

**A T T I**  
**DELLA**  
**SOCIETÀ TOSCANA**  
**DI**  
**SCIENZE NATURALI**  
**RESIDENTE IN PISA**

**MEMORIE - SERIE A**

**VOL. LXXXI - ANNO 1974**

## I N D I C E

### MEMORIE

CONATO V., SEGRE A. G. - Ciottoli di rocce sedimentarie nel golfo di Pozzuoli	Pag. 1
CONATO V., SEGRE A. G. - Depositi marini quaternari e nuovi foraminiferi dell'An'artide (Terra Victoria, Valle Wright) . . . . .	» 6
RAPETTI F., VITTORINI S. - Osservazioni sulle variazioni dell'ala destra del delta dell'Arno . . . . .	» 25
FIERRO G., PIACENTINO G. B., TUCCI S. - Caratteri morfologici e litogenetici di una «beach-rock» della Liguria Occidentale . . . . .	» 89
SICHINOLFI G. P., SHIGUEMI FUJIMORI - Petrology and chemistry of diopsidic rocks in granulite terrains from the brazilian basement . . . . .	» 103
PLESI G. - L'unità di Canetolo nella struttura di Bobbio (Val Trebbia), Montegroppe (Val Gotra) e lungo la trasversale Cinque Terre-Pracchiola	» 121
MAGALDI D. - Caratteri e modalità dell'orientamento delle argille nell'orizzonte B di alcuni suoli . . . . .	» 152
ORLANDI P. - Note di mineralogia toscana. 2. - Minerali delle geodi dei marmi di Carrara . . . . .	» 167
GIANNELLI G., PASSERINI P. - A K/Ar dating of the pillow lavas of Castiglioncello del Trinoro (Southern Tuscany) . . . . .	» 185
LEONI L. - Le rocce silicee non detritiche dell'Appennino Centro-Settrionale . . . . .	» 187
FANCELLI GALLETTI M. L. - Analisi pollinica di sedimenti sovrastanti la panchina tirreniana di Torre del Fanale in Livorno . . . . .	» 222
DE GIULI C., HEINTZ E. - <i>Gazella borbonica</i> (Bovidae, Artiodactyla, Mammalia), nouvel élément de la faune villafranchienne de Montopoli, Valdarno inférieur, Pisa, Italia . . . . .	» 227
DE GIULI C., HEINTZ E. - <i>Croizetoceros ramosus</i> (Cervidae, Artiodactyla, Mammalia) de Montopoli, nouvel élément de la faune villafranchienne d'Italie . . . . .	» 241
GIANNETTI B. - Nuove ricerche petrografiche e petrogenetiche sulle lave fonolitiche della caldera vulcanica di Roccamonfina . . . . .	» 253
CAPORUSSO A. M., GIACOMELLI G., LARDICCI L. - On the reaction of tri-isobutylaluminium with pivalonitrile . . . . .	» 307
FICCARELLI G., TORRE D. - Nuovi reperti del gatto villafranchiano di Olivola .	» 312

RAGGI G., TREVISAN L. - Il bacino idrogeologico di Valdottavo in Val di Serchio . . . . .	» 323
DE MUNNO A., BERTINI V., MENCONI A., DENTI G. - Su alcuni nitroderivati del 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo . . . . .	» 334
RIFFALDI R., LEVI-MINZI R. - Caratteristiche delle sostanze umiche estratte da rendzina . . . . .	» 343
FRANZINI M., LEONI L., ORLANDI P. - Mineralogical and geochemical study of K-feldspar megacrysts from the Elba (Italy) granodiorite . . . .	» 356
LEONI L., RIVALENTI G. - An evaluation of the temperature and the volatile pressure during the crystallization of granitic rocks . . . . .	» 379
DE MICHELE V., GIUSEPPETTI G., ORLANDI P. - Anapaite di Castelnuovo dei Sabbioni (Craviglia, Arezzo) . . . . .	» 387
LEONI L., TROYSI M. - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. I - Gli epidoti	» 397
<i>Elenco dei Soci per l'anno 1974</i> . . . . .	» 405
<i>Norme per la stampa di note e memorie sugli Atti della Società Toscana di Scienze Naturali</i> . . . . .	» 411

L. LEONI \*

LE ROCCE SILICEE NON DETRITICHE  
DELL'APPENNINO CENTRO-SETTENTRIONALE \*\*

*Studio di due formazioni di diaspri appartenenti alla coltre alloctona ofiolitifera e di una formazione di diaspri appartenente alla Serie toscana metamorfica.*

**Riassunto** — Vengono riportati i risultati di uno studio petrografico, mineralogico e chimico su due formazioni di diaspri appartenenti alla coltre alloctona ofiolitifera (Serie di Castellina Marittima, Livorno e Serie di Cala d'Inferno, Isola d'Elba) e di una formazione di diaspri appartenente alla serie Toscana Metamorfica (Serie di Sassetta, Campiglia Marittima). Le caratteristiche petrografiche e mineralogiche di queste rocce indicano che la silice (quarzo), costituente principale di queste rocce, è per la maggior parte di origine organogena (resti di radiolari) e che l'apporto di materiale terrigeno durante la loro sedimentazione era molto scarso.

I dati chimici ed in particolare la relazione tra  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , il contenuto in Zr ed il rapporto Fe/Mn confermano questa ipotesi e suggeriscono sia per i diaspri in facies toscana che per quelli in facies ligure una stretta analogia con i fanghi a radiolari attuali di mare profondo.

Alcune differenze di natura chimica esistenti tra le formazioni di diaspri appartenenti alle due facies (ligure e toscana) sono riconducibili sostanzialmente alla presenza nei diaspri liguri di materiale proveniente dall'alterazione sottomarina delle ofioliti.

**Abstract** — The petrographical, mineralogical and chemical data of two series of jasper associated with ophiolites and of one series of jasper associated with the «Serie toscana metamorfica» have been reported. All the three series are composed mainly of siliceous shales, chert beds and radiolarite beds; few siliceous-calcareous beds were found only in the upper part of the jasper serie associated with the «Serie toscana metamorfica». Petrographical and mineralogical features

---

\* Istituto di Mineralogia e Petrografia, Università di Pisa.

\*\* Centro di Mineralogenesi, Petrogenesi e Tettogenesi dell'Appennino Centro-Settentrionale.

of these rocks indicate that they deposited in a pelagic environment where the land derived detritus was very low, and that the silica (quartz) associated with these rock is largely biogenic (radiolarian skeleton). All the chemical data, in particular the  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  relationships, the Fe/Mn ratio and the Zr content, support this point of view and suggest the analogy of this rocks with modern deep-sea radiolarian ooze.

Some chemical differences between the jasper associated with ophiolites and the jasper associated with «Serie toscana metamorfica» are substantially due to the presence in the former of material produced in large part by the submarine alteration of the ophiolites.

## INTRODUZIONE

Scopo di questa nota è quello di migliorare le conoscenze mineralogiche e chimiche sui sedimenti silicei non detritici dell'Appennino Centro Settentrionale ed in particolare su quelle formazioni a composizione prevalentemente silicea note nella letteratura geologica con il nome di «Diaspri».

Infatti, nonostante i notevoli progressi delle ricerche di laboratorio tendenti a stabilire le relazioni tra solubilità della silice in acqua e fattori chimico-fisici che possono facilitarne o impedirne la precipitazione (ALEXANDER G. B. et al. [1954]) (KRAUSKOPF K. B. [1956]), non esiste ancora un accordo completo sulle modalità di genesi di queste rocce ed in modo particolare sull'importanza dei fattori chimici od organogeni che regolano la deposizione e l'accumulo della silice. Ciò deriva anche dal fatto che sotto il nome di rocce silicee non detritiche si raggruppano tipi litologici assai diversi per quanto concerne il loro ambiente di deposizione (diatomiti, diaspri, selci, ecc) aventi in comune solo la caratteristica di essere costituiti prevalentemente di silice di origine non detritica.

Nel presente lavoro verranno riportati i dati mineralogici e chimici relativi a tre serie di diaspri (con questo termine ci si riferirà sempre al significato di carattere formazionale che queste rocce hanno da un punto di vista strettamente geologico) dell'Appennino Centro Settentrionale, due delle quali appartenenti alla coltre alloctona ofiolitifera, serie di Castellina Marittima (GIANNINI E. [1955]) e serie di Cala d'Inferno (Isola d'Elba) (RAGGI G. et al. [1965]), e una appartenente alla serie toscana metamorfica, serie di Sassetta (Campiglia M.) (GIANNINI E. [1955]). Sui diaspri

dell'Appennino Centro Settentrionale sono già noti alcuni dati a carattere mineralogico, petrografico e chimico relativi ad una serie appartenente alla coltre alloctona ofiolitifera (serie di Reppia) (FRANZINI M. et al. [1968]). Questi dati sebbene abbiano portato ad alcune importanti considerazioni sulle modalità di genesi di queste rocce sono incompleti e non permettono di poter trarre conclusioni a carattere regionale sul significato e ruolo che i vari fattori hanno avuto nella formazione di queste rocce.

#### LE SERIE STUDIATE

Nell'Appennino Centro Settentrionale la formazione dei diaspri si ritrova associata, con la stessa età, sia a terreni a facies ligure (coltre alloctona ofiolitifera) sia a terreni a facies toscana (Falda toscana e Serie toscana metamorfica). Nei due diversi bacini di sedimentazione si riscontrano tipi litologici molto simili, caratterizzati da una prevalente componente silicea cui si associa una frazione argillosa e talvolta una frazione calcarea. La formazione dei diaspri «liguri» è caratterizzata da una variabilità di spessore molto marcata (si passa nel giro di qualche chilometro di affioramento, da poche decine a qualche centinaio di metri di spessore senza che vi siano evidenti segni di laminazione tettonica) non riscontrabile in modo così accentuato nelle formazioni a facies toscana.

Nella scelta delle serie di diaspri da studiare ai soliti criteri di carattere stratigrafico (buone condizioni di affioramento, mancanza di fenomeni tettonici tali da aver modificato la successione stratigrafica originaria) abbiamo aggiunto quelli di carattere più strettamente sedimentologico cercando di rappresentare anche i diversi bacini di sedimentazione (bacino ligure e bacino toscano). Per le due serie appartenenti alla coltre alloctona ofiolitifera si è cercato inoltre di scegliere formazioni dalle caratteristiche stratigrafiche e litologiche assai diverse da quelle della formazione di Reppia (FRANZINI M. et al. [1968]) e affioranti in zone assai distanti geograficamente. Alla coltre alloctona ofiolitifera appartengono, come già accennato le due formazioni di Castellina M. (Li) (GIANNINI E. [1955]) e Cala d'Inferno (Isola d'Elba) (RAGGI G. et al. [1965]). Si tratta di due serie di potenza modesta (circa una cinquantina di metri) delimitate al letto dai diabasi e a tetto dai cal-

cari a calcionelle, costituite da tipi litologici molto simili a prevalente composizione silicea dove la componente argillosa è in genere poco abbondante e quella calcarea, se si escludono le vene di calcite di origine secondaria, completamente assente. Queste caratteristiche differenziano assai le due serie in studio da quella di Reppia ove ad uno spessore notevole della serie (circa 200 m) si accompagna una varietà di tipi litologici assai più numerosa.

