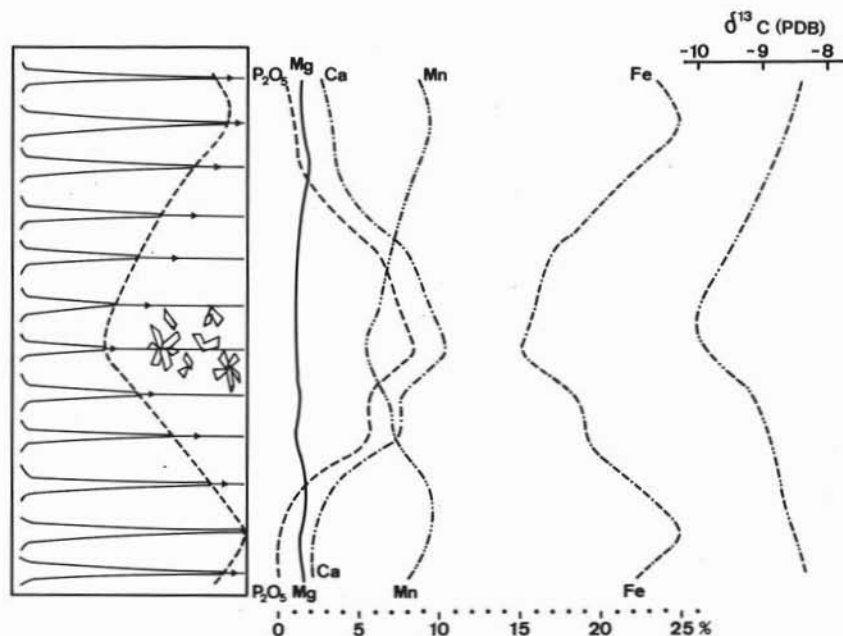


Fig. 1. — A sinistra della figura è lo schizzo di uno strato, dallo spessore di 10 cm circa, in cui i picchi, relativi al riflesso 1014 della manganosiderite, corrispondono, nei termini delle loro altezze, a quantità relative del carbonato in dodici sottocampioni ricavati dalla unità geologica. I segmenti, in continuazione di ciascun picco, riguardano, nei termini delle loro lunghezze, quantità relative di carbonatoapatite. Nella parte mediana dello strato un adunamento di impronte attribuite ad originari cristalli di gesso. Nel resto della figura sono rappresentate le corrispondenti variazioni composizionali chimiche e le variazioni di $\delta^{13}\text{C}$ nelle frazioni carbonatiche.

diagenesi precoce, a spese di originari sedimenti ricchi in carbonato di calcio e ossidi di Fe e Mn, con il contributo della materia organica, responsabile, attraverso la sua decomposizione, della mobilitazione del Fe, del Mn e del P nelle soluzioni interstiziali.

In questo senso, per ogni strato, il ciclo sarebbe caratterizzato, dal basso verso l'alto, da una graduale diminuzione dell'intensità del flusso di acque sotterranee a favore di un corrispondente incremento dell'attività evaporitica, sino ad un massimo di questa, che, nel caso della fig. 1, coincide con la zona mediana dello strato. In corrispondenza di questa zona vengono rilevate le impronte di cristalli attribuiti a gesso. Da quel punto all'altra superficie limite dello strato si ha una

inversione delle relazioni fra i due fattori. Il nuovo, graduale aumento del flusso di acque sotterranee porta ad una diluizione delle soluzioni interstiziali con la conseguente dissoluzione dei cristalli di gesso e la formazione, al posto di esso, di carbonato di Ca e pirite. Le impronte dei cristalli evaporitici sono gli unici punti in cui si è rilevata la presenza del termine calcico dei carbonati.

La pirite, nelle stesse impronte, si formerebbe a spese dello SO_4^{2-} derivante dalla dissoluzione del gesso, in un ambiente anaerobico, caratterizzato ancora da certa attività di Fe^{2+} .

La formazione preferenziale della carbonatoapatite rispetto ad un fosfato di Fe tipo vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sarebbe motivata dalla solubilità delle apatiti che è notevolmente inferiore rispetto a quella del fosfato di Fe. Le costanti di equilibrio, in soluzione acquosa, delle due fasi, in condizioni standard, sono rispettivamente: $K_{\text{viv.}} = 10^{-36}$ (NRIAGU, 1972); $K_{\text{ap.}} = 10^{-59}$ (EMERSON, 1976).

Peraltro riscontri attuali di vivianite in associazione con siderite sono riportati da vari autori (ANTONY, 1978; BRICKER e TROUP, 1975; POSTMA, 1977).

Di certo questo modello non può essere considerato unico per le « clay-ironstone » in facies geochimica carbonatica. Noi abbiamo evidenze di differenze significative in altre situazioni geologiche (CALDERONE et al., in preparazione).

È chiaro che questo approccio, nella sua articolazione, non differisce sostanzialmente dalla filosofia generale che riguarda lo studio di qualunque sistema geologico. Esso serve, se mai, a ribadire il concetto dell'opportunità, in geologia, di una raccolta di informazioni, la più articolata e coerente possibile, nel tentativo che l'analisi dei dati conduca ad una sintesi corrispondente ad un'interpretazione possibilmente univoca.

