

MARIO BARBIERI *

PROBLEMI CONNESSI CON LA GEOCHIMICA DEI MINERALI DETRITICI E DI ALCUNI MINERALI DI NEOFORMAZIONE ENTRO I SEDIMENTI: SIGNIFICATO DELLA PRESENZA IN ESSI DI PARTICOLARI ELEMENTI CHIMICI **

RIASSUNTO. — Nella presente relazione sono illustrati, sulla base di numerosi esempi, i risultati di uno studio geochimico delle rocce sedimentarie e viene prospettata l'utilità di tali ricerche per la valutazione e la soluzione di numerosi ed importanti problemi geologici. Particolare attenzione è rivolta alle possibilità di studio dei materiali detritici e di alcuni minerali autigeni presenti nei sedimenti. L'impiego delle tecniche isotopiche nella determinazione dell'età di formazione dei sedimenti può consentire ricostruzioni di carattere paleogeografico e paleotettonico. A tale scopo vengono analizzati sia i minerali detritici che quelli di neoformazione. Mentre l'età dei minerali detritici consente di risalire alle possibili rocce madri presenti all'interno del bacino sedimentario, l'età radiometrica dei costituenti autigeni dei sedimenti consente di stabilire l'età della loro messa in posto.

Tra i minerali autigeni dei sedimenti vengono trattati in particolare le bauxiti, i minerali argillosi, le zeoliti ed i minerali evaporitici.

Lo studio geochimico dei depositi di bauxite ha evidenziato che tali materiali sono arricchiti in numerosi elementi maggiori, minori e/o in traccia nei confronti delle rocce ignee, metamorfiche o sedimentarie responsabili della loro formazione. Dopo la discussione circa i processi chimico-fisici che presiedono alla genesi ed alla evoluzione diagenetica dei depositi di bauxite, viene prospettata la possibilità di riconoscere, su basi geochimiche, il tipo di roccia da cui esse si sono originate. La distribuzione di alcuni elementi minori ha consentito, ad esempio, di riconoscere che la deposizione delle bauxiti carsiche dell'Austria è avvenuta a spese di rocce basiche ed ultrabasiche.

La distribuzione di elementi minori nei minerali argillosi è stata spesso utilizzata per distinguere se i sedimenti in cui essi sono contenuti si sono depositi in ambiente continentale o in ambiente marino. Viene discusso il significato ambientale della concentrazione di boro nei minerali argillosi e l'utilità dell'impiego del rapporto B/V per discriminare tra argille di ambiente marino e continentale. Tra i minerali argillosi dei sedimenti un'attenzione particolare è rivolta allo studio delle glauconiti. Un attento studio geochimico di tale minerale permette una sicura attribuzione cronologica dei sedimenti in cui è presente glauconite.

Per quanto riguarda i minerali del gruppo delle zeoliti vengono discussi i processi che portano alla loro genesi e viene prospettata la possibilità di riconoscere i materiali da cui le zeoliti possono essere formate. Viene sottolineato il significato della distribuzione del litio nei sedimenti a zeoliti. Infatti, sulla base delle note caratteristiche di tale elemento, è possibile ipotizzare la partecipazione di materiale vulcanico al processo di formazione delle zeoliti, anche laddove tali materiali possono essere stati completamente diagenizzati.

Infine viene illustrata l'utilità di uno studio geochimico dei minerali evaporitici marini. Tale studio può consentire la ricostruzione delle condizioni chimico-fisiche ambientali esistenti al momento della deposizione, l'influenza dei processi diagenetici che possono indurre variazioni

* Istituto di Geochimica dell'Università di Roma. ** Lavoro presentato al Congresso della SIMP in Bari nell'ottobre 1980.

composizionali anche notevoli e la determinazione dell'età dell'evento evaporitico. Viene discusso in particolare un aspetto molto attuale della geochimica isotopica dello stronzio nei gessi, anidriti e celestiti marine. Tale composizione isotopica può essere utilizzata per datare l'evento evaporitico.

Introduzione

Le rocce sedimentarie costituiscono una percentuale molto bassa dei materiali crostali, eppure la loro importanza è fondamentale nello studio dell'evoluzione della parte della Terra accessibile alla nostra osservazione diretta.

I sedimenti possono essere studiati sotto gli aspetti più diversi (paleontologico, sedimentologico, mineralogico, petrografico, ecc.) uno di questi è quello geochimico.

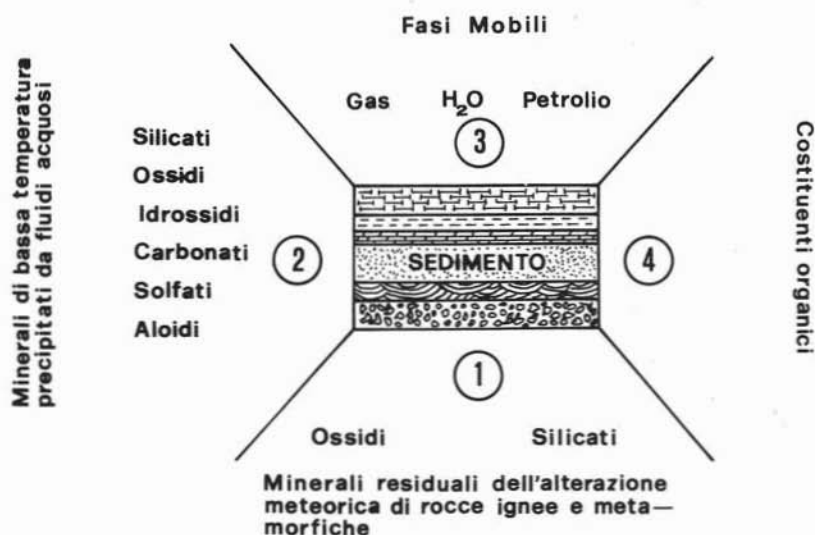


Fig. 1. — Classificazione genetica dei materiali costituenti le rocce sedimentarie (da DEGENS, 1957, modif.).

Lo scopo di questa relazione è quello di focalizzare l'attenzione su alcuni aspetti della geochimica dei sedimenti e di prospettare l'utilità di tali ricerche per la valutazione e la soluzione di alcuni dei numerosi ed importanti problemi della geologia.

Per comodità di esposizione immaginiamo di suddividere un sedimento idealizzato in quelle che sono le componenti più frequenti in esso contenute (fig. 1):

- 1) materiali di natura detritica;
- 2) materiali di neoformazione;
- 3) fasi fluide;
- 4) materiali di natura organica.

In questa sede verranno illustrate le possibilità di uno studio geochimico di alcuni dei materiali del primo e del secondo gruppo.

Materiali detritici

I minerali costituenti le rocce ignee e metamorfiche, sottoposti alle azioni chimico-fisiche degli agenti dell'alterazione esogena, mostrano comportamenti molto differenti. Alcuni di essi infatti vengono completamente alterati, mentre altri risultano dotati di un'elevata stabilità. Il destino di tali minerali primari, delle rocce ignee e metamorfiche, è determinato dunque dalla loro risposta agli agenti esogeni.

La presenza, l'assenza o l'abbondanza di alcuni minerali primari in un sedimento, possono essere usate per interpretare un gran numero di processi connessi con la messa in posto dei sedimenti e con la loro diagenesi. Ad esempio possono fornire indicazioni relative alla natura della roccia madre, al tipo di alterazione e di trasporto subito dai materiali primari, alla paleogeografia ed alla paleotettonica della regione in studio, ecc.

A questo scopo accanto alle osservazioni di carattere petrografico può risultare molto utile l'impiego dei principi e dei metodi di studio propri della geochimica.

Qui di seguito vengono discusse alcune possibilità di una caratterizzazione geochimica della componente detritica dei sedimenti.

Geochimica dei minerali detritici contenuti nei sedimenti

DETERMINAZIONI CRONOLOGICHE RADIOMETRICHE

L'impiego delle tecniche isotopiche per la determinazione dell'età di formazione dei sedimenti è poco applicata, in quanto sono scarsi i minerali di neoformazione che si prestano a tale scopo. Sono soprattutto le glauconiti, le silviti ed in qualche raro caso i feldspati potassici che possono essere usati per la datazione assoluta dei sedimenti in cui sono contenuti. Tuttavia KRYLOV (1961), VISTELIUS (1964) e MILLER (1979) hanno sottolineato che l'età dei materiali detritici contenuti nei sedimenti possono essere utilizzate per ricostruzioni di carattere paleogeografico e paleotettonico. In particolare il metodo K-Ar può essere proficuamente impiegato in quanto, spesso, nei sedimenti sono presenti numerosi minerali detritici contenenti potassio ed inoltre si tratta di minerali che presentano un'elevata retentività dell'argon radiogenetico.

KRYLOV (1961) suggerisce di analizzare sia i minerali di potassio separati dai frammenti detritici di roccia, che i frammenti rocciosi stessi e di confrontare le età radiometriche ottenute, con quelle delle rocce ignee e metamorfiche presenti all'interno del bacino sedimentario. Nel caso in cui tali rocce presentino età tra loro differenti, l'età dei frammenti detritici può essere usata per ricostruzioni di natura paleogeografica e paleotettonica.

A tale proposito è molto interessante lo studio condotto da KRYLOV (1961) sui

sedimenti fluvio-glaciali dell'Europa settentrionale e centrale, sui depositi costieri del Mar Nero e sulle possibili rocce madri presenti all'interno degli stessi bacini sedimentari.

Osservando la figura 2 appare evidente che l'età dei depositi fluvio-glaciali dell'Europa centro-settentrionale, che hanno subito un trasporto per centinaia di km, corrisponde a quella delle rocce cristalline della Svezia meridionale e della Finlandia.

Analogamente le sabbie costiere del Mar Nero hanno età identiche a quelle delle rocce cristalline della piattaforma russa (500 m.a.), dei Carpazi (1020 m.a.) e del Danubio (300 m.a.).

L'età radiometrica di eventuali costituenti autigeni dei sedimenti, consentirà di stabilire l'età della loro messa in posto.

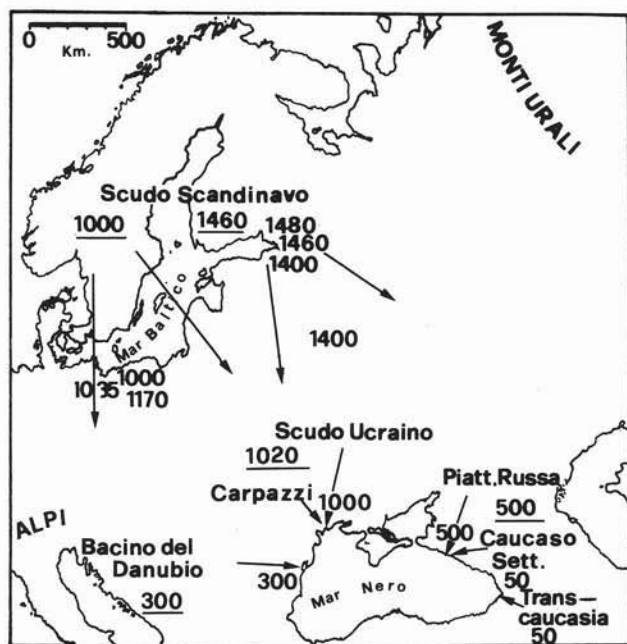


Fig. 2. — Età K-Ar dei materiali detritici di alcuni sedimenti dell'Europa settentrionale e del Mar Nero in relazione con l'età delle rocce madri; le età delle rocce madri sono sottolineate (da KRYLOV, 1961).

Lo studio di KRYLOV risulta particolarmente interessante in quanto dimostra che, in pratica, i minerali di potassio non hanno perduto argon durante le fasi connesse coi processi di alterazione, di trasporto e di sedimentazione.

Ricostruzioni paleogeografiche e paleotettoniche di questo tipo possono essere condotte mediante determinazioni di età radiometriche basate su altri metodi quali, ad es., U-Th, nel caso di zirconi detritici, Rb-Sr ancora nel caso di minerali contenenti potassio, sempre però con l'accorgimento che debbono essere analizzati quei minerali che risentono meno delle azioni dovute ai processi di alterazione, di trasporto e di sedimentazione.

CHIMISMO DEI MINERALI DETRITICI DEI SEDIMENTI

La determinazione della composizione chimica dei frammenti detritici dei sedimenti, non sempre fornisce informazioni del tipo di quelle descritte nel paragrafo precedente. Infatti, ad esempio, lo studio chimico dei concentrati feldspatici o anfibolici prelevati dai sedimenti, può condurre a ricostruzioni paleogeografiche o paleotettoniche non corrette, dal momento che tali concentrati possono risultare costituiti da minerali provenienti da rocce e da aree molto differenti.