La serie di Sassetta (Campiglia M.) appartiene alla serie toscana metamorfica (GIANNINI E. et al. [1962]) ed è limitata al letto dalle marne a Posydomia ed a tetto dalla Scaglia (GIANNINI E. [1955]). Le condizioni di affioramento di questa serie non hanno permesso di effettuare una campionatura completa presentandosi il tratto di serie a più stretto contatto con le marne a Posydomia in condizioni di affioramento inadatte per una campionatura. In questa serie alla componente silicea ed argillosa si associa nella parte alta una componente calcarea piuttosto abbondante dovuta alla presenza di strati calcareo-silicei dello spessore di 40-60 cm che si alternano con strati fortemente silicei dello spessore di 20-40 cm.

#### METODI DI STUDIO

Sono stati presi in esame complessivamente 61 campioni dei quali 43 appartenenti alle due formazioni associate alla coltre alloctona ofiolitifera (24 appartenenti alla serie di Castellina M. e 19 alla serie di Cala d'Inferno) e 16 campioni appartenenti alla formazione associata alla serie toscana metamorfica (serie di Sassetta). Di ogni campione è stato effettuato uno studio mineralogico e chimico cui si è associato uno studio petrografico in sezione sottile al fine di identificare e classificare i vari tipi litologici. Lo studio mineralogico è stato condotto con lo scopo di caratterizzare, da un punto di vista qualitativo e quantitativo le principali fasi mineralogiche presenti nei campioni in studio. Sono state usate a questo scopo tecniche diffrattometriche a raggi X. Con il metodo proposto da KLUGH H. P. and ALEXANDER L. [1954] è stato possibile determinare quantitativamente il quarzo, l'ematite e la calcite. Lo studio dei minerali argillosi è stato limitato alla loro identificazione qualitativa in quanto per uno studio di dettaglio sarebbe stato necessario separare questi minerali dal resto della matrice; questo è risultato impossibile a causa della composizione

dei campioni prevalentemente silicea e a causa della grana sempre minutissima di questi minerali. Le analisi chimiche sono state condotte usando metodologie in fluorescenza X (FRANZINI M. et al. [1971, 1972]). Di ogni campione sono stati determinati tutti gli elementi maggiori tranne  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  ed alcuni elementi in tracce (Cr, Ni, Cu, Zn, Sr. e Zr); per quanto concerne  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  data la scarsa importanza che questi elementi hanno nel caratterizzare il chimismo di queste rocce e i tenori molto bassi con cui sono presenti nei campioni in studio (circa 0.1% e anche meno) non abbiamo ritenuto utile determinarli.

#### I DATI SPERIMENTALI

Lo studio petrografico in sezione sottile ha permesso, insieme ai dati ottenuti dalle analisi mineralogiche quantitative, di classificare i vari tipi litologici presenti nelle tre serie in esame. Per quanto riguarda i criteri classificativi ci siamo riferiti a quelli adottati da FRANZINI M. et al. [1968] per i campioni della serie di Reppia. Tali criteri sono in buon accordo con quanto suggerito da CRESSMAN [1962] su basi assai più ampie. Seguendo questo tipo di classificazione basata principalmente sul contenuto di silice libera e su alcune caratteristiche tessiturali e strutturali di natura petrografica abbiamo distinto nelle tre serie studiate i seguenti tipi litologici:

- a) Radiolarite - Roccia caratterizzata da una matrice criptocristallina a composizione siliceo-fillosilicatica contenente una abbondante fauna a radiolari. Il contenuto in silice libera è tale da conferire a questa roccia una notevole durezza.
- b) Selce stratificata - Roccia caratterizzata da una matrice criptocristallina a composizione siliceo-fillosilicatica con microfauna a radiolari assente o scarsamente rappresentata. Il contenuto in silice è anche in questo caso notevole (magg. del 70%).
- c) Argilloscisto siliceo - Roccia caratterizzata da una matrice criptocristallina più o meno omogenea costituita da quarzo e fillosilicati con un contenuto in silice libera compreso tra il 30 ed il 70%. La quantità di microfauna a radiolari è in genere assai scarsa.

- d) Calcare siliceo (radiolarite calcarea) - Roccia caratterizzata da una matrice criptocristallina a composizione siliceo-calcarea-fillosilicatica contenente una fauna a radiolari piuttosto abbondante e completamente epigenizzata in calcite.

Il pigmento ematitico può essere, in tutti questi tipi litologici, più o meno abbondante ma generalmente presente.

Nelle tabelle 1, 2 e 3 vengono riportati i dati relativi alle analisi quantitative di quarzo, ematite e calcite, la composizione mineralogica qualitativa del materiale argilloso e il nome del tipo litologico di ogni campione; ogni tabella si riferisce ad una delle tre serie studiate ed in ogni serie la numerazione dei campioni segue la successione stratigrafica letto-tetto.

Le percentuali di fillosilicati riportate nelle tre tabelle sono state calcolate per differenza a 100 sommando le quantità di quarzo, calcite ed ematite determinate sperimentalmente. La scritta (ass.) significa che la quantità di una certa specie mineralogica è al di sotto della quantità minima rilevabile.

Nelle tabelle 4, 5 e 6 sono state riportate le analisi chimiche degli elementi maggiori e le analisi degli elementi in tracce, queste ultime espresse in p.p.m.

## DISCUSSIONE DEI DATI RACCOLTI

### *I dati mineralogici e petrografici*

I dati riportati nelle tabelle 1, 2 e 3 permettono di trarre alcune considerazioni di carattere generale circa le caratteristiche mineralogiche e petrografiche dei campioni appartenenti alle tre serie di diaspri in studio.

Per quanto concerne le due serie associate alle ofioliti, a parte alcune discrepanze di carattere formazionale e litologico relative soprattutto alla diversa frequenza con cui radiolariti e selci stratificate sono rappresentate nelle due serie, esse non presentano differenze sostanziali. Da un punto di vista mineralogico infatti queste due serie sono formate da tipi litologici la cui composizione è caratterizzata principalmente da una frazione silicea assai abbondante compresa tra il 60 ed il 95% circa, costituita da quarzo, alla quale si associa una frazione fillosilicatica e talvolta una frazione ematitica in quantità superiori al 3%. La frazione carbonatica se

TABELLA 1 - Serie di Castellina Marittima

Camp.	Tipo Litol.	O%	Em%	Calc.%	%	Fillosilicati Illite	Clorite
1	Radiolarite	76%	4%	ass.	22%	si	si
2A	Radiolarite	75%	3%	ass.	22%	si	si
2B	Selce Stratif.	94%	6%	ass.	0%	ass.	Tracce
3	Radiolarite	77%	4%	ass.	19%	ass.	si
4	Radiolarite	84%	ass.	ass.	16%	ass.	si
5	Radiolarite	94%	ass.	ass.	6%	ass.	si
6	Radiolarite	81%	ass.	ass.	19%	ass.	si
7	Argill. Siliceo	67%	3%	ass.	30%	si	si
8	Radiolarite	89%	ass.	ass.	11%	ass.	si
9	Radiolarite	97%	ass.	ass.	3%	ass.	Tracce
10	Argill. Siliceo	64%	Tracce	ass.	36%	si	si
11	Radiolarite	96%	ass.	Tracce	4%	ass.	Tracce
12	Radiolarite	72%	Tracce	ass.	28%	si	si
13	Radiolarite	97%	ass.	ass.	3%	ass.	Tracce
14	Radiolarite	91%	ass.	ass.	9%	ass.	si
15	Argill. Siliceo	69%	ass.	ass.	31%	si	si
16	Selce Stratif.	91%	ass.	ass.	9%	ass.	si
17	Radiolarite	96%	ass.	ass.	4%	ass.	Tracce
18	Radiolarite	89%	ass.	ass.	11%	ass.	si
19	Radiolarite	96%	ass.	ass.	4%	ass.	Tracce
20	Radiolarite	91%	ass.	ass.	9%	ass.	si
21	Radiolarite	98%	ass.	ass.	2%	ass.	Tracce
22	Argill. Siliceo	53%	3%	Tracce	44%	si	si
23	Radiolarite	79%	ass.	5%	16%	Tracce	si

TABELLA 2 - Serie di Cala d'Inferno (Isola d'Elba)

Camp.	Tipo Litol.	O%	Em%	Calc.%	%	Fillo silicati	
						Illite	Clorite
1A	Radiolarite	80%	ass.	8%	12%	Tracce	si
1B	Radiolarite	94%	ass.	ass.	6%	Tracce	Tracce
1C	Argill. Siliceo	59%	3%	ass.	41%	si	si
2	Selce Stratif.	83%	ass.	ass.	17%	si	si
3A	Radiolarite	81%	ass.	ass.	19%	si	Tracce
3B	Argill. Siliceo	67%	ass.	ass.	33%	si	si
4A	Radiolarite	84%	ass.	ass.	16%	si	si
4B	Argill. Siliceo	54%	Tracce	ass.	46%	si	si
5A	Argill. Siliceo	54%	Tracce	ass.	46%	si	si
5B	Radiolarite	90%	ass.	ass.	10%	ass.	si
5C	Selce Stratif.	86%	ass.	ass.	14%	Tracce	si
6A	Argill. Siliceo	60%	ass.	ass.	40%	si	si
6B	Selce Stratif.	89%	ass.	ass.	11%	Tracce	si
6C	Radiolarite	87%	ass.	ass.	13%	Tracce	si
7	Radiolarite	97%	ass.	ass.	3%	ass.	Tracce
8	Argill. Siliceo	68%	ass.	ass.	32%	si	si
9A	Selce Stratif.	72%	ass.	ass.	28%	si	si
9B	Selce Stratif.	74%	ass.	ass.	26%	si	si
9C	Argill. Siliceo	65%	ass.	ass.	35%	si	si

TABELLA 3 - Serie di Sassetta (Campiglia Marittima)

Camp.	Tipo Litol.	O%	Em%	Calc.%	%	Fillo-silicati	
						Illite	Clorite
1	Argill. Siliceo	65%	ass.	ass.	35%	si	si
2	Radiolarite	75%	ass.	ass.	25%	si	si
3	Argill. Siliceo	50%	ass.	ass.	50%	si	si
4	Argill. Siliceo	65%	ass.	ass.	35%	si	si
5	Argill. Siliceo	69%	ass.	ass.	31%	si	si
6	Selce Stratif.	82%	ass.	ass.	18%	si	Tracce
7	Argill. Siliceo	68%	ass.	ass.	32%	si	si
8	Radiolarite	88%	ass.	ass.	12%	si	ass.
9	Selce Stratif.	80%	ass.	ass.	20%	si	si
10	Selce Stratif.	81%	ass.	ass.	19%	si	si
11	Selce Stratif.	74%	ass.	ass.	26%	si	si
12	Calc. Siliceo con radiol. epigenizz. in calcite	56%	ass.	21%	23%	si	si
13	Selce Stratif.	80%	ass.	ass.	20%	si	si
14	Calc. Siliceo con radiol. epigenizz. in calcite	50%	ass.	35%	15%	si	Tracce
15	Calc. Siliceo con radiol. epigenizz. in calcite	55%	ass.	28%	17%	si	si
16	Calc. Siliceo con radiol. epigenizz. in calcite	37%	ass.	35%	28%	si	si