BIBLIOGRAFIA

- ANTONY R.S. (1977) - *Iron-rich rhythmically laminated sediments in Lake of the Clouds, northeastern Minnesota*. Limnol. Oceanogr., 22, 45-54.
- BECKER R.H. e CLAYTON R.N. (1972) - *Carbon isotopic evidence for the origin of a banded iron-formation in Western-Australia*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 36, 577-595.
- BERNER R.A. (1971) - *Principles of chemical sedimentology*. McGraw Hill, New York.
- BERNER A.A. (1974) - *Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulfur, phosphorus and silicon in anoxic marine sediments*. The Sea, vol. IV, Ed. Goldberg E.D.
- BERNER R.A. (1980) - *Early diagenesis. A theoretical approach*. Ed. Holland H.D. Princeton University Press, Princeton, New Jersey.
- BOLES J.R. (1978) - *Active ankerite cementation in the subsurface Eocene of Southwest Texas*. Contrib. Mineral. Petrol., 68, 13-22.
- BRICKER O.P. e TROUP B.N. (1975) - *Sediment-water exchange in Chesapeake Bay*. In L.E. Cronin (Editor), Estuarine Research, vol. 1, Academic Press, New York, N.Y.
- CALDERONE S., DONGARRÀ G., LEONE M., LONGINELLI A. (1980) - *Significato delle « clay-ironstones » nella successione imerese (Sicilia)*. Rendic. Soc. It. Miner. Petrol., 36, I, 207-233.

- CURTIS C.D. (1977) - *Sedimentary geochemistry: environments and processes dominated by involvement of an aqueous phase*. Phil. Trans. R. Soc. Lond., A. 286, 353-372.
- DICKSON J.A. e COLEMAN M.L. (1980) - *Changes in carbon and oxygen isotope composition during limestone diagenesis*. Sedimentology, 27, 107-118.
- EMERSON S. (1976) - *Early diagenesis in anaerobic lake sediments: chemical equilibria in interstitial waters*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 40, 925-934.
- EUGSTER H.P. e CHOU I.M. (1973) - *The depositional environment of Precambrian banded Iron-formations*. Econ. Geol., 68, 1144-1168.
- FRIEDMAN I., MURATA K.J. (1979) - *Origin of dolomite in Miocene Monterey shale and related formations in the Temblor Range, California*. Geoch. et Cosmochim. Acta, 43, 1357-1365.
- FRITZ P., BINDA P.L., FLINSBEE F.E., KROUSE H.R. (1971) - *Isotopic composition of diagenetic siderites from Cretaceous sediments in Western Canada*. Journ. of Sed. Petr., 41, 282-288.
- GARRELS R.M. e CHRIST C.L. (1965) - *Solutions minerals and Equilibria*. Harper e Row, New York.
- GARRELS R.M., PERRY JR. E.A., MACKENZIE F.I. (1973) - *Genesis of precambrian iron-formation and the development of atmospheric oxygen*. Econ. Geol., 68, 1173-1179.
- HARDER H. (1965) - *Experimente zur «Ausfällung» der Kieselsäure*. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 429-442.
- HARDER H. (1972) - *The role of magnesium in the formation of smectite minerals*. Chem. Geol., 10, 31.
- HARDER H. (1978) - *Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions*. Clays and Clay Minerals, 26, 65-72.
- HAYES B.J. (1970) - *Polytypism of chlorite in sedimentary rocks*. Clays and Clay Minerals, 18, 285-306.
- HUDSON J.B. (1978) - *Concretions, isotopes and the diagenetic history of the Oxford Clay (Jurassic) of Central England*. Sedimentology 25, 339-370.
- IRVIN H., CURTIS C., COLEMAN M. (1977) - *Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments*. Nature, 269, 209-213.
- JAMES H.L. (1954) - *Sedimentary facies of iron formation*. Econ. Geol., 49, 253-291.
- JAMES H.L. (1966) - *Chemistry of iron-rich sedimentary rocks*. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 440 W.
- KATZ A. (1971) - *Zoned dolomite crystals*. Journ. of Geology, 79, 38-51.
- LEONE M., ALAIMO R., CALDERONE S. (1975) - *Genesis of chlorite pellets from mesozoic bedded cherts of Sicily*. Journ. of Sed. Petr., 45, 618-628.
- LERMAN A. (1979) - *Geochemical processes water and sediment environments*. John Wiley & Sons, New York.
- NRIAGU J.O. (1972) - *Stability of vivianite and join-pair formation in the system $Fe_2(PO_4)_3$ - H_2PO_4 - H_2O* . Geochim. et Cosmochim. Acta, 36, 459-470.
- POSTMA D. (1977) - *The occurrence and chemical composition of recent Fe-rich mixed carbonate in a river bog*. Journ. Sediment. Petrol., 47, 1089-1098.
- SCHOLLE P.A. (1971) - *Diagenesis of deep-water carbonate turbidites, Upper Cretaceous Monte Antola Flysch, Northern Appennines, Italy*. Journ. Sed. Petr., 41, 233-251.
- TARDY Y. e GARRELS R.M. (1974) - *A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates*. Geoch. et Cosm. Acta, 38, 1101-1116.