L'impiego della microsonda elettronica, in questo caso, attualmente, costituisce un ottimo sussidio nello studio della componente detritica dei sedimenti e consente di risalire alle rocce madri, analogamente alle determinazioni radiometriche.

In questo caso può risultare molto utile la determinazione di alcuni elementi minori ed in traccia, quali gli elementi delle Terre Rare, gli elementi ferro-magne-siaci e, tra gli elementi alcalini, il Li, Rb e Cs.

ISOTOPHI STABILI

Tra gli isotopi stabili che meglio si prestano allo studio dei materiali detritici contenuti nei sedimenti, ricordiamo gli isotopi dell'ossigeno, dell'idrogeno, dello zolfo e dello stronzio.

La determinazione della composizione isotopica di tali elementi consentirà di riconoscere le rocce dalle quali provengono i minerali e quindi consentire di controllare le ipotesi di ricostruzione paleoambientali e paleotettoniche formulate su basi cronologiche e su basi chimiche.

Minerali di bassa temperatura e precipitati da soluzioni acquose

IDROSSIDI DI ALLUMINIO

Gli idrossidi di alluminio maggiormente rappresentati nei sedimenti sono: gibbsite, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$; boemite, $\gamma\text{-AlO}\cdot\text{OH}$ e diasporo, $\alpha\text{-AlO}\cdot\text{OH}$.

Le rocce costituite essenzialmente da tali idrossidi vengono denominate bauxiti; esse contengono inoltre: kaolinite, ossidi e idrossidi di ferro e titanio e quarzo.

Allorchè il tenore in ossidi e idrossidi di Fe assume percentuali elevate, si formano dei sedimenti denominati lateriti.

Il termine bauxite, come è noto, è stato introdotto da BERTHIER nel 1821, per indicare i sedimenti ricchi in Al_2O_3 rinvenuti a Le Baux (Francia). LIEBRICH (1892) fu il primo autore ad estendere il termine ai prodotti dell'alterazione esogena, ricchi in gibbsite, riconducibili a rocce basaltiche, nella regione tedesca del Vogelsberg.

Il termine bauxite viene usato, dunque, per indicare materiali ricchi in Al_2O_3 , ma poveri in elementi alcalini ed alcalino-terrosi, originati in seguito all'alterazione esogena di rocce preesistenti.

Vengono definiti depositi bauxitici quegli accumuli di materiali contenenti

oltre il 45-50 % di Al_2O_3 , meno del 20 % di Fe_2O_3 e tra il 3-5 % di silice combinata.

Depositi di bauxite sono diffusi su molte zone della terra ed appartengono a periodi geologici che vanno dal Paleozoico all'attuale.

La bauxite rappresenta un prodotto di notevole importanza economica, in quanto costituisce la materia prima dalla quale si estrae l'alluminio. I grossi accumuli di bauxite si formano attraverso numerosi processi che possono venire così schematizzati (KENNEDY, 1959):

- 1) per precipitazione diretta;
- 2) quale prodotto diretto di alterazione di rocce preesistenti;
- 3) quale termine finale della desilicizzazione delle argille.

Le bauxiti possono originarsi a spese di qualunque tipo di roccia contenente Al, la quale venga sottoposta a processi di alterazione connessi con variazioni climatiche tropicali, alternativamente secco-umide, che determinano l'accumulo di idrossidi di Al. Per giustificare i grossi depositi di bauxite, oltre alle condizioni climatiche del tipo suddetto, sono necessarie anche condizioni topografiche particolari, quali ad esempio una morfologia del rilievo poco accentuata, accompagnata da intense fluttuazioni stagionali della tavola d'acqua.

Allorchè nelle rocce entro cui avvengono tali fluttuazioni è presente della lignite o comunque della sostanza organica, le acque possono arricchirsi di CO_2 ed aumentare così il loro potere aggressivo nei confronti delle rocce circostanti. Un effetto lisciviante analogo si verifica allorchè le rocce contengono solfuri; tali rocce possono subire intensi processi di alterazione e dare origine ad accumuli di bauxite.

CHIMISMO DELLE BAUXITI

Le bauxiti presentano una composizione chimica molto variabile, che dipende da almeno quattro importanti fattori:

- 1) dall'ammontare di un certo elemento nella roccia madre;
- 2) dall'associazione chimica di elementi specifici che sono più o meno stabili durante l'alterazione esogena;
- 3) dall'intensità del drenaggio durante l'alterazione, che può dar luogo:
 - a) a precipitazione in situ (arricchimento relativo),
 - b) a trasporto di elementi in seguito a movimenti orizzontali delle acque del sottosuolo;
- 4) dall'alterazione dovuta ai processi diagenetici.

Perchè possa formarsi la bauxite è indispensabile che le rocce madri contengano Al, Fe e Si. Talvolta alcuni depositi sono impoveriti in SiO_2 e sono caratterizzati da un rapporto Al/Fe corrispondente a quello delle rocce madri; tali depositi vengono definiti « ferroalliti » e si rinvencono su rocce ignee e nella maggior parte delle bauxiti in giacitura carsica. Allorchè durante la diagenesi delle bauxiti il ferro viene rimosso più velocemente della silice, si formano i depositi detti « sialliti ».

La rimozione del ferro e della silice dà origine ai depositi di alluminio quasi puro: le cosiddette « alliti ».

Il trasporto di Fe, Al e Si, in forma ionica o colloidale, nelle acque del sottosuolo, per distanze considerevoli, sia in senso verticale che orizzontale, può portare all'accumulo di notevoli quantitativi di bauxite.

Oltre all'alluminio, al ferro ed al silicio le bauxiti possono contenere numerosi elementi minori e/o in traccia in concentrazioni talora di importanza economica.

Nella tabella 1 vengono messi a confronto i dati relativi alla concentrazione di alcuni elementi nella crosta terrestre e nelle bauxiti (BENESLAVSKY, 1963).

TABELLA 1

Concentrazione (in %) di alcuni elementi nella crosta terrestre e nelle bauxiti

Elemento	Bauxiti	Crosta	Concentrazione
Al	30,16	7,45	4,05
Fe	9,99	4,20	2,38
Si	3,80	26,00	0,15
Ti	1,64	0,64	2,56
Ca	0,81	3,25	0,25
C	0,515	0,35	-
S	0,50	0,10	5,00
K	0,36	2,35	0,15
P	0,13	0,12	1,08
Mg	0,09	2,35	0,038
Na	0,08	2,40	0,03
Mn	0,076	0,10	0,76
V	0,062	0,02	3,10
Cr	0,055	0,03	1,83
Cu	0,023	0,01	2,30
Zn	0,021	0,02	1,05
Ga	0,0035	-	-

GEOCHIMICA DEI DEPOSITI DI BAUXITE

È stato detto in precedenza che i depositi di bauxite sono arricchiti in numerosi elementi maggiori, minori e/o in traccia nei confronti delle rocce ignee, metamorfiche o sedimentarie, responsabili della loro formazione.

ELEMENTI MAGGIORI

Silice - Durante la diagenesi precoce dei depositi di bauxite, di regola, si osserva che ad un arricchimento in SiO_2 si accompagna una diminuzione del tenore in Al_2O_3 . Esiste una correlazione positiva tra la diminuzione del contenuto di silice e l'intensità del drenaggio del deposito, infatti la maggior parte delle bauxiti presentano notevoli variazioni composizionali sia in senso laterale che verticale, passando da sialliti ($\text{SiO}_2 = 40\%$), ad alliti o ferroalliti ($\text{SiO}_2 = 2\%$).

Allumina - Se durante la diagenesi precoce di un deposito di bauxite si verificano condizioni favorevoli di drenaggio, di regola si osserva una rimozione della

silice ed un aumento del tenore di Al_2O_3 . In questo caso l'alluminio può risultare arricchito del 300-400 % rispetto alla roccia madre.

Ferro - Nelle bauxiti formate a spese di rocce ignee si osserva sia un arricchimento relativo che assoluto in ferro. L'arricchimento relativo nelle ferroalliti riflette il rapporto Al/Fe delle rocce madri. In alcune parti superficiali dei depositi bauxitici possono prodursi delle concrezioni ferrose nelle quali il contenuto di Fe_2O_3 può arrivare al 50-60 %.

TABELLA 2

Confronto tra il contenuto di TiO_2 di bauxiti e rocce ad esso collegate geneticamente

	Basalto, Gujerat (India)	Basalto, Gujerat (India)	Basalto, Udagiri (India)	Basalto, Udagiri (India)	Siente nefelica, Saline Cy. (U.S.A.)	Zona a concrezioni, Saline Cy. (U.S.A.)	Charnokite, Katagiri (India)	Bauxite 2, Katagiri (India)	Charnokite, Yeraud II (India)	Bauxite 7, Yeraud II (India)	Dacite, Manus Island (Australia)	Bauxite, Manus Island (Australia)
SiO_2	54,26	0,6	50,51	1,2	56,51	1-7	67,03	2,67	64,14	0,19	67,31	0,36
Al_2O_3	17,26	64,2	17,18	54,2	21,11	51-61	14,99	53,07	18,85	57,10	14,22	57,71
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	11,65	1,2	14,59	4,2	3,0	1-4	6,4	9,94	5,13	9,03	5,58	10,84
TiO_2	0,81	2,9	2,58	4,3	0,5	1-4	0,91	1,57	0,70	1,88	0,53	1,09
TiO_2 (bauxite/roccia)		3,6		1,7		2-8		1,7		2,7		2,1
Al_2O_3 (bauxite/roccia)		3,7		3,2		2-3		3,5		3,0		4,0

(da VALETON, 1972; modificata)

La maggior parte delle bauxiti carsiche e di quelle che giacciono al di sopra di rocce ignee basiche, mostrano rapporti Al/Fe simili; ciò consente di ritenere che gran parte delle bauxiti carsiche si sarebbero formate a spese di rocce ignee basiche.

Il contenuto di Fe_2O_3 delle bauxiti rosse carsiche varia tra il 20-30 %, quindi tali bauxiti sono arricchite in ferro del 300-400 % nei confronti delle rocce madri.

Durante la diagenesi, l'epigenesi e l'alterazione, di regola si osserva una rimozione del ferro e si possono formare bauxiti chiare con tenori massimi di Fe_2O_3 dell'ordine dell'1-2 %.

Titanio - Un elemento molto arricchito nelle bauxiti è il titanio; esso può essere contenuto in questi depositi sia sotto forma di minerale detritico (rutile, titanomagnetite, ilmenite), che sotto forma di anatasio di neoformazione durante la diagenesi.

Nello schema che segue vengono riassunte le caratteristiche della distribuzione geochimica del titanio nelle bauxiti:



I tenori di titanio nelle bauxiti possono raggiungere valori anche molto elevati, fino al 15-32 %.

Dai dati riportati nella tabella 2 si può osservare come esista una dipendenza molto stretta tra il contenuto di TiO_2 della roccia madre, la fase minerale in cui esso è presente (cioè maggiore o minore stabilità) e contenuto di TiO_2 delle bauxiti.

Nelle bauxiti carsiche il contenuto medio di TiO_2 oscilla tra il 3 ed il 4 %; il titanio è presente sotto forma di anatasio, minerale di neoformazione, di dimensioni submicroscopiche.

Di regola ad un aumento di TiO_2 nelle bauxiti carsiche corrisponde un arricchimento in Al_2O_3 ; tale arricchimento risulta ancora più evidente in alcuni stadi diagenetici, allorchè si verificano ripetuti fenomeni di dissoluzione e di precipitazione (v. fig. 3).

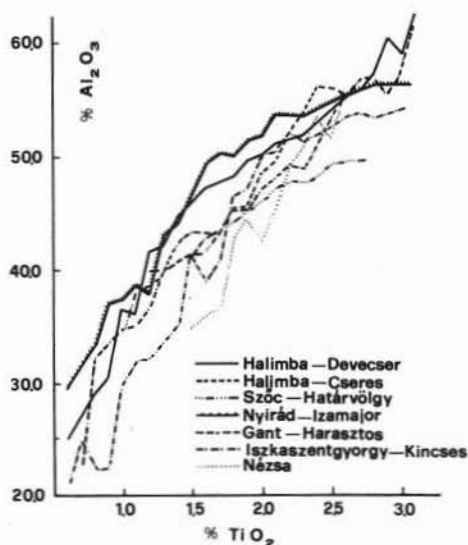


Fig. 3. — Relazioni tra TiO_2 e Al_2O_3 nelle bauxiti carsiche dell'Ungheria (da BARDOSY e BARDOSY, 1954).

arricchimento talvolta può essere tale, che alcuni depositi di bauxite a tenori in alluminio non molto elevati, possono essere sfruttati in quanto consentono di ottenere ad esempio Ti, Ni, Co e Cu in quantità economicamente utili.