TABELLA 4 - *Analisi chimiche (Serie di Castellina Marittima)*

Camp.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	P.C.	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr	Zr
1	83.94	4.71	5.96	2.00	0.26	—	1.34	0.17	—	0.32	1.30	16	61	145	58	34	43
2A	85.12	4.43	5.22	1.83	0.29	—	1.28	0.15	—	0.33	1.34	15	46	128	47	37	34
2B	82.99	4.63	7.28	1.40	0.28	—	1.54	0.20	—	0.33	1.35	17	35	175	34	39	31
3	83.68	3.77	5.29	1.17	1.25	—	1.06	0.15	—	0.21	3.42	20	40	129	32	37	45
4	90.58	3.38	2.44	1.02	0.21	—	0.88	0.12	—	0.15	1.22	21	34	94	23	33	9
5	94.60	2.08	1.14	0.39	0.12	—	0.55	0.08	—	0.06	0.98	14	11	85	8	30	15
6	89.99	3.77	2.52	1.09	0.19	—	0.99	0.12	—	0.13	1.20	31	35	92	21	26	25
7	79.16	7.66	6.36	1.66	0.36	—	2.39	0.35	—	0.25	1.81	48	71	195	4	44	87
8	93.10	2.99	1.09	0.73	0.13	—	0.70	0.09	—	0.07	1.10	16	22	51	13	33	32
9	94.26	2.29	1.07	0.45	0.14	—	0.58	0.08	—	0.07	1.06	21	10	55	7	33	30
10	83.31	7.20	3.75	1.40	0.30	—	1.94	0.32	—	0.16	1.68	34	46	93	33	48	77
11	93.75	2.66	1.06	0.50	0.14	—	0.60	0.07	—	0.05	1.17	20	17	43	14	34	14
12	76.53	7.34	3.82	1.35	3.67	—	1.88	0.33	—	0.13	4.95	38	49	77	31	43	66
13	94.30	2.27	1.10	0.41	0.13	—	0.53	0.08	—	0.05	1.13	21	8	46	4	36	21
14	92.51	3.30	1.23	0.54	0.20	—	0.71	0.17	—	0.10	1.24	18	17	44	9	40	24
15	85.04	6.65	3.10	1.35	0.28	—	1.53	0.27	—	0.15	1.63	29	69	73	36	42	49
16	89.99	4.26	2.06	0.78	0.27	—	0.96	0.18	—	0.10	1.40	23	53	60	22	42	22
17	92.01	3.28	1.13	0.46	0.98	—	0.68	0.11	—	0.14	1.01	21	34	42	14	42	32
18	93.55	2.70	0.92	0.49	0.55	—	0.60	0.11	—	0.10	0.98	29	26	52	21	43	18
19	90.60	3.39	1.35	0.86	1.67	—	0.60	0.10	—	0.27	1.16	27	57	38	17	41	17
20	92.01	3.80	0.75	0.72	0.21	—	1.03	0.13	—	0.04	1.30	26	44	1451	80	39	31
21	92.30	3.39	1.28	0.84	0.20	—	0.63	0.10	—	0.05	1.21	21	48	36	14	34	28
22	74.44	10.59	6.42	2.11	0.48	—	2.77	0.50	—	0.13	2.56	73	140	70	60	61	94
23	80.81	4.96	1.91	1.44	3.96	—	0.70	0.18	—	0.59	5.95	26	74	58	26	47	41

TABELLA 5 - *Analisi chimiche (Serie di Cala d'Inferno, Isola d'Elba)*

Camp.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	P.C.	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr	Zr
1A	81.69	2.67	1.66	0.96	6.77	—	0.79	0.07	—	0.35	5.04	33	39	1607	21	150	44
1B	89.99	4.05	2.17	0.64	0.23	—	1.23	0.12	—	0.07	1.50	39	44	191	14	40	36
1C	78.64	7.96	6.06	1.70	0.58	—	2.72	0.32	—	0.18	1.80	63	70	176	39	44	75
2	88.36	3.94	0.92	1.34	1.28	—	1.07	0.12	—	0.19	2.78	36	47	52	28	39	29
3A	91.59	3.09	1.55	0.71	0.74	—	0.88	0.08	—	0.09	1.27	21	22	42	10	29	25
3B	82.96	5.23	2.86	1.35	1.83	—	1.48	0.16	—	0.18	3.95	30	35	53	18	33	37
4A	90.57	3.83	1.92	1.12	0.23	—	0.82	0.09	—	0.12	1.30	26	39	35	31	32	14
4B	78.21	9.57	5.02	1.91	0.18	—	2.50	0.40	—	0.14	2.07	62	70	36	55	35	69
5A	77.67	10.73	5.75	1.91	0.24	—	0.30	0.47	—	0.32	2.61	67	72	101	60	38	76
5B	93.11	2.30	1.28	0.80	0.88	—	0.31	0.07	—	0.22	1.03	20	22	62	23	35	33
5C	92.97	2.56	1.20	0.72	0.84	—	0.39	0.08	—	0.20	1.05	21	22	166	22	39	26
6A	80.14	8.87	4.26	1.89	0.52	—	1.57	0.39	—	0.34	2.02	53	82	66	60	40	71
6B	94.14	2.29	1.19	0.61	0.26	—	0.31	0.05	—	0.16	0.99	20	33	35	24	34	26
6C	93.72	2.27	1.30	0.72	0.48	—	0.32	0.05	—	0.17	0.97	20	35	39	23	42	103
7	92.65	1.85	0.86	0.55	1.64	—	0.25	0.05	—	0.17	1.98	20	19	108	12	49	9
8	83.78	7.62	2.87	1.41	0.64	—	1.42	0.32	—	0.15	1.79	60	58	49	62	43	64
9A	79.64	8.05	5.37	2.46	0.55	—	1.30	0.33	—	0.27	2.01	60	101	50	93	46	82
9B	81.98	6.91	3.09	1.52	1.24	—	1.26	0.32	—	0.19	3.49	7	67	69	51	48	81
9C	79.78	9.09	3.55	1.82	0.87	—	1.90	0.40	—	0.19	2.40	76	82	76	54	50	86

TABELLA 6 - *Analisi chimiche (Serie di Sassetta, Campiglia Marittima)*

Camp.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	P.C.	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr	Zr
1	85.65	7.82	1.97	0.10	0.22	—	1.91	0.32	—	0.01	2.00	36	8	7	50	39	50
2	84.92	7.33	2.47	0.95	0.31	—	1.79	0.31	—	0.02	1.90	34	53	3	38	31	45
3	80.57	9.30	3.06	1.44	0.60	—	2.04	0.40	—	0.08	2.41	4	59	3	19	45	60
4	86.16	6.36	2.44	0.99	0.22	—	1.53	0.27	—	0.03	2.00	20	52	3	19	29	15
5	82.78	7.92	3.69	0.79	0.24	—	1.98	0.35	—	0.02	2.23	36	50	13	15	36	51
6	93.49	2.94	1.25	0.32	0.24	—	0.67	0.10	—	0.01	0.98	20	17	6	15	31	9
7	83.13	10.48	1.48	0.63	0.23	—	1.10	0.41	—	0.01	2.53	51	44	70	50	41	57
8	95.18	2.06	1.03	0.26	0.12	—	0.35	0.08	—	0.01	0.91	16	30	136	62	32	24
9	94.74	1.88	0.88	0.28	0.18	—	0.46	0.07	—	0.01	1.50	16	12	3	80	27	34
10	94.48	2.64	0.97	0.37	0.05	—	0.58	0.08	—	0.03	0.80	14	16	23	84	30	17
11	91.82	3.41	1.65	0.25	0.20	—	0.75	0.13	—	0.56	1.23	15	29	8	22	31	15
12	68.48	1.75	0.89	0.37	14.43	—	0.51	0.09	—	0.46	13.02	15	23	3	34	135	25
13	92.59	3.08	1.38	0.30	0.32	—	0.77	0.12	—	0.36	1.08	18	32	8	194	55	22
14	62.12	3.00	1.08	0.58	15.88	—	0.79	0.12	—	0.43	16.00	14	26	3	4	179	20
15	58.36	2.01	0.91	0.56	19.87	—	0.64	0.09	—	0.66	16.90	14	26	3	3	283	9
16	49.55	7.37	2.06	1.20	18.84	—	2.11	0.23	—	0.94	17.70	22	39	3	14	249	30

si escludono due campioni, (camp. 1 della serie di Cala d'Inferno e camp. 24 della serie di Castellina M.) dove per altro si mantiene inferiore al 10%, risulta completamente assente. I fillosilicati sono rappresentati da illite e clorite; la clorite è in media il tipo di fillosilicato più frequente e abbondante e ciò si nota soprattutto in quei campioni ove il contenuto totale di fillosilicati è inferiore al 20% ed è particolarmente evidente nei campioni della serie di Castellina M.

La serie di Sassetta (Serie toscana metamorfica) presenta in generale le stesse caratteristiche mineralogiche e petrografiche delle altre due serie, ad esclusione di alcuni campioni (camp. 12, 14, 15, 16) situati nella parte alta della serie, a contatto con la formazione della scaglia, dove alla solita matrice costituita da quarzo criptocristallino e fillosilicati, si associa una quantità piuttosto rilevante di calcite; questa rappresenta in gran parte il prodotto di sostituzione della microfauna a radiolari presente nel sedimento originario.

Riguardo al materiale fillosilicatico, in questo caso, il tipo prevalente e più diffusamente rappresentato sembra essere rappresentato dalla illite.

### *I dati chimici*

Al fine di comprendere meglio le relazioni di natura chimica intercorrenti tra tutti gli elementi determinati, sia essi maggiori che in tracce, abbiamo ritenuto utile determinare per ogni coppia di elementi il coefficiente di correlazione lineare (DIXON W. J., MASSEY F. G. [1969]). I valori di questi coefficienti sono stati riportati per ognuna delle tre serie studiate nelle tabelle 7, 8 e 9. Per la formazione dei diaspri di Sassetta (tab. 9) per ogni coppia di elementi sono stati riportati due valori del coefficiente di correlazione lineare: quello in basso calcolato prendendo in esame tutti i campioni raccolti, quello in alto calcolato invece escludendo i campioni calcarei. Nella tabella 10 abbiamo inoltre riportato per ogni elemento determinato il suo contenuto medio nei vari tipi litologici ed in alcuni sedimenti, sia attuali che delle ere passate, analoghi a quelli studiati.

### SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Una delle caratteristiche fondamentali delle tre serie studiate è rappresentata dall'alto contenuto in silice. Ciò si riscontra so-

TABELLA 7  
*Coefficienti di Correlazione lineare (Serie di Castellina Marittima)*

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.80												
SiO <sub>2</sub>	-0.86	-0.86											
K <sub>2</sub> O	0.80	0.95	-0.81										
CaO	0.19	0.26	-0.55	0.07									
TiO <sub>2</sub>	0.73	0.98	-0.83	0.95	0.22								
MnO	0.60	0.25	-0.60	0.19	0.54	0.19							
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.86	0.67	-0.77	0.80	-0.03	0.67	0.48						
Cr	0.50	0.84	-0.63	0.78	0.19	0.85	-0.02	0.40					
Ni	0.77	0.85	-0.76	0.74	0.28	0.80	0.40	0.56	0.78				
Cu	0.01	-0.06	0.09	-0.03	-0.11	-0.11	-0.09	-0.05	-0.08	-0.06			
Zn	0.57	0.50	-0.42	0.45	0.02	0.38	0.20	0.41	0.26	0.53	0.07		
Sr	0.44	0.76	-0.63	0.63	0.35	0.79	0.24	0.34	0.75	0.74	-0.39	0.34	
Zr	0.70	0.91	-0.80	0.90	0.20	0.91	0.21	0.65	0.78	0.71	-0.10	0.32	0.69

TABELLA 8

Coefficients di Correlazione lineare (Serie di Cala d'Inferno, Isola d'Elba)

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90												
SiO <sub>2</sub>	-0.85	-0.94											
K <sub>2</sub> O	0.62	0.85	-0.68										
CaO	-0.17	-0.30	-0.22	-0.12									
TiO <sub>2</sub>	0.89	0.99	-0.83	0.61	-0.28								
MnO	0.44	0.31	-0.50	-0.12	0.47	0.34							
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.87	0.71	-0.82	0.66	-0.26	0.89	0.33						
Cr	0.67	0.84	-0.68	0.45	-0.11	0.63	0.36	0.78					
Ni	0.93	0.89	-0.80	0.62	-0.21	0.89	0.39	0.84	0.64				
Cu	-0.15	-0.22	-0.23	-0.08	0.94	-0.21	0.48	-0.13	-0.02	-0.12			
Zn	0.90	0.82	-0.70	0.43	-0.26	0.84	0.42	0.76	0.55	0.91	-0.21		
Sr	-0.06	-0.15	-0.30	-0.06	0.94	-0.13	0.52	-0.09	-0.01	-0.01	0.97	-0.08	
Zr	0.84	0.68	-0.60	0.42	-0.15	0.69	0.33	0.65	0.44	0.74	-0.07	0.67	0.04

TABELLA 9  
*Coefficienti di Correlazione lineare (Serie di Sassetta, Campiglia Marittima)*

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.64												
	0.62												
SiO <sub>2</sub>	-0.72	-0.98											
	-0.45	-0.12											
K <sub>2</sub> O	0.66	0.83	-0.90										
	0.71	0.85	-0.28										
CaO	0.71	0.54	-0.62	0.60									
	0.18	-0.25	-0.93	-0.06									
TiO <sub>2</sub>	0.67	0.99	-0.99	0.87	0.58								
	0.61	0.98	-0.10	0.84	-0.29								
MnO	-0.24	-0.28	0.25	-0.23	0.10	-0.27							
	0.14	-0.23	-0.76	-0.02	0.82	-0.30							
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.73	0.70	-0.81	0.90	0.58	0.76	-0.10						
	0.67	0.76	-0.01	0.87	-0.30	0.80	-0.22						
Cr	0.50	0.58	-0.48	0.33	-0.19	0.55	-0.31	0.28					
	-0.04	0.62	0.07	0.36	-0.26	0.60	-0.32	0.30					
Ni	0.89	0.62	-0.69	0.58	0.60	0.67	-0.02	0.73	0.10				
	0.84	0.65	-0.14	0.60	-0.12	0.68	-0.06	0.74	0.17				
Cu	-0.25	-0.12	0.22	-0.42	-0.37	-0.14	-0.20	-0.36	0.15	-0.03			
	-0.25	-0.03	0.32	-0.32	-0.28	-0.04	0.31	-0.22	0.21	0.01			
Zn	-0.46	-0.51	0.55	-0.55	-0.24	-0.51	0.17	-0.55	-0.19	-0.29	0.49		
	-0.41	-0.26	0.56	-0.35	-0.44	-0.27	-0.30	-0.28	-0.04	-0.17	0.54		
Sr	0.13	0.33	0.33	0.25	0.57	0.33	0.29	0.18	0.06	0.23	-0.03	0.41	
	0.22	-0.19	-0.92	-0.01	0.97	-0.24	0.83	-0.24	-0.23	-0.08	-0.26	-0.38	
Zr	0.46	0.80	-0.79	0.68	0.49	0.81	-0.31	0.54	0.46	0.42	0.02	-0.19	0.36
	0.39	0.79	0.02	0.64	-0.31	0.82	-0.35	0.59	0.51	0.45	0.10	-0.02	-0.29

TABELLA 10

Composizione chimica media dei tipi litologici costituenti le tre formazioni di diaspri esaminate e di alcuni sedimenti omologhi

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr	Zr
Castellina M.	81.63	6.90	4.68	1.44	0.81	1.45	0.31	0.20	46	58	80	47	41	60
Selci Stratif.														
Cala d'Inferno	83.19	6.90	3.68	1.55	0.75	1.35	0.28	0.18	38	66	106	31	46	60
Sassetta	88.54	5.58	1.88	0.55	0.25	1.20	0.23	0.11	23	32	15	55	36	36
Reppia (1)			4.37				0.45	0.11	85	124	185	194		
Radiolariti														
Castellina M.	90.93	3.36	2.44	0.88	0.63	0.79	0.12	0.16	25	35	153	25	36	36
Cala d'Inferno	90.05	4.69	1.25	0.60	0.21	1.07	0.195	0.17	26	32	290	20	54	38
Sassetta	90.57	2.87	1.73	0.79	1.56	0.66	0.076	0.015	25	38	68	50	31	34
Reppia (1)			2.36				0.19	0.246	35	85	165	175		
Timor (?)	85.39	4.57	2.26	1.06	0.82		0.25	0.25	36	46	135	100	283	64
Sassetta	59.62	3.53	1.23	0.68	17.26	1.01	0.13	0.62	16	29	4	6	212	21
Calcarei silic. (radiol calc.)														
Fanghi a radiol.	66.70	14.82	6.51	2.58	2.26		0.63	0.28						
Fanghi a radiol.	64.34	15.37	6.85	1.86	3.58		0.73	0.29						
Compos. media di 35 sedimenti pelagici del Pa- cifico	49.00	17.40	9.30	3.36	4.06		1.22	1.61	93	320	740			126
Compos. media dei sedimenti ar- gill. di mare pro- fondo	55.34	17.48	7.04	3.83	1.32		0.84	0.48	55	300	400			126
Compos. media dei sedimenti si- licei	63.91	13.30	5.66	2.47	1.30		0.65	0.50	97	330	370			170
Sedimenti argill. di mare profon- do									90	225	250	169		150
Contenuto medio di Cr, Ni nelle argille di mare profondo									93	200				

(1) FRANZINI M. et al. [1968].

(2) AUDLEY-CHARLES M. G. [1965].

prattutto nelle radiolariti che presentano valori medi di  $\text{SiO}_2$  intorno al 90%. Anche nelle selci stratificate e argilloscisti silicei il contenuto in  $\text{SiO}_2$  si mantiene elevato su valori dell'81%; per la serie di Sassetta si raggiunge addirittura valori dell'88%.

Per quanto concerne le radiolariti, i valori trovati sono leggermente più alti dei valori medi trovati da AUDLEY-CHARLES M. G. [1962] per le radiolariti dell'isola di Timor (86%) e assai più elevati di quelli relativi ai fanghi silicei attuali di mare profondo (65%). Le variazioni del contenuto in silice nei diversi tipi litologici privi di una componente calcarea, sono legate sostanzialmente al rapporto fra contenuto in silice libera e materiali argillosi. La figura 1 illustra le relazioni tra  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Si è utilizzato questo particolare diagramma in quanto ben noto nella letteratura. La linea tratteggiata è quella trovata da AUDLEY-CHARLES M. G. [1965] per le radiolariti e selci dell'isola di Timor; quella a tratto intero è la curva calcolata da CRESSMAN E. R. [1962] aggiungendo  $\text{SiO}_2$  alla composizione media di sei fanghi silicei (RAVELLE [1944]), e descrittiva dell'andamento del contenuto in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  nelle rocce silicee non detritiche a radiolari. Se ne può quindi dedurre che l'insieme dei campioni studiati può essere interpretato come dovuto alla somma di una componente argillosa e  $\text{SiO}_2$ . Seguendo poi l'interpretazione di CRESSMAN, sarebbero assenti minerali detritici come d'altronde messo in evidenza dall'analisi petrografica. Si discostano sensibilmente dalle due curve i campioni contenenti una abbondante matrice calcarea (campioni 12, 14, 15, 16 della serie di Sassetta ed il campione 1A della serie di Castellina M. contenente anch'esso una piccola percentuale di  $\text{CaCO}_3$ ).

## CaO

Per le due serie associate alle ofioliti il contenuto in CaO è molto basso in tutti i campioni e la quasi totale assenza di  $\text{CaCO}_3$  suggerisce che l'ambiente in cui queste rocce si formavano doveva essere piuttosto ricco in  $\text{CO}_2$ , tale cioè da non permettere l'accumulo di quantità significative di  $\text{CaCO}_3$ ; una situazione analoga si doveva avere durante la sedimentazione della serie di Sassetta, sebbene in questo caso la presenza di campioni calcarei (contenenti fino al 50% di  $\text{CaCO}_3$ ) nella parte alta della serie suggerisca che l'ambiente andava pian piano modificandosi fino ad assumere caratteristiche chimico-fisiche adatte all'accumulo anche del  $\text{CaCO}_3$ .

Attualmente l'ambiente di sedimentazione ideale per questo

tipo di sedimenti silicei è rappresentato da quei bacini caratterizzati da un'alta attività biologica e situati a notevoli profondità ove a causa delle basse temperature delle acque e della pressione elevata si ha un arricchimento in  $\text{CO}_2$  tale da impedire l'accumulo

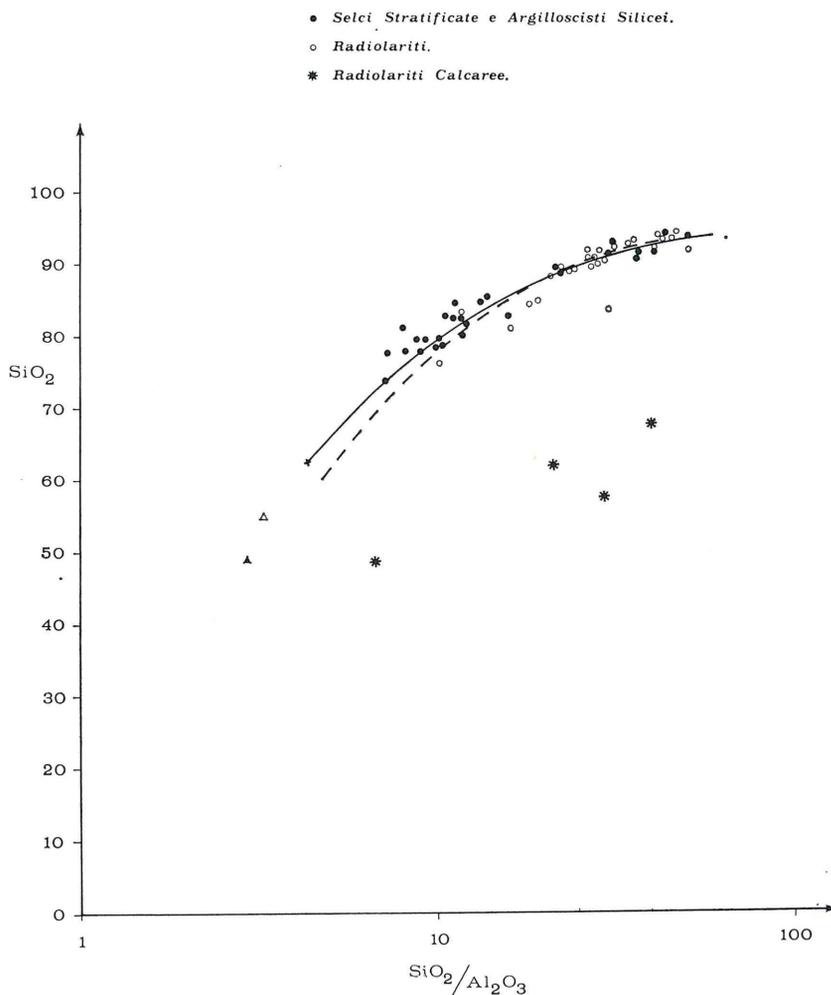


Fig. 1 - Il diagramma illustra la relazione tra  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  per tutti i campioni esaminati. ● Selci stratificate e argill. silicei; ○ Radiolariti; \* Radiolariti calcareae. La curva a tratto continuo (CRESSMANN E. R. [1962]) è rappresentativa di tutte le rocce silicee non detritiche a radiolari, mentre quella tratteggiata (AUDLEY-CHARLES M. G. [1965]) è rappresentativa delle selci a radiolariti dell'isola di Timor. × Fanghi a radiolari attuali (REVELLE R. R. [1944]); Δ Sedimenti silicei di mare profondo (EL WAKEEL S. K. and RILEY T. P. [1961b]); ▲ Media di 35 sedimenti pelagici dell'Oceano Pacifico (GOLDBERG E. D. and ARRHENIUS G. [1958]).

