

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

**MEMORIE - SERIE A**

**VOL. LXXXII - ANNO 1975**

**ARTI GRAFICHE PACINI MARIOTTI - PISA - 1975**

## I N D I C E

FICCARELLI G., TORRE D. - Differenze craniometriche nelle linci attuali .	Pag. 1
GIANNELLI L., SALVATORINI G. - I foraminiferi planctonici dei sedimenti terziari dell'arcipelago maltese. II. Biostratigrafia di: « Blue Clay », « Greensand » e « Upper Coralline Limestone » . . . . . »	20
CERRINA FERONI A., PATACCA E. - Considerazioni preliminari sulla paleogeografia del dominio toscano interno tra il Trias superiore ed il Miocene medio . . . . . »	43
RUGGIERI G. - Il problema dei microfossili inseriti in una microfauna in seguito a trasporto . . . . . »	55
RAGGI G. - Le frane del territorio di Roccastrada . . . . . »	62
SOLDATINI G. F., WAGGAN M. R. - Indagini sull'assorbimento del rame nel terreno agrario . . . . . »	83
MENESINI E. - Considerazioni su <i>Schizaster parkinsoni</i> (Defrance) del Miocene dell'arcipelago maltese . . . . . »	94
MENCACCI P., ZECCHINI M. - La buca di Castelvenere (Galliciano, Lucca) . . »	117
CORADOSSI N., CAMPAGNI F. - La distribuzione del boro in alcune rocce di tipo basaltico . . . . . »	144
PASINI M. - Stadi giovanili di <i>Ostreidae</i> probabilmente riferibili ad <i>Ostrea (Ostrea) Lamellosa</i> Brocchi 1814 . . . . . »	170
LEONI L., TROYSI M. - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. II - <i>Le tormaline</i> . . . . . »	177
LEONI L., PETRACCO C. - Le torbide del fiume Arno alla stazione idrografica di S. Giovanni alla Vena . . . . . »	185
CRISCI G. M., LEONI L., SBRANA A. - La formazione dei marmi delle Alpi Apuane (Toscana). Studio petrografico, mineralogico e chimico . . . »	199
GENIOLA A., MALLEGNI F. - Il calvario neolitico di Lanciano (Chieti): note paleontologiche e studio antropologico . . . . . »	237
<i>Elenco dei Soci per l'anno 1975</i> . . . . . »	255

G. M. CRISCI, L. LEONI, A. SBRANA

## LA FORMAZIONE DEI MARMI DELLE ALPI APUANE (Toscana) STUDIO PETROGRAFICO, MINERALOGICO E CHIMICO

**Riassunto** — Vengono riportati i risultati di uno studio mineralogico, chimico e petrografico sulla formazione dei « Marmi » delle Alpi Apuane (Toscana). Sono stati presi in esame 65 campioni, 45 dei quali appartenenti a serie, o porzioni di serie, costituenti la sinclinale rovesciata di Carrara (Valle di Torano e di Colonnata) e gli altri provenienti dai due fianchi della sinclinale del M. Altissimo presso le località Tacca Bianca, La Fitta e nei pressi di Arni.

Tutte le serie sono costituite da rocce calcaree molto pure. La frazione non carbonatica è generalmente bassa o molto bassa (0.1-10%) e costituita soprattutto da muscovite, quarzo, pirite ed albite. Solamente in tre campioni è presente anche clorite.

La tessitura e le dimensioni dei granuli di calcite dei campioni raccolti sembrano legate alla quantità della frazione non carbonatica, e principalmente alla quantità di muscovite che sembra crescere nella parte alta della formazione dei « Marmi » (contatto Marmi-Selcifero).

Il contenuto medio di Mg in sostituzione solida nella calcite indica che la temperatura raggiunta durante il metamorfismo è stata di circa 350-400° C. corrispondenti alla facies degli scisti verdi.

La quantità totale di residuo e la sua composizione indicano che la deposizione del sedimento calcareo è avvenuta in un ambiente dove l'apporto terrigeno era relativamente scarso e costituito da una frazione argillosa-siltosa. I dati chimici confermano questa ipotesi; in particolare la distribuzione dello stronzio suggerisce che la deposizione del sedimento carbonatico è avvenuta inizialmente in un sistema quasi chiuso caratterizzato da acqua calda e poco profonda e successivamente in un sistema più aperto tipo piattaforma carbonatica.

**Abstract** — The petrographical, mineralogical and chemical data of 65 samples belonging to five series of the marble formation (metamorphic limestone of liassic age) outcropping in the Alpi Apuane (Tuscany) have been reported.

---

Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa.

Centro di Geologia Strutturale e Dinamica dell'Appennino - C.N.R.

Lavoro eseguito con il contributo della Regione Toscana nel quadro del progetto « Agri Marmiferi ».

All the samples of the five series are composed of very pure limestone. The residual component (the free carbonate fraction) is generally very low (0.1-10%) and composed mainly of muscovite (78% by weight), quartz (20%), pyrite and albite (2%); the presence of chlorite was found only in three samples.

Petrographical features (texture and grain size of the calcite crystals) are related to the quantity of the residual component and substantially to the muscovite content whose amount increases in the upper part of each series.

The average content of magnesium in calcite (about 2.5-3 moli % of  $MgCO_3$ ) indicates that the temperature reached during the metamorphism of these rocks was about 350-400° C. The quantity of the residual component and its mineralogical composition suggests that the limestone deposited in a sea environment where the land derived detritus was low and composed mainly of clay minerals and quartz.

The chemical data, in particular the  $K_2O/Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  and  $Al_2O_3/SiO_2$  ratios support this point of view; moreover the distribution of strontium in all the investigated series suggests that the limestone deposited initially in a sea closed system characterized by relatively shallow warm waters and successively in a sea open system.

## PREMESSA

Scopo di questa nota è quello di caratterizzare da un punto di vista petrografico, mineralogico e chimico la formazione dei « Marmi » delle Alpi Apuane (Toscana). Questa formazione è infatti ben nota dal punto di vista geologico e petrografico (ZACCAGNA [1881, 1932], BONATTI [1938], TREVISAN [1959], NARDI [1963], BARBERI e GIGLIA [1965], GIGLIA [1967]), ma lo è assai poco per quanto concerne i suoi aspetti mineralogici e chimici.

I dati raccolti hanno permesso una ricostruzione delle condizioni ambientali di deposizione e degli effetti metamorfici, sono però da considerarsi ancora incompleti e necessitano di essere ampliati ed estesi a formazioni analoghe per età e significato geologico (formazione del « Calcare Massiccio » della serie Toscana non metamorfica).

## LE SERIE STUDIATE

La formazione dei « Marmi » affiorante nelle Alpi Apuane fa parte della unità Autoctona comprendente una serie scistosa parzialmente carbonatica di età che va da un Paleozoico non datato all'Oligocene. La formazione dei « Marmi » è comunemente attribuita all'Hettangiano ed ha alla base delle dolomie (Grezzone) di

età Norico-Retico ed al tetto i Calcari Selciferi di età Sinemuriano-Toarciano anch'essi metamorfici. Tra la formazione dei « Grezzoni » e quella dei « Marmi » è quasi sempre presente un orizzonte di breccie costituito da elementi di marmi e grezzoni.

La formazione dei « Marmi » non è litologicamente omogenea ma presenta diverse varietà delle quali è stato possibile, limitatamente alla serie campionata, ricostruire a grosse linee la successione stratigrafica. Utilizzando come base geologica il rilevamento tematico (scala 1 : 5.000) di GATTIGLIO et al [1975], sono state campionate quattro serie nel bacino di Carrara e due serie nel bacino del M. Altissimo.

Per ogni serie, completa o parziale, sono stati raccolti campioni per ogni litotipo distinguibile macroscopicamente sul terreno.

### *Serie III*

E' la più rappresentativa tra le serie campionate: affiora nella valle di Torano, lato destro, fianco rovesciato della sinclinale. Comprende 20 campioni dal contatto con il « Grezzone » a quello con il « Selcifero » ed ha localmente uno spessore di circa 400 metri. I campioni sono stati raccolti sia in cava sia in zone non soggette ad escavazione.

### *Serie II*

Comprende 8 campioni prelevati in cava al contatto « Marmi-Selcifero ». Affiora nella valle di Torano, lato sinistro, fianco diritto della sinclinale già citata. I campioni rappresentano uno spessore di circa 50 metri.

### *Serie I*

Comprende 6 campioni prelevati in un tratto di serie di circa 30-40 metri al contatto « Marmi-Selcifero ». Affiora nella valle di Colonnata lungo la vecchia ferrovia marmifera, lato destro, fianco diritto della sinclinale.

### *Serie IV*

Comprende 8 campioni prelevati in un tratto di serie di circa 50 metri di spessore al contatto « Marmi-Selcifero ». Affiora nella

valle di Colonnata lungo la vecchia ferrovia marmifera, lato destro, fianco rovesciato della sinclinale.

#### *Serie A*

Comprende 14 campioni per uno spessore di circa 400 metri ed è compresa tra il « Grezzone » alla base ed il livello di statuario al tetto (tale livello è situato stratigraficamente a circa metà della formazione dei Marmi). Affiora in località Tacca Bianca - La Fitta, versante a mare del fianco occidentale della sinclinale del Monte Altissimo.

#### *Serie B*

E' costituita da 9 campioni per uno spessore di circa 400 metri ed è compresa come la precedente tra il « Grezzone » e lo statuario. Affiora in località Arni, versante a monte, fianco orientale della sinclinale del M. Altissimo.

### METODOLOGIE DI STUDIO

#### *Osservazioni in sezione sottile*

Sono stati osservati con particolare attenzione i caratteri tessiturali e strutturali, utilizzando una o più sezioni sottili per ogni campione. Quando si è ritenuto necessario esaminare più sezioni di uno stesso campione queste sono state tagliate secondo due o tre piani tra loro ortogonali.

Le dimensioni medie dei cristalli di calcite (Tab. 1) sono state ottenute misurando il diametro (o i diametri) di un centinaio di cristalli scelti statisticamente e mediando aritmeticamente le misure. Le dimensioni dei cristalli di calcite riportate in seguito per i singoli campioni hanno quindi un valore relativo e possono essere utilizzate solo per confronti all'interno della formazione studiata.