Nella letteratura scientifica sono riportati numerosi dati relativi alla distribuzione di elementi minori ed in traccia in bauxiti originate per alterazione esogena di rocce ignee e metamorfiche ed in bauxiti in giacitura carsica.

ELEMENTI MINORI ED IN TRACCIA NELLE BAUXITI

I processi che conducono alla formazione delle bauxiti lateritiche e delle bauxiti spesso intervengono anche nel determinare un arricchimento in alcuni elementi minori ed in traccia. Tale arricchimento

TABELLA 3

Elementi minori (valori espressi in ppm) in sieniti nefeliniche e bauxiti dell'Arkansas

Elemento	Sienite	Bauxite			
		Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
Cr	10	43	89	180	200
Cu	2	13	19	7	10
Ga	20	63	60	93	80
Nb	130	500	580	400	800
Mo	6	10	16	30	20
Zr	500	1200	1200	1300	2000
Ti	5100	7300	11000	10000	18000
Sc	3	5	7	8	6
V	47	60	77	160	100
Mn	970	830	1700	400	500
Y	130	57	200	120	200
Pb	7	3	7	9	100

(GORDON et al., 1958; modificata)

TABELLA 4

Arricchimento ed impoverimento di alcuni elementi nelle bauxiti nei confronti delle sieniti nefeliniche da cui derivano

Elementi		Rapporti di concentrazione in vari depositi di bauxite			
		Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
< Al	Cr	40	90	180	200
	Cu	8	11	4	4
	Ga	3,2	3,0	4,7	6
	Nb	3,8	3,8	3,1	6
	Mo	1,8	2,8	5,3	4
Concentrati > Al	Al	3,0	2,4	3,0	2,9
	Zr	2,4	2,4	2,6	4
	Ti	1,4	2,1	2,0	3
	Sc	1,6	2,2	2,3	2
	V	1,3	1,6	3,4	4
Impoveriti	Be	—	0,3	5,3	—
	Mn	0,9	1,8	0,4	0,5
	Y	0,4	1,5	0,9	1,5
	Pb	0,5	1,0	1,3	1,5
	Sr	0,1	0,4	2,0	1,0
	La	0,4	0,3	0,2	0,7
	Ba	0,02	0,04	0,8	0,6
	Ca	0,03	0,1	0,2	0,2
	Mg	0,01	0,1	0,1	0,2

(GORDON et al., 1958; modificata)

ELEMENTI MINORI ED IN TRACCIA IN BAUXITI SU ROCCE IGNEE E METAMORFICHE

GORDON et al. (1958) hanno effettuato un confronto tra il contenuto di alcuni elementi nelle sieniti nefeliniche dell'Arkansas (U.S.A.) e quattro tipi di bauxite ad esse correlate geneticamente, osservando che Cr, Cu, Ca, Nb e Mo risultano, in genere, molto arricchiti nei confronti dell'alluminio, mentre Zr, Ti, Sc, V, Mn, Y e Pb mostrano, di regola, valori non molto più elevati dell'alluminio; Sr, La, Ba, Ca e Mg risultano molto impoveriti nei confronti dell'alluminio (v. tabelle 3 e 4).

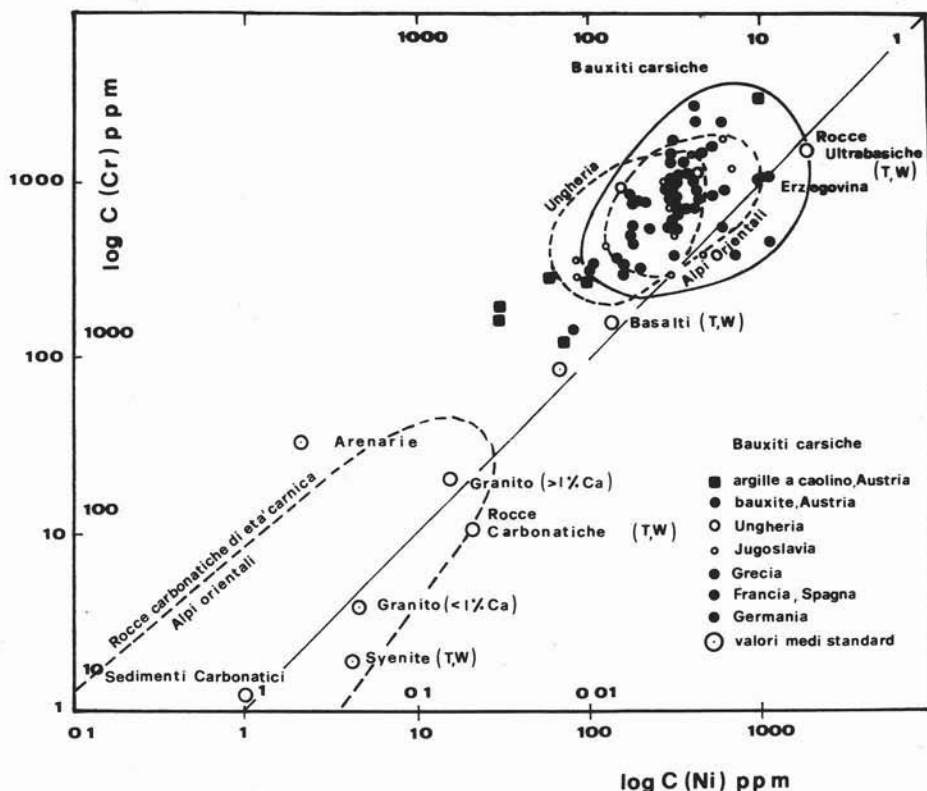


Fig. 4. — Correlazione Cr-Ni nelle bauxiti carsiche e nelle rocce carbonatiche delle formazioni di età carnica delle Alpi orientali. ○ = contenuto medio di Cr e Ni in vari tipi di rocce ignee e sedimentarie (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961) (da VALETON, 1973).

ADAMS e RICHARDSON (1960) hanno osservato un notevole arricchimento in Th, U e Zr, nei confronti dell'alluminio, lungo il profilo verticale dei depositi bauxitici dell'Arkansas. CHOWDHURY et al. (1965) hanno posto in evidenza che le bauxiti su basalti dell'India sono arricchite in Ca; WOLFENDEN (1965) ha osservato che le bauxiti della Malesia presentano un arricchimento selettivo in alcuni elementi, in funzione delle condizioni ambientali che presiedono alla formazione dei depositi. Le bauxiti dei rilievi collinari ben drenati, sono arricchite in concentrazioni differenti rispetto alle bauxiti che si formano in ambienti paludosi.

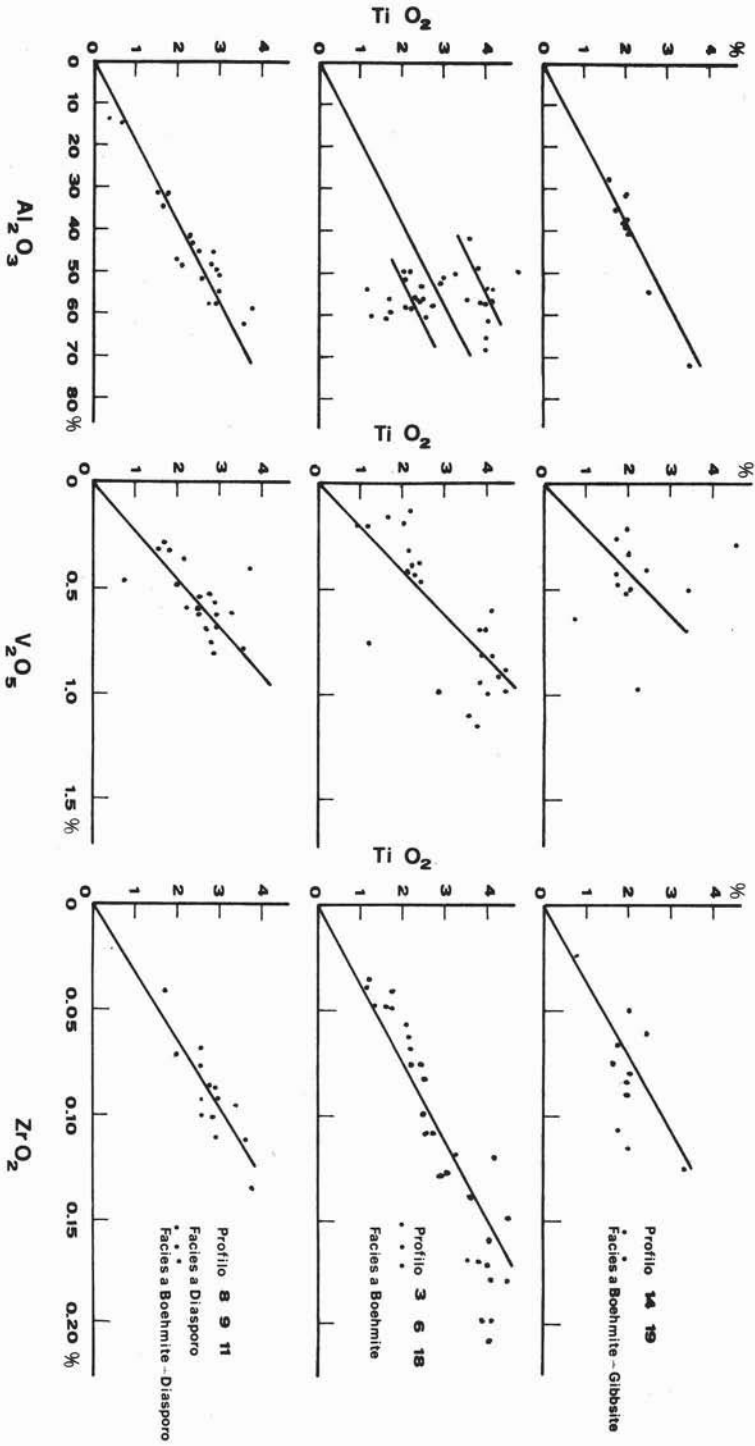


Fig. 5. — Arricchimento parallelo di Ti, V, Zr e Al nelle bauxiti carsiche della Var (Francia) (da VALETON, 1965).

ELEMENTI MINORI ED IN TRACCIA NELLE BAUXITI IN GIACITURA CARSCICA

Nelle bauxiti in giacitura carsica la distribuzione degli elementi minori ed in traccia è funzione della roccia a spese della quale tali depositi si originano e delle loro condizioni di drenaggio.

Secondo SCHROLL et al. (1963, 1968) Cr, Ni, Be e B nelle bauxiti dell'Austria si arricchiscono parallelamente al ferro; poichè il contenuto in elementi minori di tali bauxiti deriva essenzialmente dal tipo di roccia madre, gli Autori suddetti ritengono possibile risalire, dalla composizione chimica delle bauxiti, alla roccia responsabile della loro formazione. SCHROLL e SAUER (1968) hanno dimostrato che è essenzialmente il rapporto Cr/Ni che consente di ricondurre certi depositi di

TABELLA 5
Elementi in traccia in bauxiti di quattro depositi dell'Erzegovina

Deposito	N. camp.	Contenuto medio ppm							Th/U	Cr/Ni	Y/La
		Cr	Li	Ni	Y	La	U	Th			
W-Erzegovina											
Studena Vrela	31	447	8,5	346	47	117	7,6	40,0	5,2	1,29	0,40
Mratniaca	10	568	4,5	333	47	143	7,0	39,2	5,6	1,70	0,33
E-Erzegovina											
Dabriaca	13	1150	71	371	168	273	2,7	34,6	12,8	3,10	0,62
Gornji Brstanik	4	1600	74	500	272	205	3,0	39,8	13,2	3,20	1,33

(da MAKSIMOVIC, 1968; modificata)

bauxite a certi tipi di rocce originarie. In base agli studi condotti dai suddetti Autori, le bauxiti studiate da SCHROLL et al. (1963) si sarebbero formate a spese di rocce basaltiche ed ultrabasiche (fig. 4).