di foraminiferi planctonici e quindi di una componente calcarea. L'influenza del fattore temperatura e del fattore pressione sulla solubilità del  $\text{CO}_2$  nell'acqua di mare è stato discusso da molti autori (BEZRUKOV P. L. [1963]), (BRAMLETTE M. N. [1961]) e (SCHOTT W. [1955]). Tuttavia per molte rocce silicee non detritiche delle ere passate ed in particolar modo per quelle formatesi nelle aree di geosinclinale (le formazioni in studio rientrano in questo gruppo), un ruolo importante nella formazione di queste rocce sembrano aver avuto le eruzioni vulcaniche sottomarine, sia direttamente in quanto avrebbero fornito la silice che è il costituente fondamentale di questi sedimenti (favorendo in parte anche la vita dei radiolari), sia indirettamente in quanto avrebbero aumentato il contenuto in  $\text{CO}_2$  delle acque (KOVOROVA I. V. [1968]).

### $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Sebbene questo componente si ritrovi in alcuni campioni sotto forma di ematite, i coefficienti di correlazione rispetto ad  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indicano chiaramente che esso è soprattutto legato alla frazione fillosilicatica (clorite). L'ematite in quantità maggiore del 3% è stata trovata solamente in alcuni campioni della serie di Castellina M. (radiolariti: 1, 2A, 3; selci stratificate e argilloscisti silicei: 2B, 7, 22) ed in un solo campione della serie di Cala d'Inferno (argilloscisto siliceo 1C); nessun campione della serie di Sassetta presenta tenori di ematite così elevati. La relazione tra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  è illustrata separatamente per le tre serie in fig. 2. Il tenore medio di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  è variabile nelle tre serie di diaspri esaminate ed è sensibilmente più alto nelle due serie associate alle ofioliti: ciò si riscontra sia al livello delle radiolariti sia al livello degli argilloscisti silicei e selci stratificate (tab. 10); i valori medi di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  trovati in queste due serie sono inoltre assai simili a quelli trovati da FRANZINI M. et al. [1968] nelle radiolariti e nelle selci stratificate — argilloscisti silicei della serie di Reppia e per quanto concerne le sole radiolariti molto vicini a quelli trovati da AUDLEY-CHARLES M. G. [1965] per le radiolariti di Timor. Il valore medio del rapporto  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , calcolato su tutti i campioni di una stessa serie è di 0.70 per la serie di Castellina M., 0.60 per la serie di Cala d'Inferno e di 0.35 per la serie di Sassetta; AUDLEY-CHARLES M. G. [1965] per le radiolariti di Timor e CRESSMAN E. R. [1962] per 46 selci a radiolari trovano un valore di 0.44 mentre per i sedi-

menti pelagici di mare profondo e i fanghi a radiolari attuali questo valore si aggira intorno a 0.40. Il valore del rapporto  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  nei campioni appartenenti alle due serie associate alla coltre alloctona ofiolitifera si mantiene quindi mediamente su valori leggermente più alti rispetto a quelli trovati in rocce analoghe e decisamente più elevati rispetto ai valori osservati per i campioni della serie di Sassetta (serie toscana metamorfica); ciò è con ogni probabilità legato alla presenza, nel bacino di sedimentazione di queste due serie, di materiali provenienti dal disfacimento delle ofioliti.

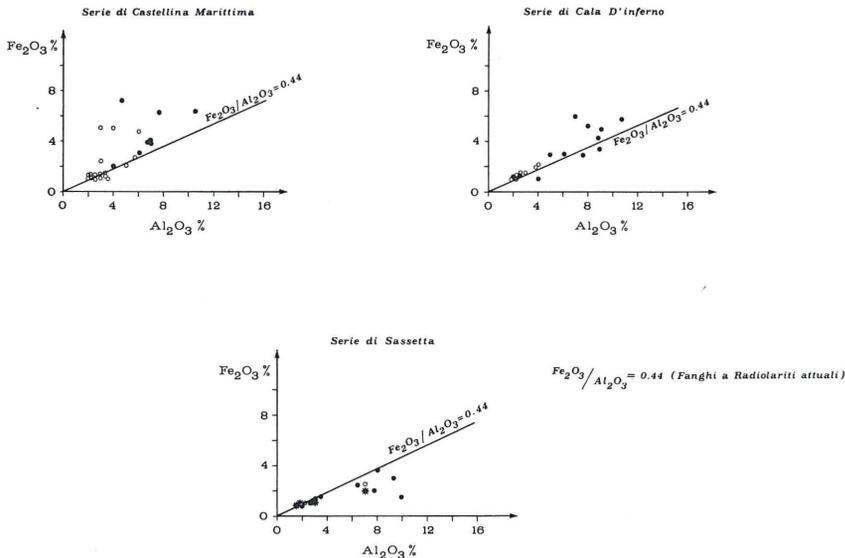


Fig. 2 - I tre diagrammi illustrano la relazione tra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  separatamente per le tre serie studiate. I simboli per rappresentare i vari tipi litologici sono gli stessi di quelli usati in fig. 1. Il valore del rapporto  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.44$  rappresenta il valor medio dei fanghi a radiolari attuali (REVELLE R. R. [1944]).

## MgO e $\text{K}_2\text{O}$

Questi due elementi, come dimostrano i coefficienti di correlazione rispetto ad  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  sono chiaramente legati alla frazione fillosilicatica; il magnesio alla clorite il potassio all'illite. Nei campioni esaminati il rapporto  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta in modo più accentuato lo stesso tipo di variazione osservata preceden-

temente per il rapporto  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; esso è infatti circa 0.25 per i campioni della serie di Castellina M., di 0.24 per i campioni della serie di Cala d'Inferno e di appena 0.10 per quelli della serie di Sassetta; il rapporto  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  è invece più o meno costante nelle tre serie. La distribuzione del magnesio rispetto all'alluminio, nei campioni delle tre serie suggerisce anche in questo caso una relazione abbastanza stretta tra tipo di materiale fillosilicatico (clorite in particolare) e bacino di sedimentazione.

## MnO

Nelle due serie associate alle ofioliti il contenuto di MnO si mantiene più o meno costante sia negli argilloscisti silicei e selci stratificate che nelle radiolariti; la concentrazione in MnO in queste due serie è compresa tra un minimo di 0.05 ed un massimo di 0.59% con valori medi intorno a 0.17% per la serie di Castellina M. e di 0.18% per quella di Cala d'Inferno. Nella serie di Sassetta l'intervallo di variazione è molto più ampio ed è compreso tra un minimo di 0.01 ed un massimo di 0.95%; in questa serie inoltre si ha una brusca variazione del contenuto in MnO passando dal basso (camp. da 1 a 10) all'alto della serie (camp. da 11 a 16). Il comportamento geochimico del Mn a differenza degli altri elementi sin qui esaminati è assai più complesso; questo elemento infatti non presenta alcuna relazione ben definita con nessuno degli altri elementi. Nelle due serie associate alle ofioliti i coefficienti di correlazione riportati nelle tabelle indicano tuttavia l'esistenza di una certa relazione negativa con  $\text{SiO}_2$  (coeff. intorno a  $-0.50$ ,  $-0.60$ ) e di una lieve relazione positiva con  $\text{MgO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (coeff. per entrambi questi due elementi intorno a 0.40); ciò è da mettersi in relazione con il fatto che il Mn durante la sedimentazione dei diaspri può precipitare in parte come idrossido (la presenza di noduli di Mn è assai frequente nei fanghi silicei attuali di mare profondo) ed in parte entrare quale costituente minore nelle cloriti associate a questo tipo di rocce. Nei campioni della serie di Sassetta non si osserva alcun tipo di relazione tra Mn e gli altri elementi (i coefficienti di correlazione sono sempre piuttosto bassi e tranne in rari casi non superano in valore assoluto lo 0.20; la forte correlazione positiva con il CaO (0.82) è dovuta al fatto che nella parte alta della serie, dei sei campioni contenenti forti quantità di MnO quattro sono rappresentati da radiolariti calcaree; se

si escludono questi quattro campioni dal calcolo il coefficiente di correlazione MnO-CaO diventa insignificante (0.12) mentre diventa significativo quello MnO-SiO<sub>2</sub> (-0.76). Nel diagramma di fig. 3 è illustrata la relazione Fe/Mn separatamente per le due serie «liguri» e per la serie «toscana». Il valore medio del rapporto Fe/Mn per le due formazioni associate alle ofioliti è assai vicino a quello dei fanghi silicei attuali di mare profondo; CRESSMAN E. R. [1962] riporta per questi sedimenti un valore medio di 10, dalle analisi chimiche si calcola un valore medio di 12 per la serie di Castellina M. e di 14 per quella di Cala d'Inferno; in queste due serie possiamo notare inoltre che il valore del rapporto Fe/Mn si mantiene in media più basso nelle radiolariti rispetto agli Scisti silicei e selci stratificate (14 e 24 per la serie di Castellina M., 9 e 18 per la serie di Cala d'Inferno); una simile situazione è stata osservata da FRANZINI M. et al. [1968], per la serie di Reppia.