#### *Analisi mineralogica*

Per lo studio mineralogico dei campioni sono state utilizzate varie metodologie diffrattometriche ai raggi X in spettro di polvere

## Caratter. Petrografiche e Chimiche

TABELLA 1 Serie III - Valle di Torano (Fianco rovesciato)

Camp.	Tipo Litol.	Tes.	Val. medi	Val. max.	Val. min.	Res. %	Dol. %	MgCO <sub>3</sub> mol.%
19	Cipollino	I	72	172	21	12.02	n.o.	4.5
18	Cipollino	I	65	154	21	6.06	5%	3.5
17	Calacata Macc. Oro	II	107	212	53	0.90	n.o.	3.5
16	Calacata Macc. Grigia	II	144	319	40	1.34	n.o.	3.3
15	Bianco	I	127	238	53	0.79	n.o.	4.3
14	Ordinario	II	146	254	58	0.52	n.o.	2.8
13	Calacata	II	104	238	32	1.58	5%	3.5
12	Cipollino	I	69	129	29	24.84	n.o.	4.3
11b	Nuvolato	II	166	318	69	0.09	5%	3.5
11	Venato	II	181	350	64	0.04	5%	2.1
10	Venato	II	122	265	53	0.75	n.o.	2.3
9	Statuario Venato	II	212	424	53	0.14	n.o.	3.0
8	Venatino	II	198	355	64	0.08	n.o.	3.7
7	Bardiglio	II	161	329	53	0.06	n.o.	2.3
6	Bardiglietto	II	106	193	43	0.11	7%	3.2
5	Venato	II	173	350	42	0.10	5%	2.3
4	Paonazzo	III	261	532	66	0.72	n.o.	1.9
3	Nuvolato	III	222	425	66	0.04	5%	1.5
2	Nuvolato	III	265	559	106	0.03	n.o.	0.4
1	Nuvolato	III	150	279	40	0.24	n.o.	2.6

## Caratter. Petrografiche e Chimiche

TABELLA 1 Serie II - Valle di Torano (Fianco diritto)

Camp.	Tipo Litol.	Tes.	Val. medi	Val. max.	Val. min.	Res. %	Dol. %	MgCO <sub>3</sub> Mol.%
1	Bardiglietto	I	221	461	106	0.74	n.o.	4.1
2	Bianco	II	257	375	107	0.60	n.o.	2.7
3	Bardiglietto	II	112	160	32	0.47	5%	3.3
4	Calacata	II	96	267	10	0.92	n.o.	3.0
5	Bardiglietto	II	160	321	32	0.11	5%	3.0
6		II	194	461	35	0.80	5%	1.5
7	Bardiglietto	II	142	321	53	0.50	n.o.	2.4
8		II	218	428	107	0.11	n.o.	2.0

## Serie IV - Valle di Colonnata (Fianco rovesciato)

1		I	24	37	16	6.80	5%	3.6
2	Cipollino (zebrino)	I	138	288	58	2.08	n.o.	2.1
3	Cipollino (zebrino)					1.25	n.o.	3.4
4	Cipollino (zebrino)	II	93	160	43	4.14	n.o.	4.8
5		I	121	160	64	14.16	7%	4.4
6		II	133	214	75	1.22	5%	3.5
7						1.97	n.o.	2.1
8	Dolomia					15.27	72%	3.3

## Serie I - Valle di Colonnata (Fianco diritto)

1	Grigio	I	73	128	32	22.75	n.o.	3.0
2		I	86	138	43	19.77	n.o.	3.7
3	Venato Chiaro	I	33	100	20	11.52	n.o.	4.6
4	Venato Chiaro					2.20	5%	3.9
5	Bardiglietto	II	167	342	75	0.04	5%	3.0
6	Venato					0.01	n.o.	2.0

## Caratter. Petrografiche e Chimiche

TABELLA 1 Serie A - M. Altissimo (Fianco Occidentale)

Camp.	Tipq Litol.	Tes.	Val. medi	Val. max.	Val. min.	Res. %	Dol. %	MgCO <sub>3</sub> Mol.%
1	Bianco buono					0.09	5%	3.2
2	Bianco buono	IV	150	344	26	0.12	n.o.	2.7
3	Statuario					trac.	n.o.	3.3
4	Grigio	IV	178	387	53	0.37	n.o.	3.3
5	Bianco buono					0.09	n.o.	2.0
6	Bianco buono	IV	159	307	42	0.14	n.o.	2.2
7	Bianco Edil. buono	III	167	355	37	0.14	5%	2.4
8	Bianco Edil. non buono					0.50	n.o.	3.2
9	Livello a clorite	I	82	185	29	14.40	n.o.	2.1
10	Mandorlato	I	136	357	49	1.78	n.o.	1.5
11	Breccia	II	198	385	66	2.52	n.o.	2.1
12	Bardiglio	III	119	305	40	0.06	5%	1.2
13	Breccia Rio Serra	II	116	291	32	0.58	42%	2.7
14	Breccia La Mossa					1.09	5%	2.6

## Serie B - M. Altissimo (Fianco Orientale)

1	Statuario	III	195	359	53	0.05	n.o.	1.5
2	Bianco buono	IV	205	492	66	0.04	5%	4.1
3	Bianco	IV	170	399	53	0.08	n.o.	3.3
4	Bianco buono	IV	158	397	26	0.03	5%	2.4
5	Bianco-Grigio Edilizia	III	162	355	37	0.10	n.o.	3.6
6	Livello a clorite	I	156	294	50	7.12	5%	3.0
7	Mandorlato	IV	217	479	40	0.18	n.o.	1.3
8	Bianco non utilizzato	II	150	279	40	0.15	n.o.	1.0
9	Grezzone					5.87	76%	2.6

integrate dall'uso del microscopio binoculare. Di ogni campione sono state eseguite analisi mineralogiche sia sulla roccia totale che sul residuo insolubile ottenuto attaccando circa 500 gr. di roccia in HCl 1 N. Di seguito vengono riassunte le varie metodologie di studio utilizzate.

a) determinazione in diafrattometria di polvere ai raggi X della composizione mineralogica quantitativa della roccia totale;

b) determinazione quantitativa in diffrattometria di polvere ai raggi X del contenuto in dolomite utilizzando il metodo proposto da ROSSATO [1973]. Tale metodo prevede la determinazione del contenuto in dolomite attraverso la misura d'intensità del riflesso (210). La determinazione quantitativa della dolomite, secondo la metodologia descritta, è significativa a livelli di concentrazioni superiori al 3-5%; al di sotto di tale quantità non è osservabile il picco della dolomite;

c) determinazione della quantità di Mg contenuto nel reticolo della calcite ottenuta utilizzando la misura della posizione angolare del riflesso (104) della calcite (GOLDSMITH e GRAF [1959, 1961]). I valori del contenuto di Mg nella calcite sono affetti da un errore assoluto di  $\pm 0.5$  moli % di  $MgCO_3$ ;

d) analisi mineralogica qualitativa e quantitativa del residuo insolubile in diffrattometria di polvere ai raggi X;

e) esame al microscopio binoculare del residuo insolubile;

f) determinazione in diffrattometria ai raggi X della composizione della clorite rinvenuta in due livelli appartenenti alle due serie del M. Altissimo (campioni A9, B6). Per tale determinazione sono stati misurati i parametri  $b_0$  e  $c_0$  e, su campioni ottenuti per sedimentazione, le intensità dei riflessi basali secondo la metodologia proposta da BROWN [1961].

### *Analisi chimiche*

Analisi qualitative in fluorescenza X hanno messo in evidenza la presenza di Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Ba. Sono praticamente assenti Na e P; in due campioni sono state rilevate tracce di S e Cu. Le analisi quantitative sono state realizzate in fluorescenza ai raggi X (FRANZINI e LEONI [1972]). I dati sono riportati

in tabella 5 e sono ricalcolati a 100 assumendo per la CO<sub>2</sub> il valore che si calcola considerando i campioni costituiti di residuo insolubile, dolomite (misurata per diffrazione ai raggi X) e calcite.

## I DATI SPERIMENTALI

### *Caratteristiche petrografiche e mineralogiche*

Lo studio petrografico in sezione sottile ha mostrato che i caratteri che variano maggiormente in questi tipi di rocce sono la forma e le dimensioni dei cristalli di calcite.

I minerali accessori (quarzo, muscovite, albite e pirite), di forma e dimensioni variabili secondo quanto illustrato nel seguito, non sono mai contenuti all'interno dei granuli di calcite.

I campioni studiati possono essere raggruppati, sulla base delle caratteristiche tessiturali nei seguenti gruppi:

1) tessitura orientata. In questo tipo sono stati raggruppati quei campioni che presentano la calcite prevalentemente in idioblasti di forma generalmente allungata secondo una direzione predominante. Fra i minerali meno frequenti prevalgono quarzo e muscovite. Il quarzo è granoblastico, mentre la muscovite si presenta generalmente in associazioni lepidoblastiche con la stessa orientazione della calcite. Le dimensioni medie dei cristalli di calcite sono di circa 80  $\mu$ ;

2) tessitura pavimentosa. E' caratteristica dei campioni nei quali i cristalli di calcite presentano una forma poligonale più o meno regolare con superfici di contatto abbastanza regolari. I minerali meno frequenti, costituiti da quarzo e muscovite, sono sempre presenti in minima quantità ma superiori a quelle delle altre classi e si presentano in idioblasti. Le dimensioni medie dei cristalli di calcite sono circa 150  $\mu$ ;

3) tessitura pavimentosa-xenoblastica. Con tale termine sono stati classificati campioni presentanti caratteristiche tessiturali intermedie tra la pavimentosa e la xenoblastica. Le dimensioni medie dei cristalli di calcite con circa 200  $\mu$ ;

4) tessitura Xenoblastica. E' caratteristica dei campioni nei quali i cristalli di calcite presentano una forma completamente irregolare con superfici di contatto frastagliate. I minerali acces-

## Dati Mineralogici

TABELLA 2 Serie I

Valle di Colonnata (Fianco diritto)

Camp.	Res. % nel camp.	% nel residuo			Mus.
		Quz.	Alb.	Pir.	
1	22.7	44	14	0	42
2	19.8	46	0	0	54
3	11.5	9	0	0	91
4	2.2	3	0	4	93
5	0.04	0	8	44	48
6	0.01	5	10	13	72