MAKSIMOVIC (1968) ha osservato che le variazioni nella distribuzione di alcuni elementi minori nelle bauxiti carsiche della Jugoslavia sono riconducibili alla differente natura delle rocce a spese delle quali si sono formati tali depositi. Ad esempio nella parte occidentale dell'Erzegovina, Cr, Mo, Li, Ni, Zr, Y, La e Sr risultano impoveriti, mentre U e Th risultano arricchiti nei confronti delle bauxiti dell'area orientale; infatti le due aree sono costituite da rocce di natura differente.

Nel corso della diagenesi spinta di un deposito di bauxite si verifica, di regola, una variazione nel contenuto di alcuni elementi maggiori e, parallelamente, si osserva una variazione nella concentrazione di alcuni elementi minori ed in traccia.

Ad esempio VALETON (1965) ha osservato, nelle bauxiti della Var (Francia), un arricchimento in alluminio accompagnato ad un arricchimento parallelo di Ti, V e Zr (v. fig. 5).

Numerosi depositi di bauxite in giacitura carsica dell'Europa meridionale si

presentano talmente arricchiti in Mn, Ni e spesso anche in Cr, nell'orizzonte basale, che tale orizzonte può essere « coltivato » per lo sfruttamento di Ni (ad esempio nella regione della Locris, Grecia). MOUSSOULOS (1957) ha osservato che tale arricchimento in Ni, nell'orizzonte basale, è stato prodotto durante la diagenesi del deposito, a spese del nichelio contenuto negli orizzonti più superficiali.

Arricchimenti analoghi in Ni e Mn sono frequenti in altri depositi di bauxite, di età cretacea, della Grecia (BARDOSSY e MACK, 1967), della Francia (VALETON, 1966; DUROZOT et al., 1966) e dell'Ungheria (VALETON, 1972).

SILICATI

Una frazione notevole della componente autigena dei sedimenti risulta costituita dai silicati; i più rappresentati sono i « minerali argillosi », i feldspati e le zeoliti.

« MINERALI ARGILLOSI »

I minerali argillosi, come è noto, mostrano una grande variabilità strutturale, alla quale si accompagna una notevole variabilità di composizione chimica. Raramente, infatti, due campioni dello stesso minerale presentano una composizione chimica identica. Tale variabilità di chimismo può essere ricondotta ad almeno due cause principali:

- 1) a sostituzioni isomorfe;
- 2) a processi di scambio ionico.

Il grado di sostituzione isomorfa è, a parità di condizioni cristallografiche, una funzione della disponibilità di elementi nel corso dei processi che conducono alla formazione dei minerali argillosi, alla loro sedimentazione e diagenesi.

Il secondo meccanismo, quello dello scambio ionico, si verifica all'interfaccia solido-liquido tra anioni e cationi presenti sulla superficie (o in prossimità di essa) del materiale solido e gli ioni presenti nella fase mobile circostante. In questi processi di scambio ionico un ruolo importante viene svolto dai fenomeni di adsorbimento, caratteristici delle sostanze argillose. Tali processi di adsorbimento e di scambio ionico, studiati ormai da tempo (HENDRICKS, 1945; CARROL, 1959; DUNOYER DE SEGONZAC, 1969), dipendono da numerosi fattori i più importanti dei quali sono:

- 1) l'esistenza di valenze libere sulla superficie delle particelle argillose;
- 2) l'esistenza di cariche non neutralizzate, in conseguenza di fenomeni di scambio ionico;
- 3) la dissociazione di radicali OH^- il cui H^+ può essere scambiato.

Oltre a queste cause che si potrebbero definire intrinseche, è necessario considerare l'intervento di fattori ambientali nell'influenzare le reazioni di scambio ionico. A questo proposito sono di notevole importanza:

- 1) la disponibilità di elementi scambiabili nella fase mobile;
- 2) le relazioni pH-Eh;

- 3) il chimismo dell'ambiente;
- 4) la temperatura e la pressione che presiedono alle reazioni di scambio.

GEOCHIMICA DEI MINERALI ARGILLOSI

È dimostrato ormai da tempo che l'abbondanza di molti elementi minori ed in traccia nei sedimenti è funzione dell'ambiente in cui ha avuto luogo la loro deposizione. È così possibile, almeno in via teorica, distinguere i sedimenti deposti in acque marine da quelli deposti in acque dolci.

Fra gli elementi significativamente più abbondanti nei sedimenti argillosi marini troviamo ad esempio B, Cr, Cu, Ga, Ni e V (POTTER et al., 1957; DEGENS et al., 1963). Tali elementi possono essere dunque utilizzati per distinguere i sedimenti marini da quelli deposti in acque continentali. A questo scopo è stato osservato che le informazioni migliori, possono essere ottenute considerando il rapporto di concentrazione fra alcuni elementi, anziché i semplici contenuti elementari.

La coppia di elementi che meglio si presta a tale caratterizzazione è quella B-V (fig. 6).

Le considerazioni svolte sono state condotte sulla base del contenuto in elementi minori ed in traccia nelle rocce in toto. Se passiamo, invece, a considerare le concentrazioni degli stessi elementi nei minerali autigeni dei sedimenti, si osserva che tale concentrazione è funzione della salinità dell'ambiente di deposizione.

L'arricchimento in un minerale di un certo elemento minore o in traccia dipende, come è noto, dal coefficiente di ripartizione dell'elemento tra fase solida e fase liquida (tra loro in equilibrio). Allorché tale coefficiente è noto, dalla misura della concentrazione di un certo elemento in un minerale si può risalire alla concentrazione dello stesso elemento nella soluzione acquosa.

Il boro è l'elemento meglio studiato in questo senso (WALKER, 1968). Par-

tendo dal presupposto che il contenuto di boro dell'acqua di mare è funzione della salinità, poichè è stato possibile dimostrare che il contenuto di boro dell'illite è funzione del tempo, della temperatura e della concentrazione della soluzione salina con cui è in contatto, il boro nella illite dei sedimenti può essere usato per risalire alla paleosalinità ambientale.

Un'avvertenza importante per la validità del metodo è che il materiale da analizzare non contenga tormalina; ciò si può evitare utilizzando materiale finissimo, con diametro 5 μ .

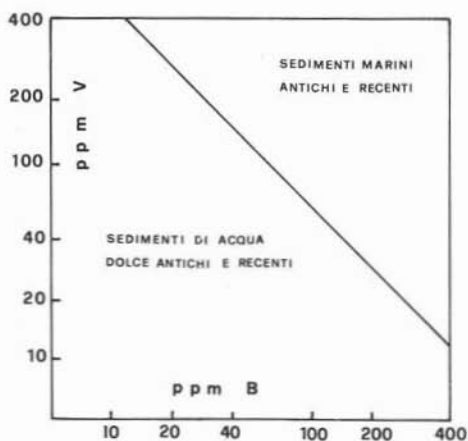


Fig. 6. — Distinzione tra sedimenti marini e di acqua dolce in base al contenuto di boro e vanadio (da FORNASERI, 1978).

Dal contenuto in boro della frazione argillosa si può risalire al contenuto in boro della illite pura (cioè al cosiddetto « boro corretto ») attraverso la relazione seguente:

$$\text{« boro corretto »} = \frac{\text{boro nella frazione argillosa} \times \% K_2O \text{ illite pura}}{\% K_2O \text{ della frazione argillosa}}$$

Si è potuto stabilire che il « boro corretto » è in relazione con il contenuto di potassio dell'illite, nel senso che il contenuto in boro aumenta al diminuire del contenuto in potassio, con una correlazione lineare. Convien riferirsi a valori del contenuto in boro che siano indipendenti dalle percentuali di potassio, cioè normalizzati ad un contenuto di K fisso, pari al 5 %. Questi tenori in boro vengono denominati « boro equivalente » e possono essere ottenuti utilizzando il grafico riportato in fig. 7.

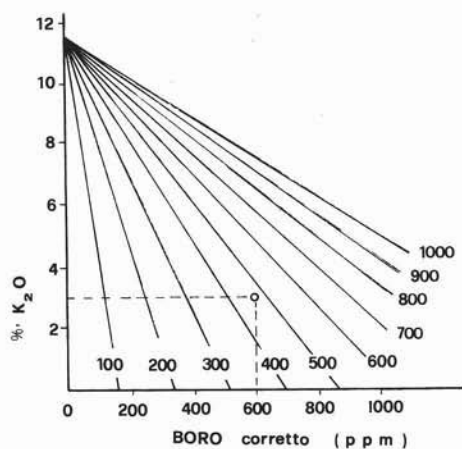


Fig. 7. — Diagramma per il calcolo del « boro equivalente » (da FORNASERI, 1978).

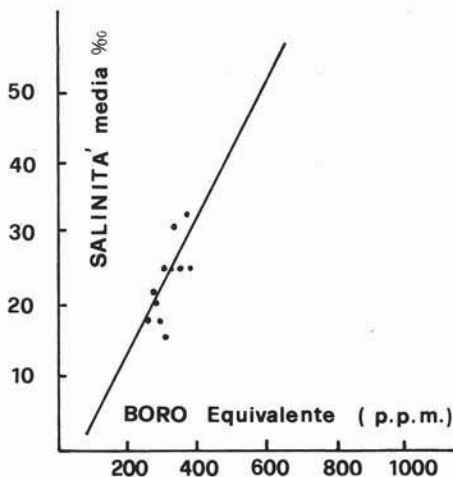


Fig. 8. — Esempio di correlazione fra « boro equivalente » e salinità, nell'estuario del Dovey (Wales) (da FORNASERI, 1978).

Il boro equivalente può essere messo in relazione diretta con la paleosalinità ed è in grado di fornire una misura della salinità dell'ambiente.

A questo scopo viene utilizzata l'espressione seguente:

$$\text{Salinità } ‰ = (0,0977 \times \text{boro equivalente}) - 7,043.$$

Nella figura 8 viene riportato un esempio di tale correlazione.

Una misura della paleosalinità di questo tipo non sempre, però ha un significato reale in quanto spesso, durante i processi diagenetici che interessano i sedimenti argillosi, si può verificare una ridistribuzione, all'interno degli strati di illite, del boro presente nel sedimento sotto forma di minerale detritico.

In conclusione la geochimica del boro nei sedimenti argillosi consente solo di ottenere informazioni di carattere generale circa l'ambiente marino o continentale e solo dopo un attento esame della frazione argillosa più fine (BLOXAM e THOMAS, 1969).

Tra i minerali argillosi le *glauconiti* rivestono un ruolo molto importante in quanto, in considerazione delle loro condizioni di formazione, consentono interessanti ricostruzioni paleoambientali, oltre a permettere, in numerosi casi, di datare il sedimento in cui sono contenute.

La presenza di glauconite autigena nei sedimenti recenti del Mar Nero costituisce un'evidenza che tale minerale può formarsi in un breve intervallo di tempo. Un'ulteriore interessante constatazione è che può formarsi in intervalli di temperatura e di profondità molto ampi (anche se non illimitati).

Per quanto riguarda le condizioni dell'ambiente di formazione in base agli studi condotti da BURST (1958), BAAS BECKING et al. (1960), EHLMANN et al. (1963) sembrano necessarie acque marine di salinità normale, chiare, poco turbolente, di un ambiente riducente e di un minerale argilloso precursore di tipo adatto.

La glauconite offre una delle scarse possibilità di datazione diretta, cioè assoluta, di rocce sedimentarie ed è stata ampiamente usata per calibrare la scala dei tempi geologici.

Si tratta di un materiale micaceo simile all'illite, contenente, di regola, K (ed anche Rb) in quantità tali, da consentire la determinazione dell'età radiometriche con il metodo K-Ar (e Rb-Sr).

Un altro notevole vantaggio presentato dalla glauconite è la sua presenza in forma di pellets di colore verde e quindi facilmente riconoscibili ad occhio nudo. Di regola contiene molto ferro e ciò consente l'impiego di tecniche magnetiche per la sua separazione e purificazione.

Sebbene siano stati invocati vari processi per la formazione della glauconite, si ritiene che essa sia di ambiente marino, prodotta per alterazione di *fecal pellets*, o come riempimento di gusci di organismi marini (HOWER, 1961).

La glauconite si forma contemporaneamente alla lenta deposizione del sedimento, presumibilmente, come già detto, a spese di un minerale argilloso precursore, per lenta assunzione nel reticolo di K e Fe. È verosimile che tale minerale argilloso precursore, originato in seguito alla degradazione chimica di rocce preesistenti, sia stato coinvolto nei processi digestivi degli organismi marini (PRYOR, 1975) e ciò ha reso più attivo il processo di glauconizzazione, in quanto il materiale argilloso è frammisto ad abbondante sostanza organica, necessaria a mantenere il ferro in forma ridotta.