Nella serie di Sassetta i valori del rapporto Fe/Mn si discostano sensibilmente da quelli dei fanghi silicei attuali e si possono distinguere due gruppi di campioni: un gruppo avente un rapporto Fe/Mn molto alto, circa 77, (campioni da 1 a 10) ed un gruppo avente un rapporto molto basso, circa 1.6 (campioni da 11 a 16). Sebbene AUDLEY-CHARLES M. G. [1965] e CRESSMAN E. R. [1962] trovino per le radiolariti e le selci a radiolari un intervallo di variazione di questo rapporto tra 1 e 100, la brusca variazione del rapporto Fe/Mn osservata nei campioni della serie di Sassetta, in relazione alla loro posizione stratigrafica non può essere casuale. Per i sedimenti silicei non detritici e per i sedimenti pelagici in genere il rapporto Fe/Mn è stato utilizzato da alcuni autori (CORRENS C. W. [1937] e CRESSMAN E. R. [1962]) come indicatore della profondità di sedimentazione; le variazioni osservate nella serie di Sassetta non possono essere tuttavia spiegate semplicemente con una variazione della profondità del bacino di sedimentazione (passaggio da condizioni di mare poco profondo a condizioni di mare molto profondo) ma devono essere ricondotte indubbiamente ad altre cause. Un meccanismo attraverso il quale il Mn si arricchisce rispetto al Fe può essere collegato a fattori biochimici; il Mn è infatti notevolmente arricchito rispetto al Fe nei gusci calcarei di molti foraminiferi planctonici (RANKAMA-SAHAMA [1954]) per cui una dissoluzione dei resti di questi organismi potrebbe portare ad un arricchimento di Mn che precipiterebbe sotto forma di idrossido; ciò sembra essere in accordo con le caratteristiche mi-

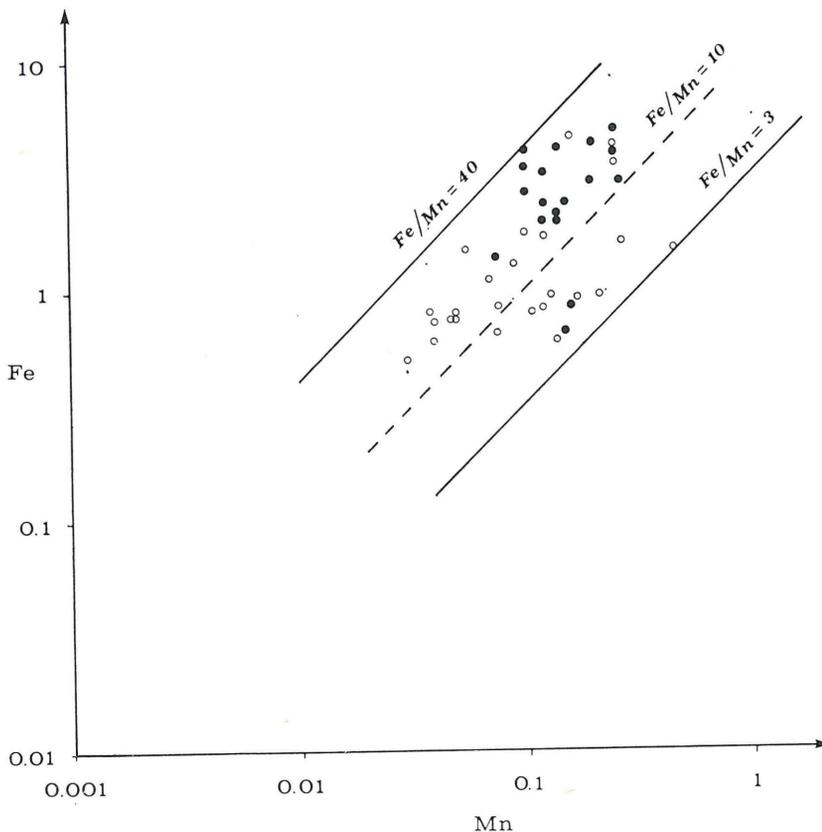
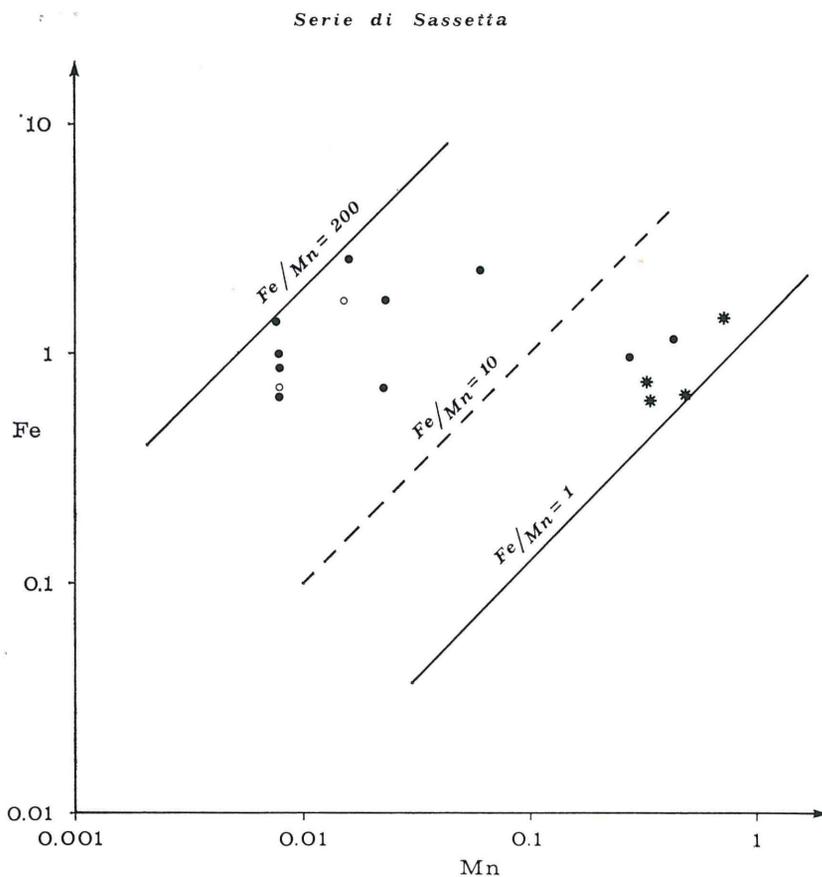
*Serie di Castellina e Serie di Cala d'Inferno*

Fig. 3 - I due diagrammi illustrano la relazione tra Fe e Mn separatamente per i campioni appartenenti ai diaspri «liguri» (in alto) e per i campioni appartenenti ai diaspri «toscani» (in basso). I simboli per rappresentare i vari tipi litologici sono gli stessi di quelli usati in fig. 1. Il valore del rapporto Fe/Mn = 10 rappresenta il valor medio dei fanghi silicei (REVELLE R. R. [1944]).

neralogiche e petrografiche riscontrate nei campioni costituenti la parte alta della serie di Sassetta (presenza cioè di una abbondante frazione calcarea legata in origine sicuramente alla presenza in questi campioni di resti di foraminiferi planctonici). Accettando come vera questa ipotesi resta tuttavia da spiegare il perché del basso rapporto Fe/Mn nei rimanenti 10 campioni; questo può essere spiegato o con una minore profondità del bacino toscano rispetto a quello ligure oppure con la presenza nel bacino ligure di eruzioni vulcaniche sottomarine (effusioni diabasiche); in questo



$Fe/Mn = 10$  (Fanghi Silicei Attuali)

Fig. 3

ultimo caso infatti le lave derivanti da queste eruzioni costituirebbero una notevole sorgente di Mn in quanto l'alterazione sottomarina di tali rocce porterebbe ad una maggiore dissoluzione e mobilitazione del Mn rispetto al Fe, Mn che verrebbe depositato successivamente nei fondi oceanici vicini (RANKAMA - SAHAMA [1954]).

### TiO<sub>2</sub>

La quantità di questo componente nei campioni in studio è compresa tra un minimo di 0.05 ed un massimo di 0.50 e mediamente si mantiene sugli stessi valori in tutte e tre le serie. Questi

valori sono decisamente più bassi di quelli riportati in letteratura per i fanghi silicei attuali di mare profondo e ciò è conseguente al diverso rapporto silice libera frazione fillosilicatica delle rocce in studio rispetto agli analoghi sedimenti attuali; i valori dei coefficienti di correlazione del  $TiO_2$  rispetto ad  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  e  $SiO_2$  indicano chiaramente lo stretto legame tra questo componente e la frazione fillosilicatica. Il rapporto  $TiO_2/Al_2O_3$  si mantiene più o meno costante nei campioni delle tre serie; esso è compreso tra 0.05 e 0.025 ed è molto simile a quello osservato nei fanghi silicei attuali (fig. 4). Sebbene GOLDBERG E. D. [1954] abbia richiamato l'attenzione sulla possibilità di una provenienza biologica del  $TiO_2$  in questi sedimenti ( $TiO_2$  legato ad un accumulo di resti di organismi planctonici) per le rocce in esame una origine di questo tipo è assai poco probabile sia per la forte correlazione del  $TiO_2$  con  $Al_2O_3$ , sia per il fatto che proprio nelle radiolariti mediamente si registrano i valori più bassi del rapporto  $TiO_2/Al_2O_3$ . E' opportuno osservare inoltre che il rapporto  $TiO_2/Al_2O_3$  non sembra risentire molto nei campioni appartenenti alle due serie liguri della presenza nel bacino di sedimentazione di rocce vulcaniche basiche (effusioni diabasiche); questo rapporto è infatti troppo basso per giustificare la presenza di rocce basiche (BOSTROM K. et al. [1973]).

### *Elementi in tracce*

I valori medi del contenuto di Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr ottenuti dalle analisi dei campioni appartenenti alle tre formazioni di diaspri sono decisamente più bassi dei valori medi riportati in letteratura per i fanghi silicei di mare profondo e per i sedimenti pelagici in genere, mentre nella maggior parte dei casi sono comparabili a quelli riportati da AUDLEY-CHARLES M. G. [1965] per i sedimenti pelagici silicei non detritici dell'isola di Timor e a quelli riportati da FRANZINI M. et al. [1968] per i campioni della formazione di Reppia. Per quanto concerne le differenze circa il contenuto degli elementi in tracce tra sedimenti antichi e i loro omologhi attuali, bisogna osservare che in molti casi i processi diagenetici possono modificare sensibilmente la concentrazione di un certo elemento per cui talvolta un confronto diretto tra sedimenti attuali e antichi dello stesso tipo è poco significativo e può portare a valutazioni errate.