## Dati Mineralogici

TABELLA 2 Serie A

M. Altissimo (Fianco occidentale)

Camp.	Res. % nel camp.	% nel residuo			Mus.
		Quz.	Alb.	Pir.	
1	0.09	7	5	12	76
2	0.12	6	0	19	75
3	trac.	tr.	tr.	tr.	tr.
4	0.37	0	6	22	72
5	0.09	8	8	6	78
6	0.14	8	6	21	65
7	0.14	tr.	0	15	85
8	0.50	98	0	0	2
9	14.4	2	0	0	98
10	1.78	17	0	1	82
11	2.5	11	0	4	85
12	0.06	0	tr.	15	85
13	0.58	11	0	3	86
14	1.1	7	3	14	76

M. Altissimo (Fianco orientale)

Serie B

1	0.05	0	11	0	89
2	0.04	6	2	4	88
3	0.08	14	0	7	79
4	0.03	16	9	3	72
5	0.10	0	0	0	100
6	7.1	6	0	0	94
7	0.18	19	0	3	78
8	0.15	11	0	0	89
9	5.9	21	0	1	78

## TABELLA 2 Serie II

Valle di Torano (Fianco dritto)

Camp.	Res. % nel camp.	% nel residuo			Mus.
		Quz.	Alb.	Pir.	
1	0.74	12	20	8	60
2	0.06	10	11	0	79
3	0.47	1	6	7	86
4	0.92	7	21	0	72
5	0.11	1	19	20	60
6	0.80	22	5	0	73
7	0.50	23	8	11	58
8	0.11	17	20	2	61

Valle di Colonnata (Fianco rovesciato)

Serie IV

1	6.8	29	18	11	42
2	2.1	8	0	0	92
3	1.2	19	9	0	72
4	4.1	17	7	0	76
5	14.2	27	0	0	73
6	1.2	2	3	0	95
7	2.0	3	0	0	97
8	15.3	13	0	0	87

## TABELLA 2 Serie III

Valle di Torano (Fianco rovesciato)

Camp.	Res. % nel camp.	% nel residuo			
		Quz.	Alb.	Pir.	Mus.
19	12.0	6	7	0	86
18	0.06	17	0	1	82
17	0.90	14	16	0	70
16	1.3	7	19	3	71
15	0.79	13	21	0	66
14	0.52	6	4	10	80
13	1.6	11	5	2	82
12	24.8	15	0	0	85
11b	0.09	0	14	56	30
11	0.04	7	6	30	57
10	0.75	2	57	9	32
9	0.14	4	0	15	81
8	0.08	5	0	41	54
7	0.06	1	22	32	45
6	0.11	0	14	42	44
5	0.12	0	31	50	19
4	0.72	0	0	0	0
3	0.04	0	19	0	81
2	0.03	0	20	14	66
1	0.24	4	4	18	74





TABELLA 3 Serie III - Valle di Torano (Fianco rovesciato) - Caratter. Mineralogiche

	MUSCOVITE			QUARZO			ALBITA			PIRITE			Clorite	Miner. acces.
	Mus. ben cris.	Ms. non ben cr.	Mus. grana fine	Quz. ben cris.	Quz. informe	Quz. in aggr.	Alb. ben cris.	Ab. non ben cr.	Alb. grana fine	Pir. ben cris.	Pir. limonit.	Pir. microcr.		
19	o					o					o			
18	o				o					o				
17	o				o		o			o				
16	o			o	o		o			o				
15	o			o			o			o				
14		o			o			o				o		
13	o				o		o			o				
12	o					o							o	
11b			o				o					o		
11			o	o			o					o		
10	o				o					o				
9			o	o	o							o		
8			o	o						o				
7	o				o									
6			o					o						
5		o						o		o				
4													o	Emat.
3	o				o			o						
2			o							o				
1	o					o		o		o				
Serie II - Valle di Torano (Fianco diritto)														
1	o			o	o					o				
2			o		o		o							Term.
3			o		o		o					o		
4			o	o	o		o							Blen.
5			o		o		o							
6	o			o										
7			o		o			o						
8	o			o	o		o					o		

senta generalmente in cristalli molto piccoli, spesso a forma regolare; il quarzo è generalmente in granuli uniformi, raramente con forma propria; l'albite quasi sempre si presenta con forma cristallina perfetta, frequentemente geminata Albite, raramente geminata Roc-Tourné; la pirite è sempre ben cristallizzata (la forma cristallina più frequente è la {100}, meno rappresentata la {210}). Le sue dimensioni sono molto variabili e spesso appare alterata in limonite. E' stato osservato che la colorazione grigia di alcune varietà di marmo (bardiglio, venato, nuvolato) è dovuta alla presenza di pirite finemente suddivisa (camp. III-1, III-5, II-1, ecc.).

Nel residuo dell'attacco con HCl in qualche campione di marmo rimane anche della sostanza carboniosa. Questa non è stata studiata in questo lavoro. Sempre nella tabella 3 viene segnalata anche la presenza di alcuni minerali poco frequenti; per la loro identificazione sono stati utilizzati anche diffrattogrammi a raggi X ottenuti con camere Gandolfi. La tabella 4 riporta i dati relativi all'analisi diffrattometrica ai raggi X della clorite contenuta in notevole quantità nei campioni A9 e B6. Sulla base di tali dati, è stata calcolata per la clorite in esame la seguente formula chimica (Mg<sub>3,6</sub>, Fe<sub>1</sub>, Al<sub>1,4</sub>) (Al<sub>1,4</sub>, Si<sub>2,6</sub>, O<sub>10</sub>) (OH)<sub>8</sub>.

Tabella 4 Analisi della clorite

Rapporti tra i fattori di struttura ottenuti dalle intensità dei riflessi basali:

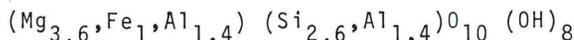
$$F_1/F_2 = 0.39 \quad F_3/F_4 = 0.578 \quad F_3/F_2 = 1.11 \quad F_4/F_2 = 1.92$$

$$F_5/F_4 = 0.57$$

Valori delle distanze interplanari:

$$d_{(001)} = 14.14 \quad d_{(010)} = 9.253 \quad (b_0)$$

Formula della clorite:

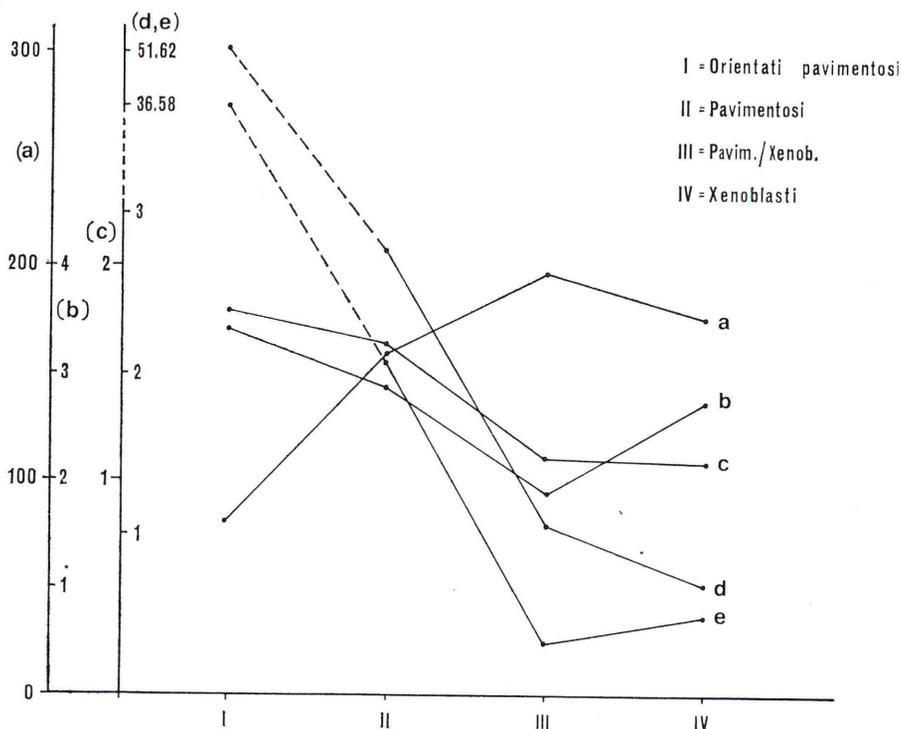


Le intensità misurate sono state corrette per lo spessore, per il fattore di Lorenz e per il fattore di polarizzazione.

## DISCUSSIONE DEI DATI RACCOLTI

*I dati mineralogici e petrografici*

In fig. 1 sono riportati, in funzione del tipo di tessitura, i valori medi di alcuni dei parametri mineralogici e petrografici misurati. Il diagramma di fig. 1 mostra in modo piuttosto netto che la



a = Dimensioni grana

b = Magnesio nella calcite

c = Magnesio totale

d = Residuo

e = Muscovite

Fig. 1 - Nel diagramma vengono riportati, in funzione della classe tessiturale, i valori di alcuni dei parametri mineralogici, petrografici e chimici. Curva (a): dimensioni medie dei cristalli di calcite; curva (b): contenuto di Mg nella calcite (moli %); curva (c): contenuto di Mg nella roccia totale (peso %); curva (d): contenuto in residuo (peso %); curva (e): contenuto in muscovite (% in peso nel residuo).

tessitura dei marmi è condizionata sia dal contenuto in residuo che dalla dimensione dei granuli di calcite. In particolare si osserva che passando da tessiture orientate a tessiture xenoblastiche diminuiscono la quantità di residuo ed il contenuto di Mg nella calcite, aumentano le dimensioni dei granuli di calcite.