L'esistenza di microambienti riducenti (quali quelli in cui sono presenti le fecal pellets) può essere necessaria per l'introduzione di Fe e K nel reticolo della glauconite in via di formazione.

Se la glauconite si forma a spese di un materiale precursore di natura detritica, le analisi isotopiche forniranno l'età del sedimento solo allorché tale materiale avrà

perduto, attraverso i processi di degradazione o di equilibrizzazione, ogni traccia di ^{40}Ar e ^{87}Sr radiogenici ereditati.

Poichè esistono in letteratura solo casi sporadici di glauconiti più vecchie dei sedimenti che le contengono, è probabile che il fenomeno sopra descritto non si verifichi molto di frequente.

Le numerose datazioni di glauconite, riportate in letteratura, sono state ottenute, nella maggior parte dei casi, col metodo K-Ar e solo in alcuni casi col metodo Rb-Sr (HERZOG et al., 1958; HURLEY et al., 1960; CHAUDURI et al., 1969; OBRADOVIC et al., 1968; DISCENDENTI et al., 1972; BURLEIGH et al., 1980).

Le età ottenute con i due metodi di solito sono in accordo con l'età vera della

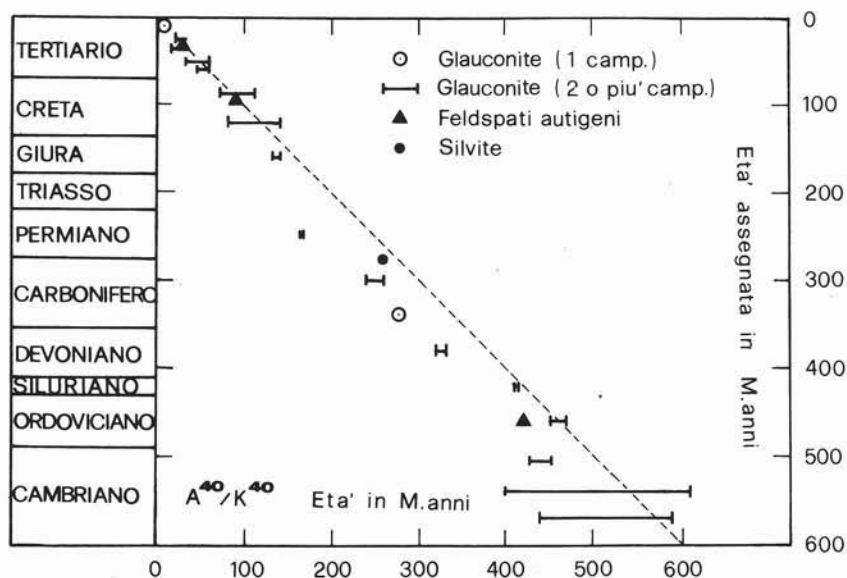


Fig. 9. — Relazione tra le età K-Ar di glauconiti, feldspati autigeni, silvite e le età assegnate, per altre vie, alle formazioni sedimentarie in cui sono contenuti tali minerali (NIER et al., 1941; POLEVAYA et al., 1960, 1961; HURLEY, 1961; WASSERBURG et al., 1956; LIPSON, 1958; AMIRKHANOV et al., 1957; VINOGRADOV e TUGARINOV, 1962; GENTNER et al., 1953, 1954; KULP, 1961; DISCENDENTI et al., 1972).

formazione del sedimento che contiene la glauconite; talvolta però questa età, soprattutto nel caso di sedimenti prepaleozoici e paleozoici, sono circa il 10-20 % più giovani di quelle indicate dalle informazioni, ad es. di carattere paleontologico (fig. 9). Secondo OBRADOVIC et al. (1968) queste discrepanze sarebbero dovute ad una perdita di ^{40}Ar e ^{87}Sr radiogenici e non invece ad un'assunzione di K e Rb da parte delle glauconiti, dopo la loro deposizione.

Recentemente MORTON e LONG (1980) hanno effettuato la datazione Rb-Sr e K-Ar di numerosi campioni di glauconite prelevati da sedimenti Paleozoici e del Creta superiore del Texas centrale, allo scopo di chiarire i motivi delle età più giovani ottenute da altri autori. MORTON e LONG concludono che le età Rb-Sr

delle glauconiti spesso sono più attendibili di quelle K-Ar e consentono di datare i sedimenti che le contengono purchè siano rispettate le condizioni seguenti:

- 1) il seppellimento del sedimento non deve essere stato molto spinto;
- 2) il sedimento contenente glauconite deve essere racchiuso tra rocce impermeabili, non alterate;
- 3) il campione da analizzare deve essere esente da fosfati e carbonati, materiali, questi, che possono arricchire in Sr comune le glauconiti e quindi rendere difficile e affetta da errori notevoli la determinazione dello ^{87}Sr radiogenico, quindi dell'età di formazione della glauconite.

FELDSPATI AUTIGENI

I feldspati, come è noto, rappresentano un gruppo di minerali tra i più abbondanti della litosfera; essi possono essere contenuti sia in rocce ignee, che in rocce metamorfiche e sedimentarie.

Sembra dimostrato che nell'ambiente chimico-fisico superficiale terrestre, o a debole profondità all'interno della crosta, si possano determinare le condizioni favorevoli alla loro formazione. In questo caso si parla di feldspati autigeni per distinguerli da quelli detritici, quantitativamente più abbondanti nei sedimenti.

Per quanto concerne il momento della loro formazione, i feldspati possono essersi originati o all'atto della deposizione dei sedimenti e/o all'atto della loro diagenesi più o meno precoce.

I feldspati autigeni più frequenti, rinvenuti in orizzonti sedimentari dal precambriano al terziario, sono: ortoclasio, microclino e albite; mancano invece i termini della serie dei feldspati sodico-calcici.

Tali feldspati autigeni raramente costituiscono più dell'1-2 % del sedimento.

I silicati di sodio di regola sono associati a sedimenti carbonatici, mentre quelli di potassio possono essere presenti sia in sedimenti carbonatici, che arenacei ed argillosi. I silicati di sodio si formerebbero in sedimenti carbonatici ad opera delle acque alcaline che caratterizzano tali ambienti; un ambiente alcalino stabilizzerebbe, infatti, la formazione di Na-feldspati a bassa temperatura. La scarsità di albite nei sedimenti sarebbe in accordo con la scarsità di allumina in essi presenti; mentre SiO_2 e Na sono concentrati in quantità sufficienti a formare l'albite.

L'associazione frequente di albite con rocce evaporitiche permiane e terziarie della Germania consente di ipotizzare che ambienti ad elevata salinità possono favorire la formazione di feldspati sodici (BRAITSCH, 1960).

GEOCHIMICA DEI FELDSPATI AUTIGENI

Esistono dei criteri che possono essere utilizzati per distinguere se un feldspato contenuto in un sedimento è di natura detritica o autigena?

In molti casi una buona distinzione può essere effettuata in base all'abito presentato da questi minerali ed in base alla loro giacitura. Infatti spesso i feldspati autigeni presentano un abito perfettamente idiomorfo, a contorni netti

e talvolta sotto forma di sostituzioni metasomatiche di ooliti e di fossili, di dolomite e calcite secondarie.

Accanto a queste osservazioni di carattere morfologico e giaciturale può risultare utile, per stabilire il carattere autigeno o detritico dei feldspati, un loro studio chimico, inteso ad una definizione delle caratteristiche chimiche dei costituenti maggiori e minori.

Non sono numerosi in letteratura i dati analitici relativi ai feldspati autigeni; BASKIN (1956) osserva infatti che di regola tali feldspati hanno una composizione chimica di tipo stechiometrico.

Purtroppo mancano dati relativi ai costituenti minori dei feldspati autigeni, ma non è improbabile che essi siano scarsamente presenti in questi minerali; infatti le condizioni chimico-fisiche della loro formazione non dovrebbero essere tali da determinare l'assunzione nel reticolo di elementi vicarianti rispettivamente il sodio ed il potassio. Quindi l'assenza di elementi minori in tali feldspati, unitamente ad una composizione chimica di tipo stechiometrico, potrebbe costituire una buona evidenza circa il loro carattere di neoformazione all'interno del sedimento.

Ricerche in questo senso sono molto auspicabili, soprattutto in considerazione dei grandi vantaggi analitici offerti dall'impiego della microsonda elettronica.

Alcuni studiosi (WASSERBURG et al., 1956; LIPSON, 1958) hanno tentato la datazione K-Ar di alcuni feldspati autigeni contenuti in sedimenti del Cenomaniano e dell'Ordoviciano, ottenendo età, rispettivamente di 95 e 400 m.a., in buon accordo con le età attribuibili, sulla base di altre considerazioni, alle formazioni sedimentarie.

Nonostante però questi buoni risultati, la datazione K-Ar dei feldspati autigeni e quindi dei sedimenti che li contengono, non sembra di facile applicazione, soprattutto in considerazione del fatto che esistono troppe incertezze nella conoscenza del tempo necessario alla loro formazione.

ZEOLITI

Le zeoliti costituiscono, come noto, un gruppo di minerali formati da silicati idrati di elementi alcalini ed alcalino-terrosi, di composizione simile a feldspati. Esse sono presenti molto spesso nelle rocce sedimentarie, talvolta in percentuali molto elevate nei confronti della calcite, della dolomite e del quarzo autigeno.

Le zeoliti sono presenti in rocce sedimentarie deposte in ambienti molto differenti, infatti pur essendo diffuse nelle arenarie e negli shales, contenenti materiali vulcanici, sono presenti anche nelle arkose, nelle arenarie quarzose, nelle grovacche, nelle rocce carbonatiche, nei carboni e nelle bauxiti, di età dal Paleozoico all'Olocene.

Pur essendo molto differenti le rocce sedimentarie entro cui si rinvencono le zeoliti, tuttavia le condizioni chimico-fisiche responsabili della loro formazione possono essere raggruppate in due grosse categorie (BLATT et al., 1972):

- 1) condizioni tipiche di ambienti lacustri ricchi di soluzioni saline alcaline e suoli;
- 2) condizioni tipiche di ambienti di acque dolci e marine di salinità normale.

ZEOLITI IN SUOLI E LAGHI SALINI ALCALINI

Le zeoliti sono molto diffuse in tali ambienti non marini dove talvolta formano orizzonti molto puri, ma più spesso sono disperse nei sedimenti per spessori e distribuzioni areali molto considerevoli. Nella tabella 4 sono elencate le zeoliti più frequenti negli orizzonti sedimentari.

Fra le zeoliti presenti in suoli e sedimenti lacustri un ruolo molto importante spetta all'analcime che talvolta costituisce orizzonti così ricchi, da consentire l'attribuzione del termine analcimonite ai sedimenti in cui si rinviene. Ad esempio nella formazione triassica del Chugwater (Popo Agie member, Wyoming centro-occidentale, U.S.A.) che ha un volume di 150 cu mi, l'analcime rappresenta dal 40 al 60 % del sedimento (HIGH e PICCARD, 1965).

Analcimoliti confrontabili per volume e per distribuzione areale sono abbondanti anche in sedimenti di età cretacea del Sahara centrale.

TABELLA 6

Le zeoliti più abbondanti nei sedimenti

Specie	Formula cristallochimica
Natrolite	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Laumontite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Heulandite - Clinoptilolite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Analcime	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Phillipsite	$\frac{1}{2}(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_3\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Chabasite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Erionite	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{4,5}(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$

Per quanto concerne la genesi, le zeoliti possono formarsi per reazione tra vetro vulcanico e acque saline alcaline (spesso attraverso un minerale argilloso intermedio), oppure per precipitazione chimica diretta.

ZEOLITI ASSOCIATE A MATERIALI VULCANICI

La prima segnalazione di sedimenti antichi ricchi di zeoliti è riportata da BRADLEY (1929); si tratta della formazione lacustre di età eocenica del Green River (U.S.A. occidentale). BRADLEY ha

descritto alcuni orizzonti costituiti per oltre il 70 % da analcime e subordinatamente da calcedonio, quarzo, opale, K-feldspato, limonite più piccole quantità di pirite e calcite. Gli orizzonti ricchi in analcime sono anche ricchi di materiali vulcanici e ciò ha consentito a BRADLEY di ipotizzare che l'analcime si sarebbe originata per reazione tra i prodotti derivanti dalla dissoluzione di vetro vulcanico ed i normali componenti ionici delle acque lacustri.