Cromo e Nichel - Questi due elementi sono legati prevalentemente alla frazione fillosilicatica; i loro coefficienti di correlazione

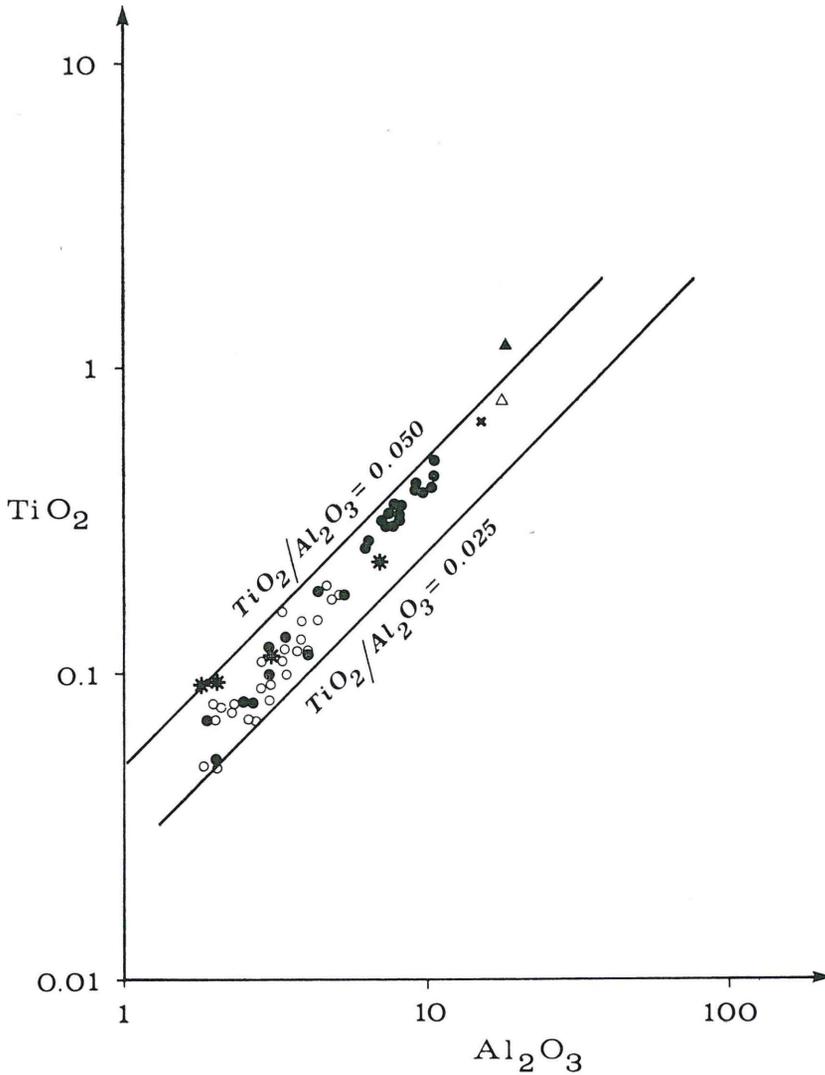


Fig. 4 - Il diagramma illustra la relazione tra  $TiO_2$  e  $Al_2O_3$  per tutti i campioni esaminati. I simboli per rappresentare i vari tipi litologici sono gli stessi di quelli usati in fig. 1.  $\times$  Fanghi a radiolari attuali (REVELLE R. R. [1944]);  $\Delta$  Sedimenti silicei di mare profondo (EL WAKEEL S. K. and RILEY T. P. [1961b]);  $\blacktriangle$  Media di 35 sedimenti pelagici dell'Oceano Pacifico (GOLDBERG E. D. and ARRHENIUS G. [1958]).

rispetto agli elementi contenuti nel materiale fillosilicatico sono tutti positivi e sufficientemente alti da giustificare una simile relazione. I tenori medi di Ni e Cr sono decisamente più bassi di

quelli osservati per i sedimenti pelagici attuali; tenuto conto però che questi elementi sono contenuti in prevalenza nel materiale fillosilicatico, la scarsa abbondanza di tale materiale nei campioni esaminati giustifica in parte i bassi tenori di Cr e Ni trovati. Dai dati relativi al contenuto del materiale argilloso nei vari campioni (tab. 1, 2 e 3) si calcola un contenuto medio di Cr e Ni in questo materiale rispettivamente di 170 e 250 per la serie di Castellina M., 160 e 250 per la serie di Cala d'Inferno e 84 e 110 per la serie di Sassetta; il materiale fillosilicatico associato ai diaspri della coltre alloctona ofiolitifera è quindi più ricco in Cr e Ni rispetto a quello associato ai diaspri della serie toscana metamorfica; questo fatto gioca a favore dell'origine di parte del materiale fillosilicatico associato ai diaspri liguri, dai prodotti di disfacimento delle ofioliti.

Rame — Nelle tre serie il contenuto medio di questo elemento è assai simile a quello riportato da AUDLEY-CHARLES M. G. [1965] per i sedimenti silicei di Timor e a quello riportato da FRANZINI M. et al. [1968] per la formazione di Reppia. La geochimica del Cu durante la formazione dei diaspri è diversa da tutti gli altri elementi determinati; questo elemento non è correlato con nessuno degli altri ed è distribuito irregolarmente nei vari tipi litologici.

Zirconio — Il contenuto medio di Zr è molto basso in relazione ai sedimenti pelagici di mare profondo; i valori dei coefficienti di correlazione indicano uno stretto legame tra questo elemento e la frazione fillosilicatica. Nella sola frazione fillosilicatica il contenuto medio di Zr è di 220 p.p.m. per i campioni della serie di Castellina M., 180 p.p.m. per quelli della serie di Cala d'Inferno e 140 per i campioni della serie di Sassetta. Sebbene una certa quantità di Zr, nei sedimenti pelagici di mare profondo, sia contenuto nei minerali di ferro e manganese neogenici (GOLDBERG E. D. [1954] e GOLDBERG E. D. and ARRHENIUS [1958]), generalmente il contenuto di questo elemento viene preso come indice della quantità di materiali detritici di origine continentale presenti in un certo sedimento. I bassi contenuti medi assoluti osservati nelle tre serie di diaspri e i contenuti medi relativi al materiale fillosilicatico (questi ultimi molto simili a quelli dei sedimenti argillosi di mare profondo) indicano chiaramente che durante la sedimentazione dei diaspri sia nel bacino toscano che in quello ligure l'apporto di materiale terrigeno doveva essere molto scarso o del tutto assente. I più alti valori di Zr associati al materiale fillosilicatico dei diaspri liguri sembrano inoltre confermare quanto osservato

da GOLDBERG E. D. [1954] GOLDBERG E. D. and ARRHENIUS [1958] e cioè che una certa quantità di Zr possa essere contenuta nei minerali di ferro neogenici, nel caso specifico ematite che è assai più abbondante nei diaspri «liguri» che non in quelli toscani.

## CONCLUSIONI

Lo studio mineralogico, petrografico e chimico delle due formazioni di diaspri associate alla coltre alloctona ofiolitifera e della formazione associata alla serie toscana metamorfica permette di delineare e precisare alcuni aspetti di carattere sedimentologico legati alle modalità di genesi di questo tipo di sedimenti.

Per quanto concerne l'origine della silice, costituente fondamentale di questo tipo di rocce, crediamo che non vi siano dubbi nel sostenere che essa derivi prevalentemente dall'accumulo di organismi silicei, nella fattispecie radiolari. Ciò in linea di massima può essere accettato anche per quei tipi litologici (selci stratificate) ove la scarsa abbondanza di radiolari potrebbe far supporre un'altra origine della silice; la mancanza di resti di radiolari in questi tipi litologici sarebbe infatti da mettere in relazione, secondo numerosi autori (BRAMLETTE M. N. [1946], KRAUSCOFF H. P. [1956] e SIEVER R. [1957]), a fenomeni di dissoluzione di questi organismi e successiva riprecipitazione della silice (come silice amorfa); sebbene fenomeni più o meno spinti di dissoluzione siano stati osservati in molti radiolari, i meccanismi attraverso i quali tali fenomeni si sarebbero esplicati, come osservato da FRANZINI M. et al. [1968] sono assai problematici e poco noti. Per quanto concerne le formazioni di diaspri associate alle ofioliti tuttavia, a causa della presenza nel bacino ligure, di fenomeni vulcanici (effusioni diabatiche), non si può escludere, sebbene non vi siano prove dirette, che parte della silice possa derivare per precipitazione diretta dalle acque del mare in seguito ad arricchimento dovuto ad emanazioni vulcaniche (DAVIS E. F. [1918]), (TROMP S. W. [1948]), (TAGLIAFERRO N. L. [1933]) oppure dall'alterazione sottomarina di vetri vulcanici (RUBEY W. W. [1929]).

Le caratteristiche mineralogiche e chimiche delle tre serie studiate escludono con buona certezza che parte della silice possa essere legata a quarzo di origine detritica; oltre al fatto che in nessun campione è stato osservato del quarzo detritico, vi sono nume-

rose prove indirette, quali la scarsità ed il tipo di materiale argilloso, l'assenza di resti di organismi bentonici, il chimismo, analogo per molti aspetti a quello dei fanghi silicei attuali, che indicano sia per i diaspri liguri che per quelli toscani condizioni di sedimentazione più o meno pelagiche e tali quindi da escludere un apporto apprezzabile di quarzo di origine detritica.

Rispetto ai fanghi silicei a radiolari attuali, le tre serie di diaspri esaminate presentano caratteristiche chimiche molto più vicine di quanto possono mostrare le analisi chimiche riportate nelle tabb. 4, 5 e 6; infatti le differenze chimiche sono nella maggior parte dei casi riconducibili sostanzialmente ad un diverso rapporto fra  $\text{SiO}_2$  libera e altri materiali (fillosilicati in prevalenza). Il più alto contenuto in silice dei campioni esaminati rispetto ai fanghi silicei a radiolari attuali può essere conseguente o ad un minor apporto di materiale detritico durante l'accumulo dei gusci di radiolari, il che è poco probabile considerando che attualmente i fanghi silicei si formano in ambienti oceanici pelagici di mare profondo e quindi assai lontani dalle masse continentali, oppure conseguente a fenomeni diagenetici, il che è assai più probabile. Secondo CRESSMAN E. R. [1962] tali fenomeni infatti attraverso meccanismi di dissoluzione e riprecipitazione della silice porterebbero nel tempo ad una separazione della silice dai materiali argillosi inizialmente mescolati con essa. Dello stesso CRESSMAN è l'affermazione che la maggior parte delle rocce silicee non detritiche delle ere passate possono considerarsi in linea di massima analoghi ai fanghi silicei attuali ai quali sia stata aggiunta della silice libera.

Per quanto concerne le differenze di chimismo tra i diaspri liguri e quelli toscani possiamo affermare che esse sono legate in larga misura, più che a diversità dei fattori chimico-fisici che hanno promosso la formazione di queste rocce, a particolari caratteristiche del bacino di sedimentazione, come la presenza in quello ligure delle ofioliti. Fenomeni di alterazione e di erosione sottomarina comportano infatti che le masse ofiolitiche siano una sorgente di materiale detritico (cloriti) che va ad alimentare la sedimentazione dei diaspri. I bassi rapporti  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  osservati nei diaspri appartenenti alla serie toscana metamorfica e i bassi tenori di Ni e Cr del materiale argilloso associato a questa particolare facies dei diaspri sono infatti conseguenti all'apporto nel bacino toscano di materiale cloritico diverso da un punto di