Di tutti i dati riportati nel diagramma di fig. 1 quello che maggiormente condiziona nei marmi sia la tessitura, che le dimensioni dei granuli di calcite, è la quantità totale di residuo (curva d) o la quantità di muscovite (curva e) che è all'incirca proporzionale al residuo totale. Meno evidente sembra essere la influenza del quarzo; quest'ultimo componente infatti, sebbene sia presente in notevole quantità avvicinandosi al contatto con il Selcifero (dove prevalgono campioni a tessitura orientata e a grana fine), presenta variazioni che non sono legate agli altri tipi tessiturali. Di difficile interpretazione è infine la relazione esistente tra tessitura e contenuto di Mg nella calcite. L'influenza del residuo totale e in particolare del contenuto in muscovite sulla forma dei grani di calcite può essere spiegata assumendo che durante la ricristallizzazione della calcite il residuo si vada concentrando lungo le superfici di accrescimento dei singoli grani favorendo una crescita più o meno regolare di essi. Dove il residuo è molto alto la ricristallizzazione della calcite è fortemente impedita e si hanno dimensioni piccole dei singoli cristalli. Dove il residuo è medio i diversi grani di calcite restano separati da una pellicola di materiali estranei e tendono pertanto ad assumere una forma poliedrica che si manifesta in sezione sottile con contorni esagonali e comunque poligonali. Dove invece il residuo è molto basso, i diversi grani di calcite vengono a contatto diretto l'uno con l'altro e si sviluppano compenetrandosi e assumendo una forma irregolare. Queste osservazioni trovano riscontro nel fatto che la ricristallizzazione del residuo è successiva a quella della calcite in quanto come accennato precedentemente i minerali accessori non sono mai inclusi nei grani di calcite.

Circa la distribuzione stratigrafica dei vari tipi litologici si osserva in tutte le serie studiate, che verso il contatto con il Selcifero i campioni di marmo contengono quantità più elevate di residuo (con valori oscillanti tra il 2% - 12%) hanno tessitura orientata-pavimentosa con dimensioni medie dei granuli di calcite intorno a 100  $\mu$ . Allontanandosi dal contatto con il Selcifero, i marmi contengono un residuo notevolmente inferiore (valori medi

intorno allo 0.1%) e la tessitura passa a xenoblastica, xenoblasta-pavimentosa con dimensioni medie dei granuli di calcite intorno a 180  $\mu$ . Il contatto con i grezzoni è invece caratterizzato da campioni, contenenti poco residuo, a tessitura pavimentosa e dimensioni medie dei granuli di calcite intorno a 240  $\mu$ .

Per la serie III, che rappresenta la serie più completa tra quelle studiate, in fig. 2a e 2b è illustrata la variazione della quantità di residuo e dei suoi componenti mineralogici in funzione della posizioni stratigrafica. Come appare evidente da questi diagrammi, la distribuzione dei vari componenti il residuo non segue un andamento regolare secondo la posizione stratigrafica. Mentre infatti quarzo e muscovite sono generalmente correlati alla quantità di residuo totale, l'albite e la pirite sono distribuite più irregolarmente. Considerando solamente quarzo e muscovite, che rappresentano i minerali più abbondanti del residuo, si nota che scendendo lungo la serie il quarzo tende a diminuire rispetto alla quantità di muscovite. Questo andamento è rappresentato per la serie III in fig. 3 dove il rapporto Q/Ms. è messo in relazione alla posizione stratigrafica. Riguardo la distribuzione della dolomite nelle serie esaminate, si è constatato che, entro gli errori sperimentali di misura, questo minerale è distribuito piuttosto casualmente; del resto la dolomite, fatta eccezione per i campioni IV8 e B9, è presente sempre in quantità molto scarsa, per cui non appare possibile una valutazione accurata delle relazioni tra contenuto in dolomite e posizione stratigrafica dei campioni.

Una particolare attenzione merita il livello a clorite rinvenuto nella parte bassa della serie A e B (M. Altissimo camp. A9 e B6). Tale livello è caratterizzato dalla presenza di una notevole quantità di residuo (circa il 20%), costituito da clorite e muscovite prevalenti accompagnate da epidoto. Lo studio mineralogico a raggi X della clorite facente parte di questo livello ha mostrato che questo minerale presenta le stesse caratteristiche delle cloriti costituenti le prasiniti triassiche della Toscana (RICCI [1972]), cioè a dire di cloriti contenute in rocce metamorfiche che in origine erano prodotti vulcanici di tipo basaltico. Non è da escludere quindi che le cloriti di questo marmo possono derivare da livelli vulcanoclastici, forse appartenenti allo stesso ciclo eruttivo dal quale si sono originate per metamorfismo le prasiniti triassiche della Toscana.

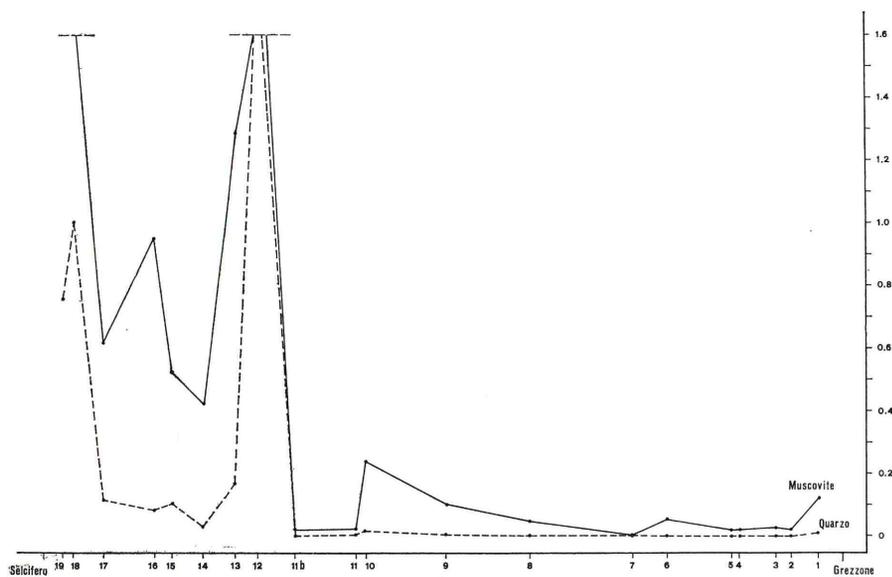
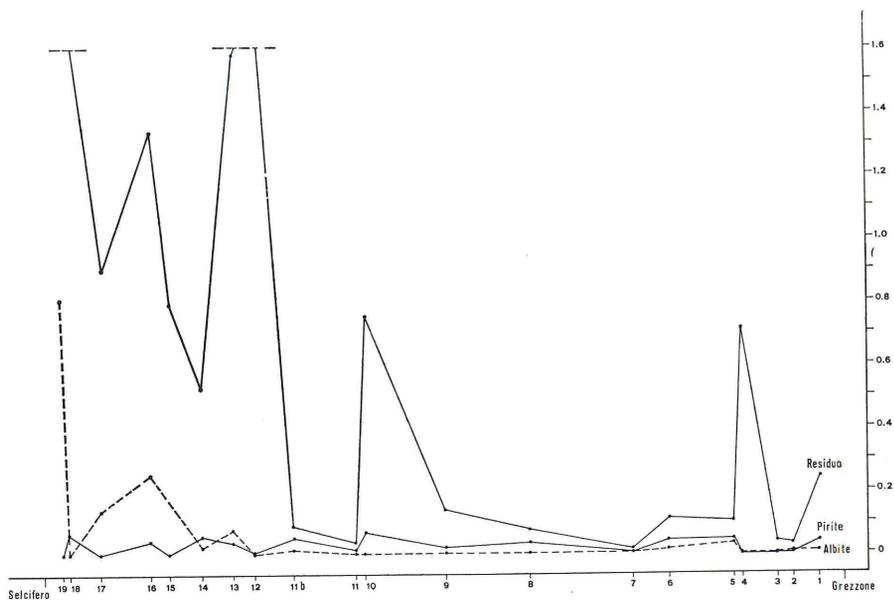


Fig. 2 - Variazione della quantità totale del residuo e dei suoi componenti mineralogici in funzione della posizione stratigrafica dei campioni appartenenti alla serie III. Le quantità dei vari componenti il residuo sono espressi in valore assoluto. Per maggiore comodità di esposizione le distanze stratigrafiche tra i vari campioni sono state redatte in scala 1 : 2000 (camp. 1-13) ed in scala 1 : 1000 (camp. 14-19).

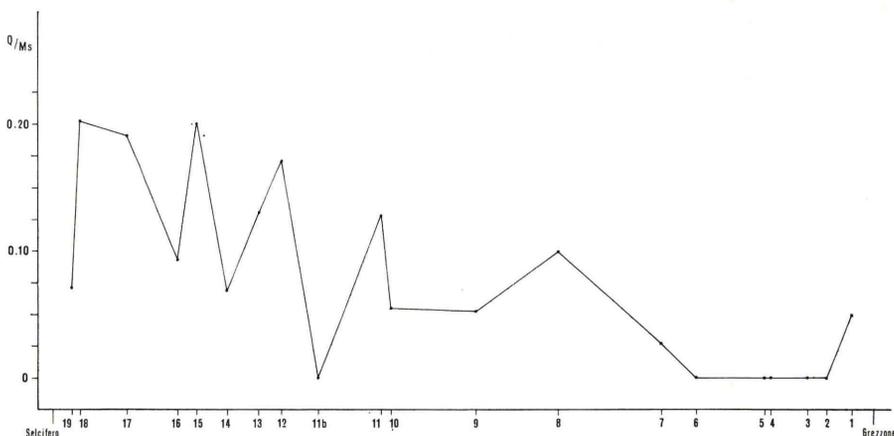


Fig. 3 - Variazione del rapporto Q/Ms in funzione della posizione stratigrafica dei campioni appartenenti alla serie III. Per quanto concerne la scala delle distanze stratigrafiche tra i campioni vedi Fig. 2.

### *Il contenuto di magnesio nella calcite*

In tutte le serie studiate (sia pure tenendo presente che l'errore di misura è di circa  $\pm 0.5$  moli di  $\text{MgCO}_3$  %), il contenuto di magnesio nella calcite appare notevolmente variabile anche per campioni di posizione stratigrafica vicina. Sembra tuttavia che in media vi sia una variazione progressiva nella serie del contenuto di Mg nella calcite; questo infatti passa da valori medi di 3.5 moli di  $\text{MgCO}_3$  in prossimità del contatto con la serie selcifero, a circa 2.5 moli % di  $\text{MgCO}_3$  nelle posizioni centrali della serie a circa 1.5 moli % di  $\text{MgCO}_3$  presso il contatto con il Grezzone.

Come è noto, nelle rocce metamorfiche il contenuto di Mg nella calcite, in presenza di dolomite, è funzione della temperatura e in minor grado di altre variabili come la pressione, natura e quantità del residuo ecc. (GOLDSMITH e HEARD [1961]).