Gli studi successivi hanno avvalorato l'ipotesi di BRADLEY; infatti MILTON et al. (1959) e GOODWIN et al. (1967) hanno dimostrato che l'analcime presente nella formazione del Green River si è formato a partire da una zeolite precursore, prodotta per reazione tra la componente vetrosa del materiale vulcanico e le acque lacustri.

In letteratura sono riportati numerosi esempi di zeoliti sedimentarie originate, in ambiente lacustre, a spese di vetro vulcanico.

ZEOLITI IN SEDIMENTI PRIVI DI MATERIALI VULCANICI

In bacini lacustri privi di materiali vulcanici si possono formare zeoliti se sussistono alcune condizioni chimiche ben definite e cioè: acque ricche di Ca, Na, K, Al, Si in opportuni rapporti di attività.

Un buon esempio che illustra la possibilità di formazione di zeoliti in tali ambienti è descritto da HAY (1966) nei sedimenti del Lago Natron (Tanzania); un attento esame dei sedimenti, che contengono fino al 25 % di analcime, consente di escludere la presenza di tracce, anche minime, di materiali vulcanici.

ZEOLITI IN SEDIMENTI DI ACQUE DOLCI E MARINE A SALINITÀ NORMALE

Le condizioni chimiche degli ambienti sedimentari maggiormente rappresentati in natura differiscono sensibilmente nei confronti di quelle caratteristiche degli ambienti salini lacustri. Infatti gran parte delle rocce sedimentarie contenenti zeoliti si sono originate in condizioni di bassa salinità, in presenza di acque liberamente circolanti, di valori di pH in genere bassi, di temperatura e pressione più elevate (in genere) e di pressione parziale dell'acqua più bassa. Tuttavia queste condizioni, così diverse da quelle che presiedono alla formazione di zeoliti negli ambienti salini lacustri, non si verificano tutte concomitantemente nel determinare la formazione di tali minerali; infatti alcune di queste condizioni si escludono a vicenda. Ad esempio la temperatura più elevata che si sviluppa durante il seppellimento dei sedimenti, fa sì che essi perdano acqua; ciò provoca una diminuzione della pressione parziale dell'acqua nei pori del sedimento. D'altra parte alcune condizioni combinate sono le più probabili negli ambienti naturali; ad esempio la circolazione dell'acqua in un sedimento, di regola, implica che queste si mescolino con acque meteoriche, che possono agire quale diluente nei confronti delle acque connate, più saline, del sedimento stesso. Tale mescolamento, di regola, non solo abbassa la salinità, ma varia anche il pH.

In letteratura sono riportati numerosi esempi di sedimenti depositi in acque dolci e marine a salinità normale, contenenti zeoliti. Tali esempi servono a chiarire in che modo i diversi parametri chimici possono intervenire nella formazione delle zeoliti sedimentarie. Nel Nevada meridionale (BLATT, 1972) è presente una formazione sedimentaria di età miocenica (Oak Spring formation) deposta in discordanza al di sopra di un livello roccioso impermeabile di età paleozoica. Tale formazione è costituita da tufi silicei compatti e stratificati e da alcune colate di lave riolitiche e basaltiche impermeabili. Le zeoliti autigene sono presenti solo nei punti in cui i tufi non sono saldati e compattizzati. Secondo BLATT ciò starebbe a significare che il processo di zeolitizzazione è stato operato da soluzioni migranti entro i tufi sciolti, mentre quelli compatti e le colate laviche sono privi di zeoliti.

I sedimenti oceanici profondi contengono, è noto, grandi quantità di zeoliti,

infatti vaste aree dei fondali del Pacifico sono ricoperte di phillipsite e di harmotomo (BONATTI, 1963) in percentuali fino al 50 % del sedimento.

Tali zeoliti si sarebbero formate ad un valore di pH pari circa ad 8, ad una temperatura di circa 2° C e ad una pressione idrostatica piuttosto elevata. Poco è noto circa la distribuzione delle zeoliti in funzione della profondità dei sedimenti che le contengono. Le ricerche petrografiche e roentgenografiche delle zeoliti dei sedimenti pelagici, consentono di concludere che la phillipsite si forma a spese della palagonite e che quest'ultima è prodotta per reazione tra il vetro vulcanico delle colate basaltiche e di materiali piroclastici e l'acqua di mare.

L'assenza di altre zeoliti, accanto alla phillipsite, probabilmente sta ad indicare che l'attività della silice e dell'acqua non consentono la formazione di altre zeoliti (la phillipsite, come è noto è povera di SiO₂ e fortemente idrata). La phillipsite è un silicato idrato di potassio e quindi questo elemento non può derivare solo dalle rocce basaltiche, che di regola ne contengono meno dell'1 %; è probabile che sia sufficiente il potassio dell'acqua del mare (circa 380 ppm) a provocare la formazione della phillipsite.

La mancanza di phillipsite nei sedimenti profondi di altri bacini oceanici viene giustificata (BLATT, 1972) in base al ricoprimento dei sedimenti contenenti zeoliti, da parte di spessori considerevoli di apporti terrigeni quaternari e in base alla bassa velocità di formazione di zeoliti su tali fondali.

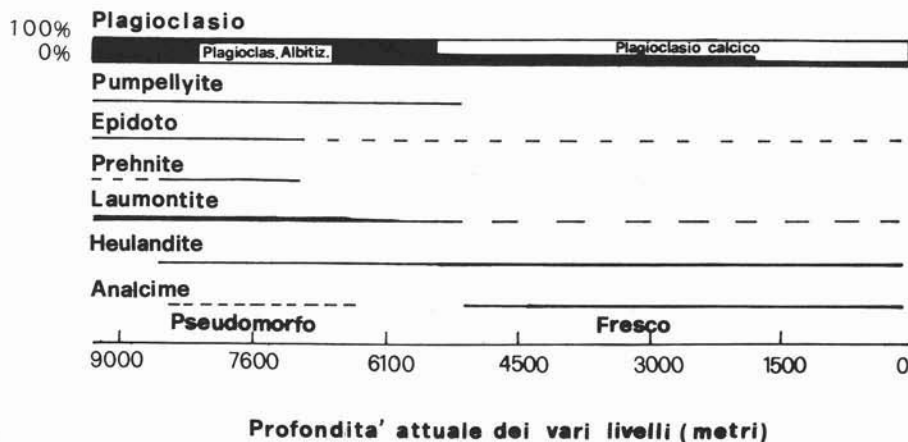


Fig. 10. — Distribuzione delle zeoliti nei sedimenti di Taringatura, Nuova Zelanda (da COOMBS et al., 1959).

IMPORTANZA DELLE ZEOLITI SEDIMENTARIE

Il ritrovamento di quantità anche minime di zeoliti nei sedimenti consente di ottenere informazioni importanti circa le condizioni chimico-fisiche che hanno presieduto alla loro formazione ed alla diagenesi dei sedimenti in cui sono contenute.

A tale proposito risultano molto interessanti gli studi condotti da COOMBS (1954), COOMBS et al. (1959), FYFE et al. (1958) e SAHA (1961). In base a tali studi è stato

introdotto il concetto di una « facies a zeolite » che consente di colmare l'ampia lacuna di temperatura e pressione esistente tra i valori bassi e tipici dell'ambiente sedimentario e quelli caratteristici delle facies metamorfiche.

In questo senso un'importanza notevole spetta alla laumontite. Quale esempio delle possibilità offerte dalle zeoliti per risalire alle condizioni termo-bariche che regolano la loro distribuzione nei sedimenti, può essere citato l'articolo, ormai classico, di COOMBS et al. (1959) su una serie sedimentaria marina di età triassica, potente oltre 9000 m, della Nuova Zelanda.

COOMBS et al. hanno potuto osservare la distribuzione (riportata nella fig. 10) seguente dall'alto verso il basso:

- 1) tra 0 e circa 5000 m sono presenti analcime ed heulandite; l'abbondanza di quest'ultima zeolite diminuisce notevolmente con la profondità;
- 2) tra 5000 e 9000 m circa, assume un ruolo quantitativamente importante la laumontite, l'epidoto e la pumpellyite.

GEOCHIMICA DELLE ZEOLITI

Sono molto scarsi in letteratura i dati relativi al contenuto di elementi minori nelle zeoliti sedimentarie. SHEPPARD e GUDE (1973) hanno studiato la formazione del Big Sandy (Arizona), costituita da sedimenti miocenici lacustri, a componente marnosa contenenti intercalazioni di orizzonti tufacei e carbonatici. Tale formazione, di estensione molto notevole, contiene numerose zeoliti, spesso associate a feldspati autigeni.

La dissoluzione della componente vetrosa dei materiali vulcanici, apportati al bacino sedimentario, ha creato le condizioni necessarie alla formazione delle zeoliti e dei feldspati di potassio, durante i processi diagenetici che hanno interessato i sedimenti.

Gli unici elementi « minori » determinati nelle zeoliti sono lo stronzio ed il bario; essi risultano presenti in concentrazioni molto basse, fatta eccezione per il Ba nell'harmotomo (8,75 %) e per lo stronzio nell'erionite (1,17 %).

Più interessante risulta invece, a mio avviso, l'esame dei dati relativi agli elementi minori ed in traccia dei sedimenti in cui sono contenute le zeoliti.

GEOCHIMICA DEI SEDIMENTI CONTENENTI ZEOLITI

SHEPPARD e GUDE (1973) riportano numerosi dati (semiquantitativi) relativi alla distribuzione di alcuni elementi minori ed in traccia nei sedimenti del Big Sandy Formation (Arizona).

Gli Autori suddetti sottolineano che le rocce marnose della formazione del Big Sandy sono arricchite in B, Li, Ce, Nd, Ba e Sr nei confronti della media riportata per gli shales terrestri da TUREKIAN e WIDEPHOHL (1961). Sheppard e Gude non discutono il significato di tale arricchimento, a mio parere di notevole importanza, soprattutto per quanto riguarda il contenuto di B e Li.

È noto, infatti, che questi due elementi, unitamente al fluoro (che però non

è stato dosato nei sedimenti del Big Sandy) risultano arricchiti nella componente vetrosa delle rocce piroclastiche, in accordo con la dimostrata capacità di questi vetri di conservare, dispersi o disciolti, gli elementi presenti nella frazione volatile del magma.

Nell'Istituto di Geochimica dell'Università di Roma, durante uno studio inteso alla caratterizzazione geochimica di numerose zeoliti sedimentarie appartenenti ad alcune delle più grandi formazioni di varie parti del mondo, è stato determinato il contenuto di litio nei sedimenti. I primi risultati ottenuti da BARBIERI e PENTA (1980) hanno messo in evidenza che nei casi in cui le zeoliti sono contenute in sedimenti nei quali è presente una componente vetrosa, questi sono arricchiti in litio. Tale elemento risulta invece pressochè assente nei sedimenti contenenti zeoliti interpretabili quale prodotto di precipitazione chimica in acque saline alcaline.

A mio avviso lo studio della distribuzione del litio (e verosimilmente del boro e del fluoro) nei sedimenti contenenti zeoliti autigene, può essere di grande interesse nell'interpretazione dei meccanismi e degli ambienti responsabili della formazione di tali minerali, anche laddove la componente vetrosa è stata completamente alterata e trasformata ed attualmente non è più riconoscibile. Infatti in questo caso il litio, rimosso dalla componente vetrosa viene ripartito nelle diverse fasi minerali del sedimento, soprattutto nei minerali delle argille che, come è noto, sono dotate di un'elevata capacità di scambio nei confronti di numerosi elementi, tra i quali anche il litio (JENNY, 1932, 1936).

EVAPORITI

Le evaporiti costituiscono un gruppo di rocce sedimentarie di notevole importanza ed interesse sia sotto il profilo economico, che sotto quello geologico l.s.

I depositi evaporitici sono molto diffusi sulla Terra ed appartengono a periodi geologici che vanno dal Paleozoico all'Attuale; gran parte di essi rappresentano il prodotto dell'evaporazione dell'acqua di mare, in particolari condizioni chimico-fisiche, ma esistono esempi di evaporiti formate a spese di acque continentali.

GEOCHIMICA DEI DEPOSITI EVAPORITICI

Le conoscenze attuali circa il contenuto di elementi minori ed in traccia dei depositi evaporitici sono piuttosto frammentarie.

I problemi connessi con lo studio di tali depositi sono molteplici, essi riguardano la ricostruzione delle condizioni chimico-fisiche ambientali esistenti al momento della deposizione, l'influenza dei processi diagenetici che possono indurre variazioni composizionali anche notevoli, la determinazione dell'età dell'evento evaporitico, ecc.