vista chimico da quello che si depositava nel bacino ligure e/o semplicemente meno abbondante. Il rapporto  $TiO_2/Al_2O_3$ , più o meno costante nelle tre serie, sembra invece non risentire in modo apprezzabile della presenza nel bacino ligure delle ofioliti ed in particolare di rocce vulcaniche basiche. La distribuzione di Al, Fe, Ti nei campioni delle due serie liguri deve quindi essere spiegata supponendo che, in alcuni tratti del bacino ligure, il materiale cloritico possa derivare anche da rocce di tipo serpentinoso (tra le rocce che compongono le ofioliti le serpentine sono le uniche ad avere un rapporto  $TiO_2/Al_2O_3$  basso e un rapporto  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  alti); tutto ciò è molto probabile se si considera che la copertura vulcanica determinata dalle effusioni diabasiche doveva essere discontinua nell'intero bacino (i diaspri liguri infatti vengono spesso a contatto diretto con le serpentine e i gabbri). Se si tiene conto dello spessore delle due serie esaminate (assai modesto) si deve concludere anche che in queste condizioni di sedimentazione la quantità di materiale cloritico che si depositava doveva essere molto scarso; ciò confermerebbe quanto già espresso in via ipotetica da FRANZINI M. et al. [1968] a proposito dello stretto legame tra spessore dei diaspri e quantità di materiale derivante dal disfacimento dei prodotti vulcanici legati alle effusioni diabasiche. La mancanza costante di una componente calcarea, tranne che in alcuni campioni situati nella parte stratigraficamente più alta della serie di Sassetta è senza dubbio legata a condizioni particolari dei bacini di sedimentazione ligure e toscana come un eccesso di  $CO_2$  che non avrebbe permesso l'accumulo e la conservazione del  $CaCO_3$ . Sebbene la mancanza di una componente calcarea non sia una regola generale (in altre serie di diaspri sia in facies ligure che in facies toscana una certa quantità di  $CaCO_3$  può essere presente), indubbiamente le condizioni chimico-fisiche durante la formazione dei diaspri devono essere state sfavorevoli all'accumulo degli organismi calcarei (foraminiferi). Attualmente queste condizioni di sedimentazione sono peculiari dei bacini di mare profondo dove in virtù della grande profondità (4000, 5000 m) e della temperatura più bassa delle acque si ha un arricchimento in  $CO_2$  che non permette la conservazione dei gusci calcarei dei foraminiferi pelagici. Nel caso delle formazioni di diaspri dell'Appennino Centro Settentrionale, tuttavia le condizioni adatte all'accumulo dei radiolari e quindi della silice possono essere state determinate o facilitate anche da altri fattori: in relazione all'attività vulcanica associata

alle effusioni diabasiche si potrebbe avere infatti un arricchimento in  $\text{CO}_2$  con condizioni quindi sfavorevoli all'accumulo di organismi calcarei e un arricchimento in  $\text{SiO}_2$  che favorirebbe invece la vita degli organismi silicei. Quanto tali effusioni e l'attività vulcanica con esse collegata abbia contribuito a creare queste condizioni e quanto abbia influenzato le condizioni dei bacini di sedimentazione adiacenti è piuttosto difficile stimarlo. L'associazione diretta ofioliti-diaspri (diaspri appartenenti allo stesso bacino nel quale si sono messe in posto le ofioliti) e quella indiretta (diaspri appartenenti ad altri bacini della stessa geosinclinale e coevi ad i primi) non può essere tuttavia casuale e senza dubbio una relazione tra l'attività vulcanica sottomarina (effusioni diabasiche) e la formazione di questi sedimenti deve esistere, tanto più se si tiene presente che l'associazione ofioliti-diaspri nei bacini di geosinclinale è una regola quasi costante fin dal Cambriano (KOVOROVA I. V. [1968]).

D'altra parte il chimismo delle serie esaminate, se si esclude il rapporto tra silice libera e frazione fillosilicatica ed alcune particolarità legate soprattutto ai diaspri liguri (rapporto  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , contenuto in Cr e Ni nel materiale fillosilicatico) non è poi molto diverso da quello dei fanghi silicei attuali, per i quali certamente non esiste una relazione così stretta tra vulcanismo ed accumulo della silice; attualmente infatti l'accumulo della silice negli oceani (fanghi a radiolari) è particolarmente intensa nelle zone ad alta attività biologica e in zone pelagiche sufficientemente profonde e non sembra invece essere legata a zone ad intensa attività vulcanica come le dorsali medio-oceaniche (BOSTROM K. et al. [1973]). Con ogni probabilità durante la sedimentazione dei diaspri entrambi i fattori considerati (condizioni di sedimentazione pelagica ed attività vulcanica sottomarina) possono aver contribuito a creare quell'insieme di condizioni ambientali particolarmente adatte alla vita e all'accumulo degli organismi silicei (radiolari) ed inadatte invece alla conservazione di quelli a guscio calcareo. L'attenuazione dei fenomeni vulcanici, in certi periodi, o la particolare conformazione, in certe zone, del bacino di sedimentazione, possono tuttavia aver anche favorito l'accumulo di piccole quantità di gusci calcarei appartenenti a foraminiferi planctonici.

Prove dirette (se si esclude la distribuzione dello Zr che indica senza dubbio condizioni di sedimentazione pelagiche) sull'importanza e sul ruolo dei fattori sopra discussi non ve ne sono; il rap-

porto medio Fe/Mn, che alcuni autori (CORRENS C. W. [1937]) e (CRESSMAN E. R. [1962]) utilizzano come indice della profondità del bacino di sedimentazione, sebbene in generale possa essere indicativo delle condizioni batimetriche, è assai variabile in questi tipi di sedimenti e può dipendere come abbiamo già fatto notare da molti altri fattori; del resto nell'ambito di una stessa serie (serie di Sassetta) vi sono variazioni di questo rapporto, che sebbene in relazione alla posizione stratigrafica dei campioni (i campioni presentanti un basso rapporto Fe/Mn possono forse essere attribuiti già alla formazione della scaglia) non possono essere certo spiegate con una variazione della profondità del bacino di sedimentazione. In ultima analisi si può concludere che non è possibile, dai dati raccolti, stabilire se la messa in posto delle ofioliti (effusioni diabasiche) sia il solo fattore determinante nella formazione dei diaspri, oppure se la loro messa in posto coincide con un particolare stadio dell'evoluzione della geosinclinale appenninica per cui si realizzano sia nel bacino ligure che in quello toscano (o meglio nei due bacini toscani), condizioni simili a quelle dove si sedimentano i fanghi a radiolari attuali (cioè condizioni di mare profondo e caratterizzate da un'alta attività biologica); non vi è dubbio però che se si tiene presente la distribuzione e le modalità di formazione dei fanghi a radiolari attuali la seconda ipotesi sembra la più probabile. Le effusioni diabasiche pertanto pur avendo forse contribuito, non rappresenterebbero la causa della genesi dei diaspri appenninici.

## BIBLIOGRAFIA

- ALEXANDER G. B., HESTON W. M., ILER H. K. (1954) - The solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.*, **58**, 453-455.
- AUDLEY-CHRLES M. G. (1965) - Some aspects of chemistry of Cretaceous siliceous sedimentary rocks from eastern Timor. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, **29**, 1175-1192.
- BEZRUKOV P. L. (1963) - Research in the Indian ocean by the survey «Vitiaz» on its thirty third voyage. *Deep sea Res.*, **10**, 59-66.
- BOSTROM K., KROEMER T. and GORTNER S. (1973) - Provenance and accumulation rates of opaline silica, Al, Ti, Fe, Mn, Cu, Ni and Co in pacific pelagic sediments. *Chem. Geology*, **11**, 123-148.
- BRAMLETTE M. N. (1946) - The Monterey formation of California and the origin of its siliceous rocks. *U. S. Geol. Surevy, Prof. Paper*, **212**, 57 pp.
- CORRENS C. W. (1937) - Die sedimente des Acquatorialen Atlantischen Ozeous. *Deutsche Atlantische Exped. 1925-1927*, **3**, 135-298.

- CRESSMAN E. R. (1962) - Non detrital siliceous sediments. *U.S. Geol. Survey, Prof. Paper*, **440** (7), 1-22.
- DAVIS F. (1918) - The radiolarian cherts of the Franciscan group. *Bull. Dep. Geol. Univ. Calif.*, **11**, 285-432.
- DIXON W. J., MOSSEY F. J. Jr. (1969) - Introduction to statistical analysis: third Edition. McGraw-Hill Book Company, New York.
- EL WAKEEL S. K., RILEY J. P. (1961a) - Chemical and mineralogical studies of fossil red clays from Timor. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **24**, 260-265.
- EL WAKEEL S. K., RILEY J. P. (1961b) - Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **25**, 110-146.
- FRANZINI M., GRATZIU C., SCHIAFFINO L. (1968) - I sedimenti silicei non detritici dell'Appennino Centro Settentrionale. 1. La formazione dei diaspri di Reppia (Genova). *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, Ser. A, **75**, 154-203.
- FRANZINI M., LEONI L. (1972) - A full matrix correction in X-ray fluorescence analysis of rock samples. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, Ser. A, **79**, 7-22.
- FRANZINI M., LEONI L., SAITTA M. (1972) - A simple method to evaluate the matrix effects in X-ray fluorescence analysis. *X-ray Spectrometry*, **1**, 151-154.
- GIANNINI E. (1955) - Geologia dei Monti di Campiglia Marittima (Livorno). *Boll. Soc. Geol. Ital.*, **74**, 219-296.
- GIANNINI E. (1955) - Osservazioni sulla Geologia de l'bacino della fine e delle colline fra Rosignano Marittimo e la valle della Fine. *Boll. Soc. Geol. Ital.*, **74**, 297-396.
- GIANNINI E., NARDI R., TONGIORGI M. (1962) - Osservazioni sul problema della Falda Toscana. *Boll. Soc. Geol. Ital.*, **81**, 18-90.
- GOLDBERG E. D. (1954) - Marine geochemistry I, chemical scavengers of the sea. *J. Geol.*, **62**, 249-265.
- GOLDBERG E. D., ARRHENIUS G. (1958) - Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, **13**, 153-212.
- KLUGH H. P., ALEXANDER L. (1954) - X ray diffraction procedures. John Wiley and Sons, New York.
- KOVOROVA I. V. (1968) - Geosynclinal siliceous rocks and some problems of their origin. *Rep. of XXXII Int. Geol. Congress.*
- KRAUSCOFF K. B. (1956) - Dissolution and precipitation of silica at low temperature. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, **10**, 1-26.
- RAGGI G., SQUARCI P., TAFFI L. (1965) - Considerazioni stratigrafico-tettoniche sul flysch dell'isola d'Elba. *Boll. Soc. Geol. Ital.*, **84**, 2-14.
- RANKAMA-SAHAMA (1954) - Geochemistry. The University of Chicago Press, Chicago 37.
- REVELLE R. R. (1944) - Marine bottom samples collected in the Pacific Ocean by the Carnegie on its seventh cruise. *Publ. Carneg. Inst.*, **556**, 1-180.
- REVELLE R. R., BRAMLETTE M. M., ARRHENIUS G., GOLDBERG R. D. (1955) - Pelagic sediments of the Pacific. *Spec. Pap. Geol. Soc. Americ.*, **62**, 221-235.
- RUBEY W. W. (1929) - Origin of the siliceous Mowry Shole of the Block Hills region. *Prof. Pap. U.S. Geol. Survey*, **154-D**, 153-170.
- SCHOTT W. (1955) - Deep-sea sediments of the Indian Ocean. Recent marine se-

- diments (editor P. D. TROSK). *Soc. Econ. Paleont. Mineral. Tulsa. Special Publication*, **4**, 396-408.
- SIEVER R. (1962) - Silica solubility, 0—200°C, and the diagenesis of siliceous sediments. *J. Geol.*, **70**, 127-150.
- TAGLIAFERRO N. L. (1933) - The relation of volcanism to diatomaceous and associated siliceous sediments. *Bull. Dep. Geol. Univ. Calif.*, **23**, 1-55.
- TROMP S. W. (1948) - Shallow water origin of radiolarites in southern Turekey. *J. Geol.*, **56**, 492-494.
- TUREKIAN K. K., CORR M. H. (1960) - The geochemistries of chromium, cobalt and nichel. Rept. XXIst Int. *Geol. Congr., Copenhagen*, Pt. **1**, 14-26.
- TUREKIAN K. K., WEDEPOHL K. H. (1961) - Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **72**, 175-192.

(*ms. pres. il 15 giugno 1974; ult. bozze il 22 ottobre 1974*)