Le relazioni fra contenuto di Mg nella calcite e condizioni fisiche di cristallizzazione di questo minerale sono difficili da valutare in serie, tipo quelle descritte in questa nota, nelle quali la dolomite è stata osservata solo in alcuni campioni e spesso come minerale molto subordinato. Nei 23 campioni contenenti dolomite il Mg nella calcite è in media del 3.2% (moli di  $\text{MgCO}_3$ ) con valori oscillanti tra 1.2 e 4.4 moli % di  $\text{MgCO}_3$ . Nei 5 campioni con più del 5% di dolomite (il 5% è il limite di misura della dolomite con

la tecnica adottata) la media è ancora di 3.2 moli % di  $MgCO_3$  con valori compresi tra 2.6 e 4.4.

Sulla base dei dati sperimentali di SHEPPARD e SCHWARZ [1970] rielaborati da LIBORIO e MOTTANA [1973], prendendo in esame la sola variabile temperatura, si calcola, per un contenuto di 3.2 moli %, una temperatura massima raggiunta durante il metamorfismo di circa  $400^{\circ}C. \pm 30^{\circ}C$ . Questa temperatura sembra eccessiva se confrontata con gli studi svolti da BARBERI e GIGLIA [1966] sugli scisti di base dello autoctono Apuano; tali autori infatti sulla base di dati petrografici e di considerazioni geologiche indicano temperature di metamorfismo intorno ai  $350^{\circ}C$ .

Noi comunque riteniamo che non sia possibile attribuire un significato geotermometrico preciso del contenuto di Mg nella calcite, sia sulla base dei dati sperimentali raccolti, sia anche a causa delle variazioni di tali dati in relazione alla posizione stratigrafica dei campioni esaminati. In realtà alcune variazioni osservate (in particolare i valori più alti e quelli più bassi) possono essere conseguenti a fenomeni e fattori diversi dalla temperatura quali natura e abbondanza del residuo, disomogeneità originaria del contenuto di Mg nella calcite, ecc. Va considerata inoltre l'influenza di processi dinamici ed è difficile interpretare il ruolo che i vari fattori hanno avuto nel raggiungimento degli equilibri metamorfici. Tuttavia, tenuto conto che i valori più alti di magnesio nella calcite sono stati trovati in campioni situati nella parte alta della serie (contatto Marmi-Selcifero), cioè in campioni contenenti notevoli quantità di residuo, sembra lecito supporre che tali valori anomali abbiano in qualche modo a che fare con la presenza di maggiori quantità di residuo. La presenza di residuo, e in modo particolare di muscovite in quantità importante, può infatti creare superfici di scorrimento con conseguenze di natura cristallografica. L'effetto della pressione in ambiente secco, secondo i dati sperimentali di GOLDSMITH e NEWTON [1969], sebbene non influenzi molto la distribuzione del Mg nella calcite (nel caso specifico occorrerebbe far variare la pressione da 2 Kb a circa 10 Kb per passare da 2.5-3 a 4-4.5 moli % di  $MgCO_3$ ) può in realtà essere un parametro da non trascurare. Si può notare del resto che proprio nei campioni della serie III, situata nel fianco rovesciato di una sinclinale molto strizzata, si hanno, a contatto con il Selcifero, i più alti valori di Mg nella calcite.

## I DATI CHIMICI

I dati chimici relativi agli elementi maggiori riportati nella tabella 5 mostrano (ad eccezione dei campioni A9 e B6, ricchi in clorite) che le serie studiate sono notevolmente omogenee.

In fig. 4 vengono illustrate alcune relazioni fra i componenti maggiori costituenti la frazione non carbonatica ed in particolare tra le coppie  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ed  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

## Dati Chimici

TABELLA 5 Serie B - Monte Altissimo (Fianco Orientale)

Camp	$\text{CO}_2$	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	MnO	Sr	Ba
1	44.00	1.07	0.017	0.10	0.0063	54.78	0.0168	24	0	108	23
2	44.05	1.24	0.013	0.000	0.0040	54.68	0.0139	24	0	118	13
3	44.00	0.95	0.032	0.056	0.0089	54.93	0.0199	26	0	114	10
4	44.05	1.03	0.016	0.052	0.0000	54.84	0.0150	19	0	135	17
5	44.00	0.83	0.014	0.055	0.0040	55.08	0.0120	7	0	136	19
6	40.84	0.15	1.50	2.33	0.3949	54.08	0.6651	380	0	70	14
7	44.00	0.65	0.054	0.068	0.0087	55.19	0.0180	39	0	147	33
8	44.00	0.77	0.081	0.14	0.0200	54.96	0.0231	37	0	265	17
9	44.15	17.67	2.02	3.96	0.2935	31.39	0.4617	460	50	193	30

Nel diagramma relativo alla coppia  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  (fig. 4a) la linea tratteggiata rappresenta il rapporto in peso  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$  di una muscovite teorica. Come si può osservare, sebbene esista una buona correlazione tra questi due componenti, fatta eccezione per un numero esiguo di campioni, la maggioranza dei punti cade al di sotto di questa linea indicando che il rapporto fra questi due componenti è leggermente più basso di quello calcolato per una muscovite teorica (2.8 contro 3.3). Tra i campioni che si discostano dal rapporto medio di 2.8 calcolato dal diagramma di fig. 4a figurano alcuni campioni contenenti basse quantità di residuo, i due campioni di brecce (A-11 e A-14) ed ovviamente i campioni contenenti clorite (A-9, B-6 e IV-7). Per i due campioni di brecce si ha un rapporto  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$  decisamente più alto e ciò suggerisce che la frazione

## Dati Chimici

TABELLA 5 Serie I Valle di Colonnata (Fianco diritto)

Camp.	CO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	Sr	Ba
1	33.97	2.14	2.30	10.24	0.8430	49.78	0.5824	1190	217	396	35
2	35.28	1.59	1.15	9.82	0.4140	51.25	0.4213	585	227	348	23
3	38.91	2.35	2.36	5.64	0.9291	48.85	0.7903	1054	653	352	37
4	43.08	2.11	0.48	1.10	0.2270	52.78	0.1874	308	48	200	17
5	44.05	0.22	0.023	0.049	0.0024	55.64	0.0112	15	0	200	9
6	44.00	1.99	0.014	0.043	0.0009	53.94	0.0078	11	0	178	14

## Serie IV Valle di Colonnata (Fianco rovesciato)

1	41.05	2.56	0.90	3.41	0.3331	51.35	0.3385	450	137	352	20
2	43.05	1.55	0.59	1.18	0.1980	53.21	0.1937	270	94	175	18
3	43.42	3.74	0.27	0.76	0.0880	53.00	0.0826	134	78	166	15
4	42.15	1.81	0.80	1.84	0.2932	52.59	0.4033	869	249	233	20
5	37.97	2.34	2.20	8.02	0.9065	47.53	0.8984	1072	252	196	39
6	43.51	1.08	0.17	0.40	0.0793	54.65	0.0938	138	44	195	11
7	43.10	14.35	0.45	7.96	0.0779	33.52	0.5146	109	212	109	16
8	39.53	12.33	4.18	8.87	1.2521	32.72	0.9603	1326	163	99	38

## Serie A Monte Altissimo (Fianco occidentale)

1	44.05	1.12	0.030	0.000	0.0081	54.77	0.0149	20	0	125	21
2	44.00	1.26	0.031	0.12	0.0112	54.56	0.0158	29	12	124	8
3	44.00	1.16	0.012	0.000	0.0052	54.81	0.0119	20	0	120	18
4	44.00	1.51	0.086	0.068	0.0290	54.00	0.0251	55	0	128	19
5	44.00	0.77	0.018	0.000	0.0049	55.19	0.0149	18	0	123	22
6	44.00	0.96	0.019	0.12	0.0074	54.88	0.0149	20	0	164	14
7	44.05	1.07	0.038	0.098	0.0118	54.71	0.0189	31	0	143	21
8	44.00	1.20	0.025	0.27	0.0042	54.48	0.0131	24	0	895	13
9	37.63	2.08	3.53	5.66	0.7869	48.48	1.69	1295	14	65	72
10	43.18	1.27	0.39	0.63	0.1391	54.24	0.1321	167	0	746	13
11	42.86	0.75	1.07	1.45	0.2329	54.47	0.1265	298	0	152	25
12	44.05	1.00	0.027	0.000	0.0050	54.90	0.0164	15	0	1275	27
13	45.59	5.81	0.12	0.23	0.0547	48.11	0.0657	72	28	112	19
14	43.56	1.56	0.37	0.67	0.1167	53.62	0.0776	174	26	106	16

## Dati Chimici

TABELLA 5 Serie III - Valle di Torano (Fianco rovesciato)

Camp.	CO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	Sr	Ba
19	38.68	1.81	1.96	5.25	0.9041	50.33	0.9174	1109	262	68	49
18	41.38	1.96	1.53	3.64	0.5735	50.36	0.4900	597	129	186	35
17	44.00	1.79	0.13	0.33	0.0563	53.61	0.0732	101	14	169	20
16	43.38	1.60	0.25	0.61	0.1095	53.91	0.1191	166	24	227	14
15	44.00	1.25	0.10	0.24	0.0436	54.29	0.0611	93	14	163	20
14	44.00	1.33	0.14	0.27	0.0480	54.15	0.0524	90	0	171	15
13	43.44	2.42	0.29	0.65	0.1230	52.93	0.1120	188	24	159	13
12	33.05	2.97	4.06	11.94	1.83	44.59	1.33	2152	130	191	64
11b	44.05	1.51	0.019	0.036	0.0040	54.36	0.0179	18	10	274	16
11	44.05	1.42	0.026	0.036	0.0044	54.45	0.0130	15	0	173	6
10	44.00	1.40	0.15	0.30	0.0608	54.02	0.0614	107	11	171	8
9	44.00	1.58	0.047	0.076	0.0171	54.24	0.0239	37	0	174	22
8	44.00	1.44	0.030	0.062	0.0136	54.44	0.0169	28	0	182	15
7	44.00	1.47	0.070	0.096	0.0066	54.33	0.0160	22	0	153	6
6	44.25	2.64	0.029	0.060	0.0094	52.99	0.0214	22	0	148	15
5	44.05	1.15	0.026	0.057	0.0073	54.69	0.0141	19	0	65	15
4	44.00	1.35	0.047	0.13	0.0200	54.03	0.4076	29	0	166	8
3	44.05	1.22	0.033	0.064	0.0068	54.61	0.0112	21	0	3002	17
2	44.00	0.61	0.010	0.059	0.0022	55.31	0.0111	13	0	1750	20
1	44.00	1.77	0.053	0.13	0.0181	53.99	0.0276	42	0	1669	21