Tra le varie possibilità di soluzione dei problemi sopra esposti, un ruolo molto importante è svolto dall'applicazione dei principi e dei metodi propri della geochimica.

È noto che gli orizzonti solfatici sono ritenuti portatori di bario, stronzio,

fluoro; il bromo e rubidio sono concentrati essenzialmente negli orizzonti potassici, mentre il litio è concentrato nelle inclusioni fluide, presenti nei minerali di potassio.

Lo stronzio può essere presente nelle evaporiti sotto forma di celestite, ma la maggior parte dell'elemento entra, come vicariante del calcio, nel reticolo dei solfati e dei carbonati. NOLL (1934) ha osservato concentrazioni di SrO variabili tra 0,17-0,69 % nell'anidrite; tra 0,003-0,13 % nel gesso; 0,12 % nella polialite.

Secondo NOLL (1934), KUHN (1968) il gesso derivante da idratazione dell'anidrite non mantiene il contenuto di stronzio di quest'ultima, ma durante i processi diagenetici si può verificare la formazione della celestite.

Questa osservazione può essere di grande interesse, in quanto suggerisce che i diversi contenuti di stronzio nelle anidriti e nei gessi possono essere utilizzati per la ricostruzione di processi diagenetici multipli, BORCHERT e MUIR (1964), MURRAY (1964), che conducono alla formazione di anidriti e di gessi, a tenori via via decrescenti in stronzio.

BARBIERI et al. (1976) in uno studio relativo alla distribuzione dello stronzio nei gessi e nelle anidriti delle formazioni evaporitiche dell'Italia centrale hanno dimostrato che i gessi e le anidriti triassiche presentano contenuti medi di stronzio (rispettivamente 2437 e 2010 ppm), significativamente più elevati del contenuto medio (1013 ppm) dei gessi terziari. Tali differenze sarebbero da ricondurre alla diversa giacitura dei gessi mio-pliocenici nei confronti dei gessi e delle anidriti triassiche. Infatti la giacitura più superficiale dei gessi terziari ha consentito l'instaurarsi di intense azioni diagenetiche di dissoluzione e di ricristallizzazioni successive.

Tali azioni, come già detto, portano ad un progressivo impoverimento in stronzio.

Un elemento considerato un buon tracciante geochimico dei depositi evaporitici è il bromo. È noto che il bromo costituisce il quarto anione in ordine di abbondanza nell'acqua di mare; esso non dà origine a minerali propri, ma si rinvia come sostituito il cloro, in tutti i cloruri evaporitici. La differenza di raggio ionico tra Br e Cl fa sì che il rapporto Br/Cl aumenti gradualmente al procedere della deposizione evaporitica. Infatti il salgemma di prima cristallizzazione contiene in media 75 ppm di Br (BRAITCH, HERMANN, 1963; VALYANSKO, 1956; BARBIERI e PENTA, 1968), nel salgemma tardivo, associato a carnallite, il contenuto di bromo può raggiungere valori compresi tra 150 e 770 ppm (KÜHN, 1968; BARBIERI e PENTA, 1968).

I contenuti più elevati di bromo sono riconducibili agli ultimi orizzonti evaporitici, che contengono essenzialmente carnallite; infatti, secondo BOEKE (1908) la carnallite può formare serie continue di cristalli misti, con l'analogo composto del bromo e, nelle carnalliti naturali, sono stati dosati contenuti in Br variabili dalle 2000 alle 4000 ppm.

KÜHN (1968) ha dimostrato che durante i processi di dissoluzione e di rideposizione della carnallite, causati o da metamorfismo salino o da processi di diluizione ad opera di acque meno saline, durante o dopo la sua formazione, si verifica un impoverimento in bromo. Quindi, in conclusione, lo studio della

distribuzione del bromo nei cloruri evaporitici, può fornire interessanti informazioni relative alla genesi ed all'evoluzione diagenetica delle serie evaporitiche.

Considerazioni analoghe possono essere condotte sulla base del comportamento geochimico del rubidio nei cloruri evaporitici (BARBIERI e PENTA, 1968).

La composizione chimica di alcuni termini solubili delle serie evaporitiche rende possibile, almeno in via teorica, il loro impiego per determinazioni cronologiche radiometriche. Ciò è stato tentato con il metodo K-Ar essenzialmente su silviti, di varie parti del mondo e di varia età (v. fig. 9).

I valori ottenuti non sempre sono in accordo con la posizione stratigrafica dei livelli evaporitici, infatti le età risultano quasi sempre più giovani dell'età delle rispettive formazioni.

Queste discrepanze sono state interpretate come dovute a perdita di argon radiogenico da parte della silvite la quale, grazie anche alla sua elevata solubilità, può subire facilmente processi di dissoluzione e di ricristallizzazione.

La polialite rappresenta un minerale che offre notevoli informazioni circa la natura e l'intensità dei processi diagenetici che possono aver interessato i depositi evaporitici del momento della loro messa in posto.

La polialite è stata interpretata (SAND, 1978) di formazione secondaria, sulla base di studi di carattere petrografico; la sua formazione può avvenire durante la deposizione della silvite-langbeinite oppure in uno stadio diagenetico molto più tardivo.

Recentemente BROOKINS et al. (1980) hanno determinato le età K-Ar di alcuni campioni di polialite prelevati da importanti depositi evaporitici di età permiana del Mexico sudorientale. I risultati ottenuti suggeriscono che la formazione del minerale è avvenuta tra 198 e 216 m.a., in buon accordo con l'età dei processi diagenetici e metamorfici di basso grado, che hanno interessato i depositi dopo la loro formazione.

BROOKINS et al. sottolineano che la polialite rappresenta una fase minerale di grande interesse nel datare gli eventi che hanno interessato le formazioni evaporitiche e quindi nel ricostruire la geologia l.s. delle relative aree.

La celestite è un minerale presente negli orizzonti evaporitici, dove talvolta può rappresentare un prodotto di notevole interesse economico. La sua formazione viene interpretata sia come precipitazione diretta dall'acqua di mare, sia come prodotto di neoformazione in seguito alla trasformazione diagenetica precoce del gesso in anidrite.

A mio avviso (BARBIERI et al., 1980) la determinazione della composizione isotopica dello stronzio della celestina può servire ad ottenere informazioni relative all'età del deposito evaporitico analogamente, e con maggiore attendibilità di quanto possibile con i comuni metodi radiometrici. La possibilità di usare a questo scopo i dati isotopici dello stronzio delle celestiti si basa sugli studi condotti da PETERMAN et al. (1970) e WEIZER et al. (1974). Questi Autori hanno dimostrato che la composizione isotopica dello stronzio nell'acqua di mare, durante il Fanerozoico, non si

è mantenuta costante (fig. 11), ma che numerosi ed importanti processi geologici hanno condotto ad una sua variazione. Ogni periodo geologico è in pratica caratterizzato da valori isotopici caratteristici (con un intervallo di variabilità estremamente contenuto).

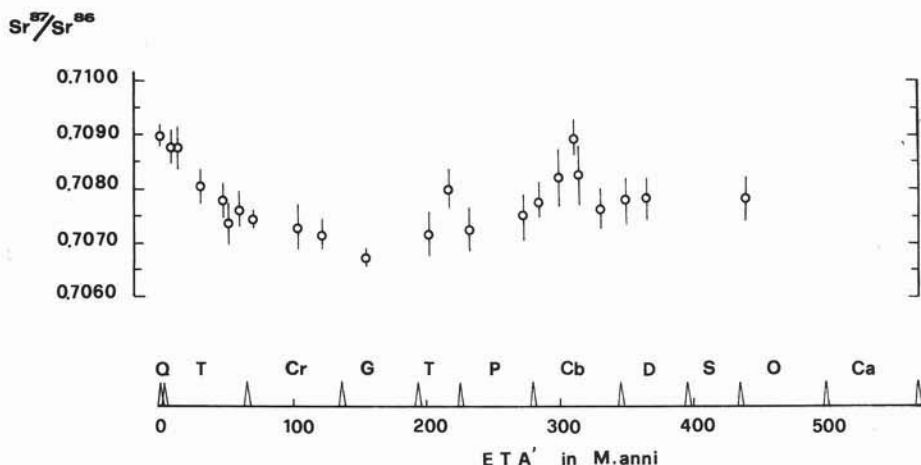


Fig. 11. — Variazione dei rapporti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nell'acqua di mare durante il Fanerozoico (da WEIZER e COMPSTON, 1974).

Dunque il valore del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ misurato nelle celestiti può consentire di risalire al rapporto dell'acqua di mare, in un particolare momento della storia dell'evoluzione geologica della litosfera.

Tali principi sono stati applicati allo studio di alcuni importanti depositi di celestiti dell'Argentina Centro-occidentale; i dati isotopici dello stronzio confermano perfettamente le evidenze stratigrafiche che consentono di ascrivere al Cenomaniano la formazione dell'imponente bacino evaporitico argentino (BARBIERI et al., 1980; DE BRODTKORB et al., 1980).

BIBLIOGRAFIA

- ADAMS J. A. S., RICHARDSON K. A. (1960) - *Thorium, uranium and zirconium concentrations in bauxite*. Econ. Geol., 55, 1653-1675.
- ADAMS T. D., HAYNES J. R., WALKEN C. T. (1965) - *Boron in Holocone illites of the dovey estuary, Wales and its relationship to paleosalinity in cyclothems*. Sedimentology, 4, 189.
- AMIRKHANOV KH. I., MAGATEV K. S., BRANDT S. B. (1957) - *The determination of absolute age of sedimentary minerals by radioactive methods*. Proc. Acad. Sci. USSR, Geol. Sci. USSR, Geol. Sci. Sect., 117, 675-677.
- BAAS BECKING L. G. M., KAPLAN I. R., MOORE D. (1960) - *Limits of the natural environments in terms of pH and Eh*. Journ. Geol., 68, 243-284.
- BARBIERI M., PENTA A. (1968) - *Osservazioni geochimiche sulla serie evaporitica miocenica di San Cataldo (Caltanissetta)*. Periodico Mineral., Roma, 37, 777-807.
- BARBIERI M., MASI U., TOLOMEO L. (1976) - *Distribuzione dello stronzio nei gessi e nelle anidriti delle formazioni evaporitiche dell'Italia centrale*. Rend. Soc. It. Min. Petrol., 32, 551-560.