## Serie II - Valle di Torano (Fianco diritto)

1	44.00	1.64	0.11	0.33	0.0588	53.79	0.0508	78	25	138	18
2	44.00	1.94	0.12	0.32	0.0495	53.51	0.0524	79	14	325	16
3	44.05	2.17	0.10	0.023	0.0377	53.55	0.0498	69	20	312	18
4	44.00	1.33	0.11	0.35	0.0580	53.34	0.0775	99	30	309	10
5	44.05	2.47	0.029	0.060	0.0076	53.35	0.0235	25	21	224	13
6	44.05	2.20	0.16	0.38	0.0677	53.07	0.0503	92	34	163	22
7	44.00	0.94	0.084	0.25	0.0314	54.64	0.0411	58	0	471	11
8	44.00	1.31	0.040	0.12	0.0145	54.48	0.0199	35	0	177	9

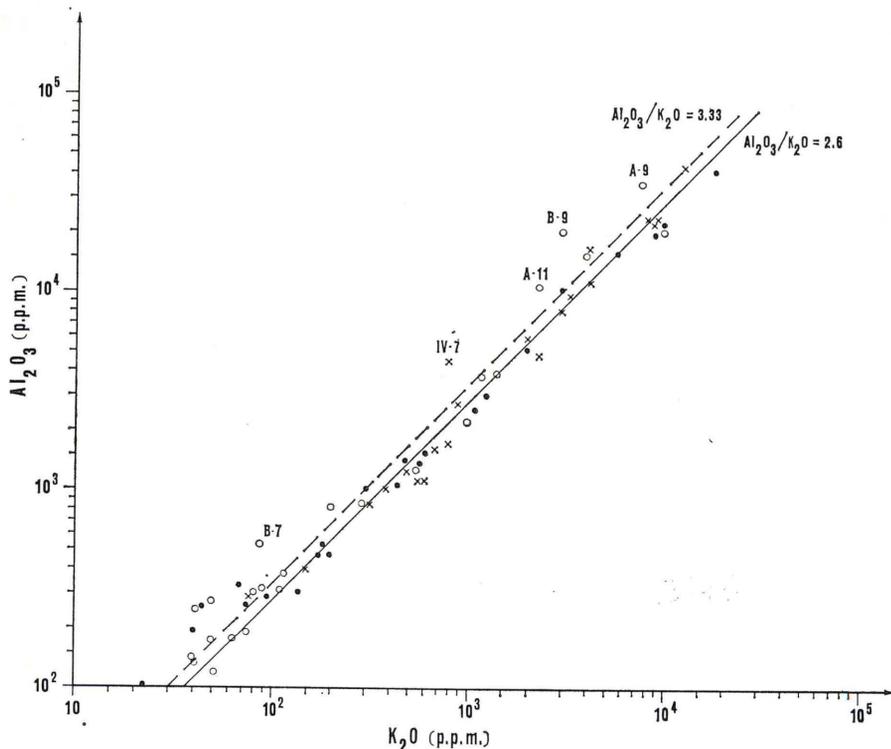


Fig. 4 - Nella figura sono illustrate, in scala logaritmica, per tutti i campioni analizzati, le relazioni esistenti tra la concentrazione di alcuni componenti chimici legati al residuo. Fig. 4a: relazione tra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{K}_2\text{O}$ ; la linea continua rappresenta il rapporto in peso medio tra i due componenti, mentre la linea tratteggiata il rapporto tra questi due componenti in una muscovite teorica. Fig. 4b: relazione tra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Fig. 4c: relazione tra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$ . x (Serie IV, I e II); ● (Serie III); o (Serie A e B).

non carbonatica associata a questi campioni deriva probabilmente da processi di alterazione subaerea tipici di un clima tropicale.

Il diagramma relativo alla coppia  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (fig. 4a) indica che questi componenti sono strettamente correlati; escludendo i campioni contenenti scarso residuo (in questi campioni i tenori di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sono molto bassi e quindi la loro determinazione molto meno accurata), dal diagramma di fig. 4b si calcola un rapporto medio in peso tra questi due componenti ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) di circa 2.7. Tra i campioni che si discostano più sensibilmente da questo rapporto figurano non solo quelli a scarso residuo, ma

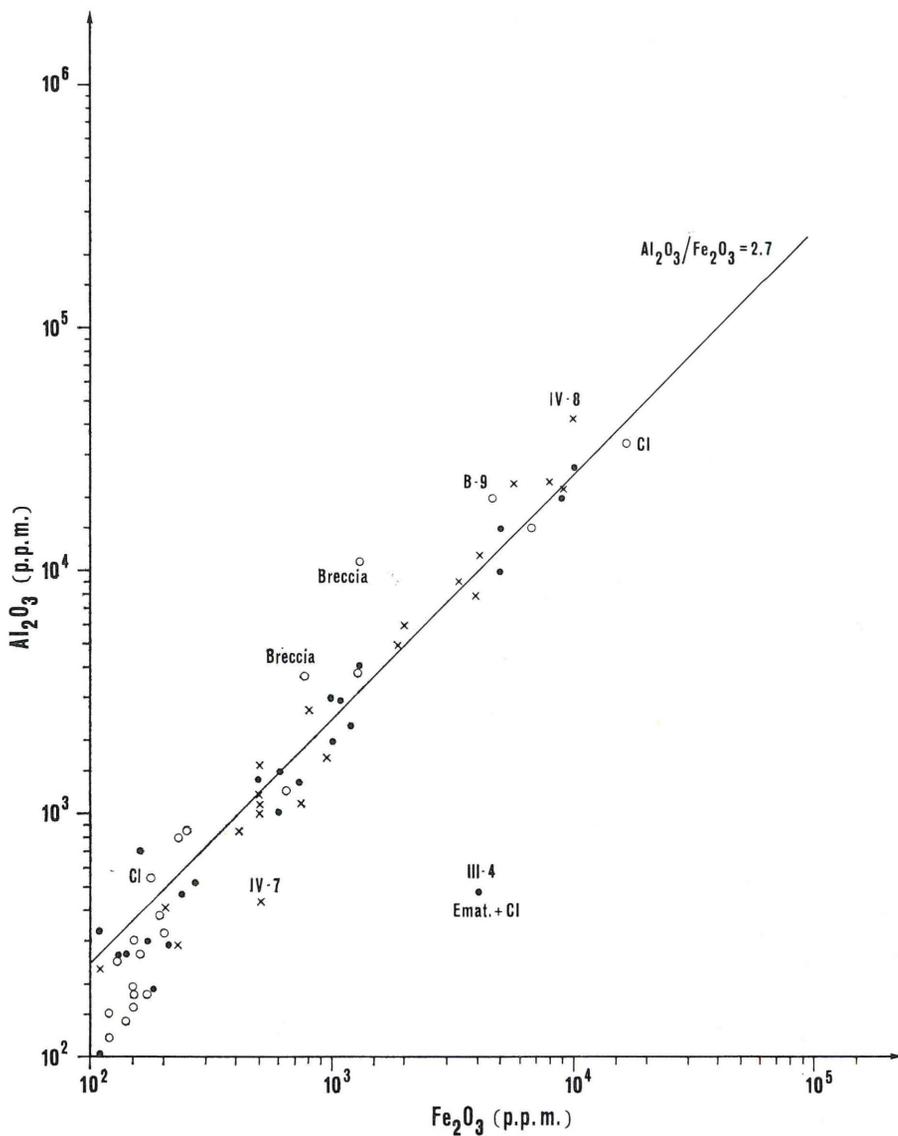


Fig. 4 b

anche i campioni fortemente dolomitici (IV-8 e B-9), il campione cloritico IV-7 ed infine il livello contenente ematite (camp. III-4). Nei due campioni di breccie, l'eccesso di  $Al_2O_3$  rispetto a  $Fe_2O_3$ , assumendo che la frazione non carbonatica di questi campioni rap-

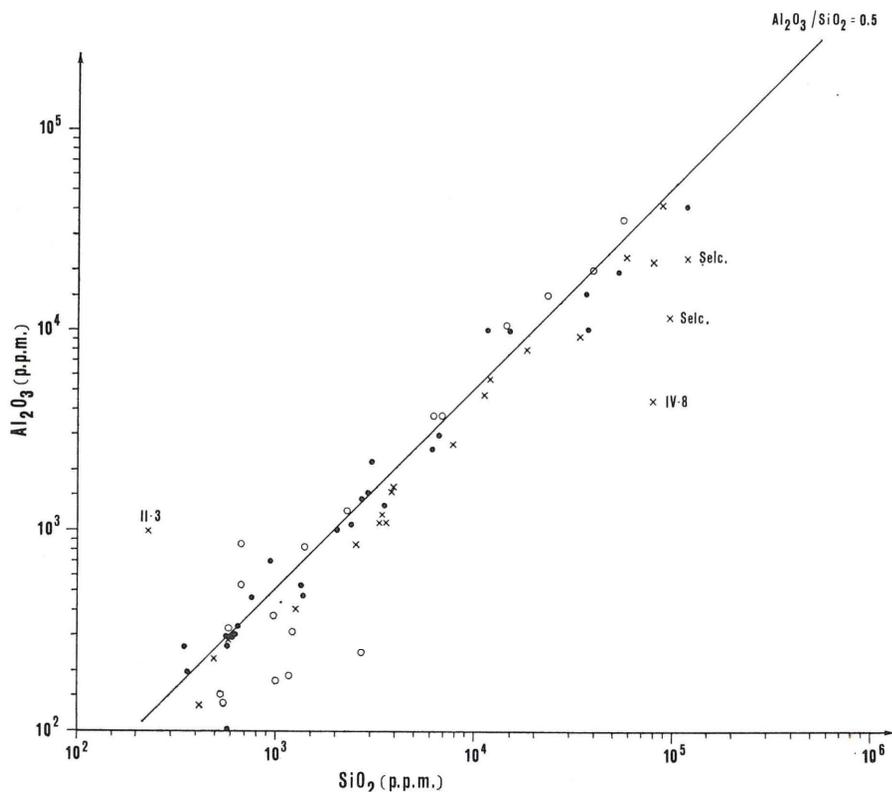


Fig. 4 c

presenti un prodotto di alterazione subaerea in un clima tropicale è interpretabile solo invocando processi diagenetici successivi.

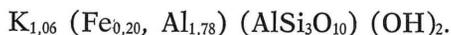
Per quanto concerne i campioni a scarso residuo, l'eccesso di  $Fe_2O_3$  può essere conseguente o ad una precipitazione di idrossido di ferro durante la sedimentazione dei marmi oppure alla presenza di piccole quantità di  $Fe^{2+}$  nel reticolo della calcite. Sembra comunque assai probabile che il ferro in eccesso sia contenuto nella calcite. Infatti affinché questi campioni siano allineati lungo la retta con rapporto medio  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  di 2.7, occorrerebbe che in media la calcite contenesse circa 100 ppm di  $Fe^{2+}$  che rappresenta la quantità di Fe in eccesso. Tra i campioni che presentano un rapporto  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  diverso da 2.7 l'eccesso di  $Fe_2O_3$  nel campione III-4 è giustificato dalla presenza di ematite, per i rimanenti campioni (IV-7, B-9 e IV-8) non esiste una spiegazione valida.

Il diagramma relativo alla coppia  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (fig. 4c) mette in evidenza la buona correlazione tra questi due componenti. Ad eccezione di pochi campioni provenienti dal contatto con il Selcifero che sono ricchi in quarzo, la maggior parte dei campioni ha un rapporto medio  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  di circa 0.5.

Sulla base dei rapporti medi  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ricavati dai diagrammi di Fig. 4 (a, b, c) è possibile calcolare una composizione del residuo espressa in peso come somma ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) del tipo:

$\text{K}_2\text{O}$	10.5%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	28.2%
$\text{SiO}_2$	56.3%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5%

Utilizzando queste percentuali per costruire una mica si ottiene circa il 20% di quarzo e l'80% di una muscovite con formula:



Ad eccezione di pochissimi campioni, per i quali è possibile in alcuni casi fornire una spiegazione attendibile circa la particolare composizione del residuo, appare evidente che durante la sedimentazione carbonatica vi è stato, qualitativamente, un apporto terrigeno piuttosto costante e costituito sostanzialmente da minerali argillosi. Durante il metamorfismo i minerali argillosi avrebbero ricristallizzato in muscovite più quarzo. Non è da escludere tuttavia che parte del contenuto in quarzo possa derivare da un apporto primario o da ricristallizzazione di silice di origine organogena.

Nella fig. 5 i contenuti di  $\text{TiO}_2$  sono correlati a quelli di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (fig. 5a) e i tenori di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a quelli di  $\text{MnO}$  (fig. 5b). La buona correlazione tra  $\text{TiO}_2$  ed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indica che il titanio è legato sostanzialmente al reticolo della muscovite. Per quanto concerne la coppia  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  esiste una correlazione meno buona. Il rapporto  $\text{Fe}/\text{Mn}$  calcolato dai dati riportati nel diagramma di fig. 5b è compreso tra 99 e 9 con un valore medio di circa 30. Questo valore si accorda assai bene con quello di un sedimento marino di tipo argilloso-siltoso (CHILINEGR, BISSEL e FAIRBRIDGE [1967]) ed è assai più alto di quello relativo ai sedimenti argillosi di mare profondo (EL WAKEEL e RILEY [1961]) che si aggira intorno a un valore medio di

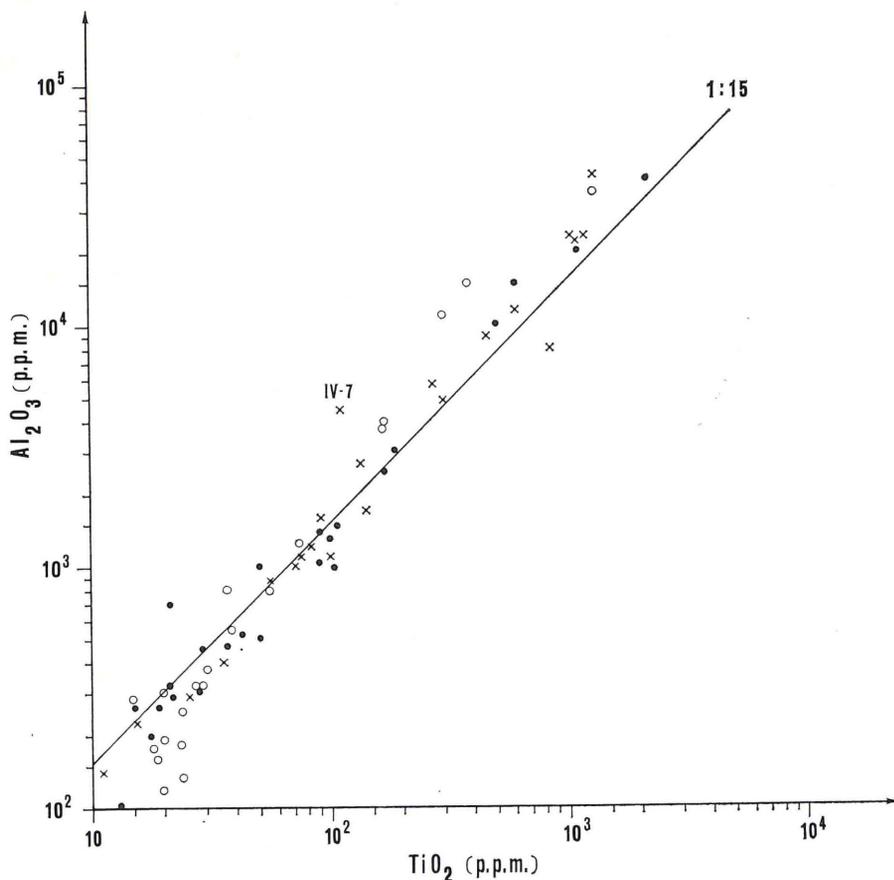


Fig. 5 - In questa figura sono illustrate, in scala logaritmica, le relazioni tra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$  (Fig. 5a) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}$  (Fig. 5b). x (Serie IV, I e II); ● (Serie III); ○ (Serie A e B).

circa 9. Anche il rapporto Fe/Mn pertanto indica che la sedimentazione carbonatica è avvenuta in un'ambiente marino ove lo scarso apporto terrigeno era costituito prevalentemente da materiale argilloso-siltoso: tale ambiente, sebbene lontano da terre emerse, come sembra indicare lo scarso apporto terrigeno, era probabilmente di mare poco profondo.

Dei due elementi in tracce determinati il Ba è sostanzialmente legato alla muscovite (coefficiente di correlazione +0.92). Lo stronzio non presenta invece nessun legame con la composizione mineralogica dei campioni studiati. Abbastanza interessante sembra tuttavia la distribuzione di questo elemento in relazione alla posizione

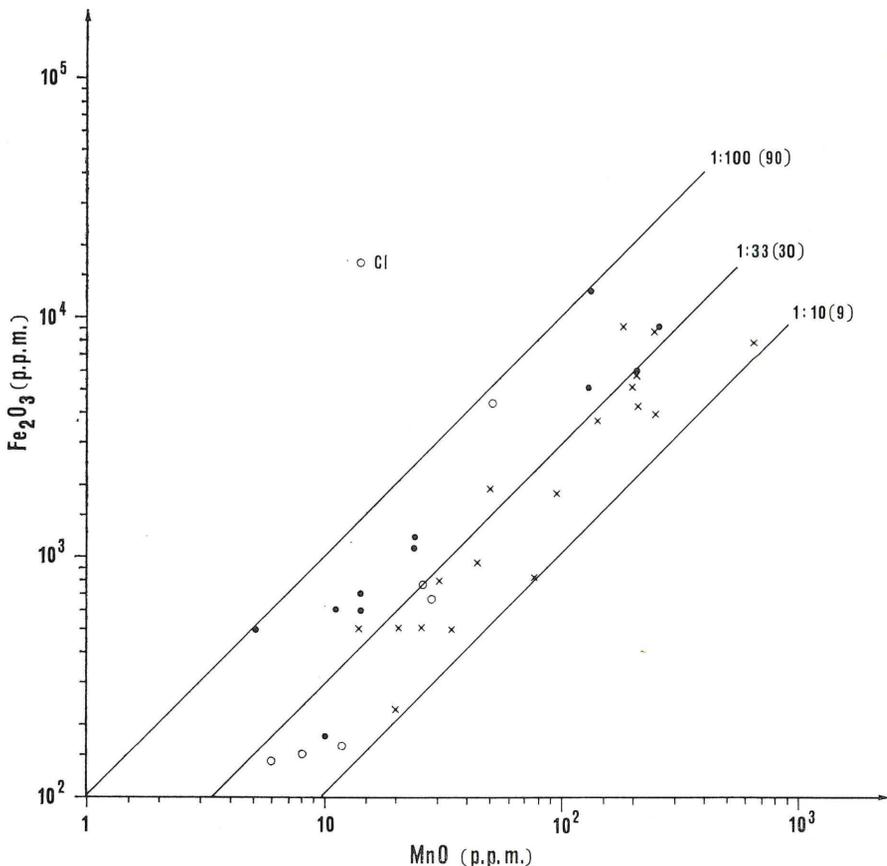


Fig. 5 b

stratigrafica dei campioni. I diagrammi di fig. 6 e 7 mostrano la variazione del rapporto Sr/Ca per la serie III, la più completa, e le serie A (fig. 7a) e B (fig. 7b) del M. Altissimo. Appare evidente da questi diagrammi che il rapporto Sr/Ca è pressoché costante lungo tutte le serie ad eccezione dei tratti di serie a contatto con il « Grezzone » (dolomie) dove i valori del rapporto Sr/Ca aumentano bruscamente. Si passa infatti da valori di questo rapporto di  $3 \times 10^{-3}$  a circa  $30-40 \times 10^{-3}$  per la serie III, mentre per le serie A e B, sebbene si noti lo stesso andamento, la variazione è molto meno sensibile (si passa infatti da valori medi di  $3 \times 10^{-3}$  a valori di circa  $20 \times 10^{-3}$  per la serie A e a valori di  $7 \times 10^{-3}$  per la serie B). I valori con cui questo elemento è presente nei vari campioni