- BARBIERI M., BRODTKORB M.K. DE, AMETRANO S., RAMOS V. (1980) - *Datos isotopicos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relacionados a los yacimientos de celestina y baritina de la Formacion Huitrin, Provincia del Neuquen.* (In stampa sulla rivista della Società Geologica Argentina).
- BARBERI M., PENTA A. (1980) - *Elementi alcalino-minori nelle zeoliti sedimentarie e nei sedimenti ad esse associati.* In preparazione.
- BARDOSSY G., BARDOSSY L. (1954) - *Contribution to geochemistry of titanium.* Acta Geol. Acad. Sci. Hung., 2, 191-203.
- BARDOSSY G., MACK E. (1967) - *Zur Kenntnis der Bauxite des Parnass-Kiona-Gebirges.* Mineral. Deposita, 2, 334-348.
- BASKIN Y. (1956) - *A study of autigenic feldspars.* J. Geol., 64, 132-155.
- BENESLAVSKY S. J. (1963) - *Minéralogie des bauxites (Critères d'évaluation de la quantité et des propriétés technologiques des minerais bauxitiques d'après leur composition).* Gosgeolve Khizdat, Mosca, 170 pp.
- BLATT H., MIDDLETON G., MURRAY R. (1972) - *Origin of sedimentary rocks.* Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 634 pp.
- BLOXAM T. W., THOMAS R. L. (1969) - *Paleontological and geochemical facies in the «Gastrioceras sucrenatum» marine-band and associated rocks from the north crop of the south Wales coal field.* Quart. J. Geol. Soc. London, 124, 263-266, 275-277.
- BOEKE H. E. (1908) - *Über das Kristallisationschema der Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie über das Vorkommen des Broms und das Fehlen von Jod in den Kalisalzlagernstätten.* Z. Krist. Mineral., 45, 346.
- BONATTI E. (1963) - *Zeolites in Pacific pelagic sediments.* N.Y. Acad. Sci. Trans., ser. II, 25, 938-948.
- BOCHERT H., MUIR R. O. (1964) - *Salt deposits-Their origin, metamorphism and deformation of evaporites.* D. Van Nostrand Co., London, 338 pp.
- BRADLEY W. H. (1928) - *Zeolite beds in the Green River formation.* Science, 67, 73-74.
- BRADLEY W. H. (1929) - *The occurrence and origin of analcite and Meerschaum Beds in the Green River formation of Utah, Colorado and Wyoming U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 158, 1-7.*
- BRAITSCH O. (1960) - *Mineralparagenesis und Petrologie des Stassfurtsalze in Reyershausen.* Kali und Steinsalz, 3, 1-14.
- BRAITSCH O. (1962) - *Entstehung und Stoffbestand der Salzgerstätten,* Springer Verlag, Berlin, 232.
- BRAITSCH O., HERMANN A. (1963) - *Zur Geochemie des Broms in Salinaren Sedimenten.* Geochim. et Cosmochim. Acta, 27, 361.
- BROOKINS D. G., REGISTER J. K. Jr., KREUGER H. W. (1980) - *Potassium-argon dating of polyhalite in southeastern New Mexico.* Geochim. et Cosmochim. Acta, 44, 635-637.
- BURLEIGH H. W., ZULLO V. A. (1980) - *RB-Sr glauconite isochron of the Socene Castle Hayne Limestone, North Carolina.* Geol. Soc. Ann. Bull., 91, 587-592.
- BURST J. F. (1958) - *Glauconite pellets: their mineral nature and application to stratigraphic interpretations.* Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 42, 310-327.
- CARROL D. (1959) - *Ion exchange in clays and other minerals.* Bull. Geol. Soc. Amer., 70, 749-780.
- CHOWDHURY O. M. (1966) - *The formation of bauxite on karst topographic in Eufalia district, Alabama, and Jamaica, West India.* Econ. Geol., 61, 903-916.
- CHAWDHURY O. M., BROOKINS D. G. (1969) - *The isotopic age of the Flathead Sandstone (Middle Cambrian), Montana.* J. Sediment. Petrol., 39, 365-368.
- COOMBS D. S., WHETTEN J. T. (1967) - *Composition of analcime from sedimentary and burial metamorphic rocks.* Geol. Soc. Amer. Bull., 78, 269-282.
- D'ANS J., KÜHN R. (1940) - *Über der Bromgehalt von Salzgestein der Kalisalzlagernstätten.* Kali, Verwandte Salze und Erdöl, 34, 42, 59, 77.
- DE BRODTKORB M. K., RAMOS V., BARBIERI M., AMETRANO S. (1981) - *The evaporitic celestite-barite deposits of Neuquen, Argentina.* Mineral. Deposita (in press).
- DEGENS E. T., WILLIAMS E. G., KEITH M. L. (1957) - *Environmental studies of carboniferous sediments. Part I. Geochemical criteria for differentiating marine from fresh-water shales.* Amer. Ass. Petr. Geol. Bull., 41, 2427.

- DISCENDENTI A., FRISON G., NICOLETTI M., TADDEUCCI A. (1972) - *La trasgressione miocenica nella zona di Rocca di Cave (M. Prenestini). Caratterizzazione geochimica-sedimentologica e datazione K-Ar per mezzo della glauconite*. Rendiconti Soc. It. Min. Petrol., 28, 423-446.
- DUNOYER DE SEGONZAC G. (1969) - *Les minéraux argileux dans la diagenèse. Passage au métamorphisme*. Mem. Serv. Géol. Als Lorr., 29, 320.
- DUROZOV G., HAUTE H., JACOB C. (1966) - *Présence de hydroxide de nickel naturel dans les gisements de bauxite de Codouls-Var*. Compt. Rend., 263, 625-626.
- EHLMANN A.J., HULINGS N.C., GLOVER E.D. (1963) - *Stage of glauconite formation in moderne foraminiferal sediments*. J. Sed. Petrol., 33, 87-96.
- FORNASERI M. (1980) - *Lezioni di Geochimica*. V. Veschi, Roma, 824 pp.
- FYFE W.S., TURNER F.J., VERHOOGEN J. (1958) - *Metamorphic reactions and metamorphic facies*. Geol. Soc. Amer. Memoir, 73, 260 pp.
- GENTNER W.R., PRÄG R., SMITHS F. (1953) - *Argonbestimmungen an Kalium-Mineralien. II. Das Alter eines Kallagers in Unteren Oligozän*. Geochim. Cosmochim. Acta, 4, 11-20.
- GENTNER W., GOEBEL K., PRÄG R. (1954) - *Argonbestimmungen an Kalium-Mineralien. III. Vergleichende Messungen nach der Kalium-Argon und Uran-Helium Methode*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 5, 124-133.
- GOODWIN J.H., SURDAM R.C. (1967) - *Zeolitization of tuffaceous rocks of the Green River Formation, Wyoming*. Science, 157, 307.
- GORDON M., TRACEY J.I., ELLIS M.V. (1958) - *Geology of the Arkansas bauxite region*. U.S. Geol. Surv. Profess. Papers, 299, 268 pp.
- HAY R.L. (1966) - *Zeolite and zeolitic reactions in sedimentary rocks*. Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, 85, 130 pp.
- HENDRICKS S.B. (1954) - *Base exchange of crystalline silicates*. Ind. Eng. Chem., 37, 625-630.
- HERZOG L.F., PINSON W.H. Jr., CORMIER R.B. (1958) - *Sediment age determination by Rb-Sr analysis of glauconite*. Am. Ass. Petr. Geologists Bull., 42, 717-723.
- HIGH L.R., PICARD M.D. (1965) - *Sedimentary petrology and origin of analcite-rich Popo Agie Member, Chugwater Formation (Triassic), West-Central Wyoming*. Journ. Sed. Petrology, 35, 49-70.
- HOVER J. (1961) - *Some factors concerning the nature and origin of glauconite*. Am. Mineral., 46, 313-334.
- HURLEY P.M., CORMIER R.F., HOWER J., FAIRBAIRN H.W., PINSON W.H. Jr. (1960) - *Reliability of glauconite for age measurement by K-Ar and Rb-Sr methods*. Am. Ass. Geologists Bull., 44, 1793-1808.
- JENNY H. (1936) - *Simple kinetic theory of ionic exchange: ions equal valency*. J. Phys. Chem., 40, 501-517.
- KENNEDY G.C. (1959) - *Phase relations in the system $Al_2O_3-H_2O$ at high temperatures and pressures*. Am. Journ. Sci., 257, 563-573.
- KRYLOV A.YA. (1961) - *The possibility of utilizing the absolute age of metamorphic and fragmental rocks in Palaeogeography and Palaeotectonics*. Ann. New York Acad. Sci., 91, 324-340.
- KUHN R. (1968) - *Geochemistry of the German potash deposits*. In: Saline deposits. Mattox R.B. (Editor). The Geol. Soc. Am. Inc. Spec. Paper, 88, 427-504.
- KULP J.L. (1981) - *Geochronology of rocks systems*. Ann. New York Acad. Sci., 91, 159-594.
- LIEBRICH A. (1892) - *Beitrag zur Kenntnis der Bauxitez vom Vogelsberg*. Ber. Oberhess. Ges. Natur. Heilk. Giessen, Naturw. Abt., 28, 57-98.
- LINDBERG M.L. (1946) - *Occurrence of bromine in carnallite and sylvite from Utah and New Mexico*. Am. Mineral., 31, 486.
- LIPSON J. (1958) - *Potassium-argon dating of sedimentary rocks*. Bull. Geol. Soc. Am., 69, 137-150.
- MAKSIMOVIC Z. (1968) - *Distribution of trace elements in bauxite deposits of Herzegovina, Yugoslavia*. IACOBA, Zagreb, 5, 63-70.
- MILLER C.D. (1979) - *A statistical method for relative-age dating of moraines in the Seawatch Range, Colorado*. Geol. Soc. Amer. Bull., part I, 90, 1153-1164.
- MILTON C., EUGSTER H.P. (1959) - *Mineral assemblage of the Green River Formation*. In: Abelson P.H. Editor, Researches in Geochemistry, 118-150.

- MORTON J. P., LONG L. E. (1980) - *Rb-Sr dating of Palaeozoic glauconite from the Llano region, Central Texas*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 44, 663-672.
- MOUSSOULOS L. (1957) - *Le gisement nickelifère de Larymna. Etude des ses caractères fondamentaux et de son méthode d'exploitation*. Ann. Géol. Pays Helléniques, 9, 1-58.
- MURRAY R. C. (1964) - *Origin and diagenesis of gypsum and anhydrite*. In: *Marine Evaporites. Origin, diagenesis and geochemistry*. Kirkland D. W. and Evans R. (Editors), Downen, Hutchinson and Ross Inc., 251-262.
- NIER A. O., THOMPSON R. W., MURPHY B. F. (1941) - *The isotopic constitution of lead and the measurement of Geologic Time, III*. Phys. Rev., 60, 112-116.
- NOLL W. (1934) - *Geochemie des Strontiums; mit Bemerkungen zur Geochemie des Bariums*. Chem. der Erde, 8, 507-600.
- OBRADOVICH J. D., PETERMAN Z. E. (1968) - *Geochronology of the Belt Series, Montana*. Can. J. Earth Sci., 5, 737-747.
- PETERMAN Z. E., HEDGE C. E., TOURTELLOT H. A. (1970) - *Isotopic composition of strontium in sea water during throughout Phanerozoic Time*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 34, 105-120.
- POLEVAYA N. I., KAZAKOV G. A., MURINA G. A. (1960) - *Glauconite as indicators of geologic time*. Geochimiya, No. 1, 1-11.
- POTTER P. E., SHIMP N. F., WITTERS J. (1963) - *Trace elements in marine and fresh-water argillaceous sediments*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 27, 669-694.
- PRYOR W. A. (1975) - *Biogenic sedimentation and alteration of argillaceous sediments in shallow marine environments*. Geol. Soc. Am. Bull., 86, 1244-1254.
- SAHA P. (1961) - *The system NaAlSi₃O₈ (nepheline)-NaAlSi₂O₆ (albite)-H₂O*. Am. Miner., 46, 859-884.
- SAND (1978) - *Geological characterization report, waste isolation pilot plant (WIPP) site, Southeastern New Mexico*. Sandia Labs. Rept. SAND-78-1956, 350 pp.
- SHEPPARD R. A., GUDE A. J. (1973) - *Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sandy Formation, Mohave County, Arizona*. Geol. Surv. Am. Prof. Paper, 830, 36 pp.
- SCHROLL E., SAUER D. (1968) - *Beiträge zur Geochemie von Titan, Chrom, Nickel, Cobalt, Vanadium und Molybdaen in Bauxitischen Gestein un das Problem der stofflichen Herkunft des Aluminiums*. ICOBA, Zagreb, 5, 379-399.
- STEWART F. H. (1963) - *Marine evaporites. Data of Geochemistry*. Geol. Surv. Prof. Paper, 440-Y, 52 pp.
- TADDEUCCI A. (1964) - *Il boro ed il fluoro nelle regioni vulcaniche dei Colli Albani di Vico e del Cimino*. Periodico Mineral., Roma, 33, 73-145.
- TUREKIAN K. K., WEDEPOHL H. K. (1961) - *Distribution of the elements in some major units of the Earth's Crust*. Bull. Geol. Soc. Am., 72, 175-192.
- VALETON I. (1965) - *Faziesprobleme in südfranzösischen Bauxitlagerstätten*. Beitr. Mineral. Petrog., 11, 217-246.
- VALETON I. (1972) - *Bauxites*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 226 pp.
- VALYANSKO M. G. (1956) - *Geochemistry of bromine in the processes of salt deposition and the use of bromine content as genetic and prospecting criterion*. Geochemistry, No. 6, 570.
- VINOGRADOV A. P., TUGARINOV A. I. (1962) - *Problems of geochronology of the Pre-Cambrian in Eastern Asia*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 26, 1283-1300.
- VISTELIUS A. B. (1964) - *Paleogeographic reconstructions by absolute age determination of sand particles*. J. Geol., 72, 483-486.
- WALKER C. T. (1968) - *Evaluation of boron as a paleosalinity indicator and its application to offshore prospects*. Am. Ass. Petrol. Bull., 52, 751-766.
- WASSERBURG G. J., HAYDEN R. J., JENSEN K. J. (1966) - *⁴⁰Ar-⁴⁰K dating of igneous rocks and sediments*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 10, 153-165.
- WEIZER J., COMPSTON W. (1974) - *⁸⁷Sr/⁸⁶Sr composition of sea water during the Phanerozoic*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 38, 1461-1484.
- WOLFENDEN E. B. (1965) - *Geochemical behaviour of trace elements during bauxite formation in Sarawak, Malaysia*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 29, 1051-1062.