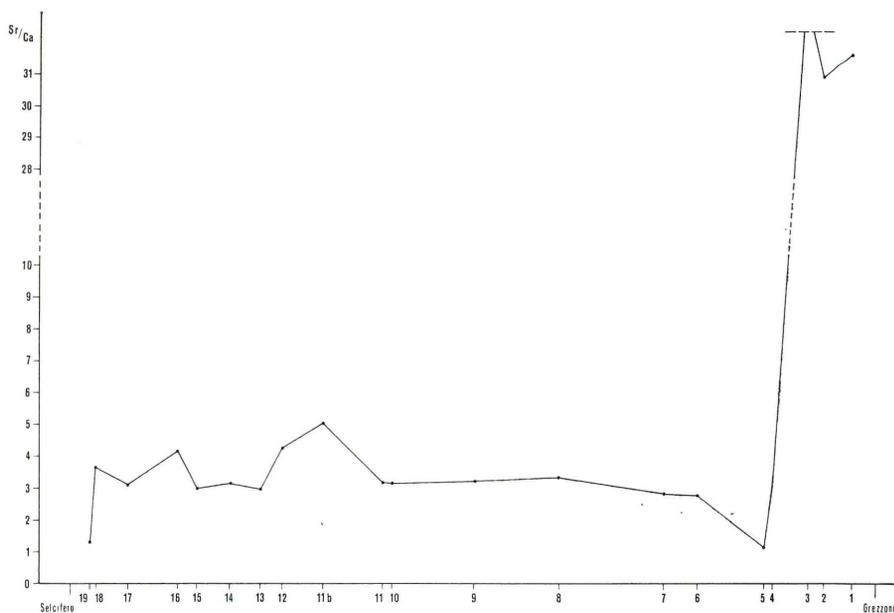


Fig. 6 - Variazione del rapporto Sr/Ca per la serie III in funzione della posizione stratigrafica dei campioni. Per la scala delle distanze stratigrafiche vedi Fig. 2.

ed il suo andamento stratigrafico, sono comparabili a quelli osservati da CIONI et al. [1973] per il « Calcare Massiccio » della serie di Vecchiano (Toscana). Ciò porta a concludere che il metamorfismo non ha modificato sostanzialmente la distribuzione originaria di questo elemento e che tale distribuzione è stata determinata da fattori anteriori al metamorfismo. I dati della letteratura indicano: (SIEGEL [1961]; FORNASERI e GRANDI [1963, 1968]; CIONI et al. [1973]) che la distribuzione dello Sr nelle rocce carbonatiche non è facilmente utilizzabile per la ricostruzione paleoambientale. Il contenuto in Sr ed il rapporto Sr/Ca dipendono infatti da molti fattori quali salinità, temperatura delle acque, fase del carbonato di calcio, evoluzione diagenetica del sedimento ecc.. Appare chiaro tuttavia che, qualunque sia stato il ruolo dei fattori summenzionati, i contenuti elevati di Sr (fino a 3.000 ppm presso il contatto con i Grezzoni) fanno supporre che la deposizione del carbonato di calcio sia avvenuta, almeno nella parte bassa della formazione, sotto forma di aragonite (la calcite di origine marina infatti può al massimo contenere circa 1.500 ppm di Sr). Ammettendo una parziale

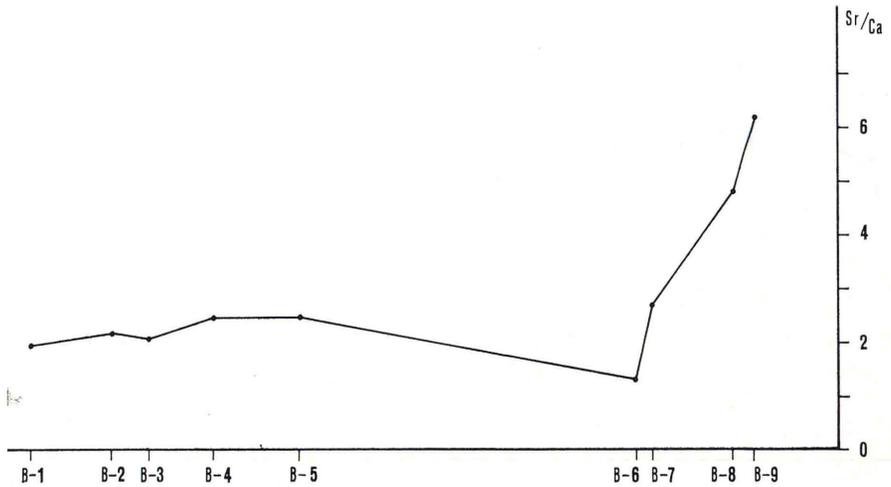
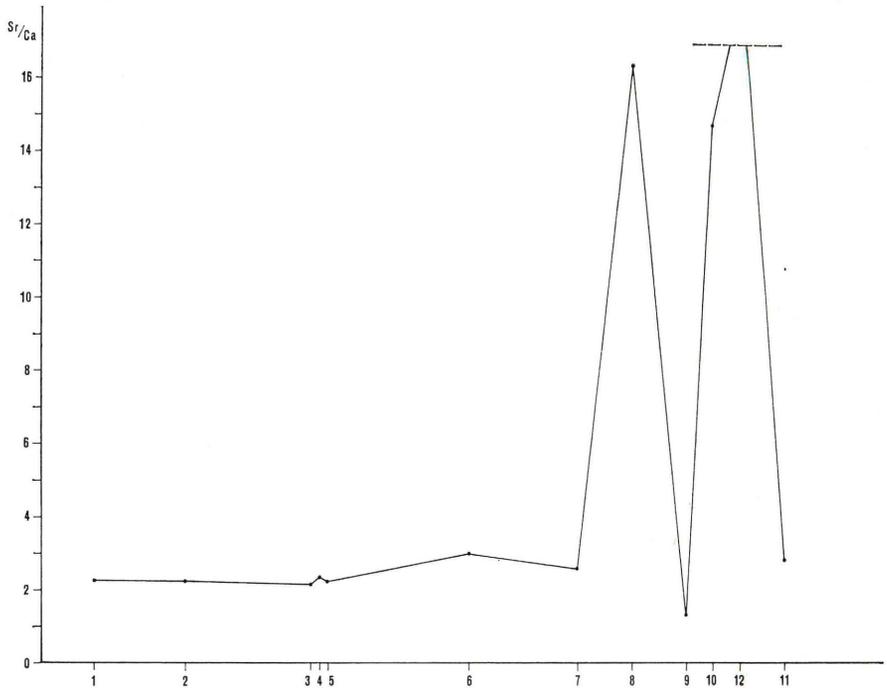


Fig. 7 - Variazione del rapporto Sr/Ca per la serie A (Fig. 7a) e per la serie B (Fig. 7b) in funzione della posizione stratigrafica dei campioni. Per entrambi queste serie le distanze sono redatte in scala 1 : 2000.

deposizione di aragonite anche durante tutto l'arco di deposizione dei marmi, l'attuale distribuzione di Sr deriverebbe da processi sindiagenetici agenti in ambienti diversi; si dovrebbe cioè ammettere che l'ambiente sindiagenetico nella porzione bassa sia stato diverso da quello che ha operato nel resto della formazione. Sembra logico supporre che inizialmente il carbonato di calcio si sia depositato in un ambiente di mare semichiuso e solo successivamente in ambiente più aperto. Nel primo caso il sedimento ricco in Sr non deve aver avuto scambi con l'acqua marina che avrebbe abbassato il valore di Sr nel carbonato di calcio intorno a 400 ppm. Nel secondo caso (ambiente più aperto) tali scambi durante i processi sindiagenetici avrebbero riequilibrato il contenuto di Sr nel carbonato di calcio.

Questa ipotesi, che presuppone un riequilibrio del contenuto in Sr in fase sindiagenetica, sembra confermata da alcune considerazioni di carattere paleogeografico. I dati relativi al rapporto Sr/Ca per le due serie A e B del M. Altissimo, che rappresentano due serie geologicamente corrispondenti, distanti l'una dall'altra circa 1 Km., sono abbastanza diversi nei campioni a contatto con il Grezzone (circa  $20 \times 10^{-3}$  per la serie A e circa  $7 \times 10^{-3}$  per la serie B); ancora diversi sono i valori del rapporto Sr/Ca nei corrispondenti campioni appartenenti alla serie III (serie di Carrara) distante circa 7 Km. dalle serie del M. Altissimo. Queste variazioni sono incompatibili con un'ambiente di piattaforma carbonatica, dove, come è noto, si ha una notevole uniformità sia per quanto concerne la deposizione del carbonato di calcio, sia per quanto concerne i processi sindiagenetici cui il sedimento va incontro al momento della sua deposizione.

La variabilità osservata nei valori del rapporto Sr/Ca, per quanto riguarda i campioni al contatto con il Grezzone, si accorda molto meglio con un'ambiente di mare più o meno chiuso.

## CONCLUSIONI

I dati petrografici, mineralogici e chimici, dei marmi (Alpi Apuane) permettono innanzi tutto di caratterizzare alcuni aspetti della stratigrafia di questa formazione. Seguendo la successione stratigrafica letto-tetto, la formazione dei Marmi può essere suddivisa in tre porzioni. Una porzione inferiore, a contatto con le

dolomie noriche (Grezzoni), caratterizzata da litotipi con tessitura pavimentosa o pavimentosa-xenoblastica (dimensioni medie dei granuli di calcite ai 200  $\mu$ .), una quantità bassa di residuo (intorno allo 0.1%), un elevato contenuto in Sr e un basso contenuto di Mg nella calcite. Una porzione intermedia di grande spessore, costituita da litotipi con tessitura pavimentosa o pavimentosa-xenoblastica (dimensioni medie dei granuli di calcite intorno ai 180  $\mu$ ), una quantità di residuo dello 0.1%, contenuti in Sr bassi e contenuti di Mg nella calcite medi (2.5 moli % di  $MgCO_3$ ). Infine una porzione superiore, presso il contatto con la formazione del Selcifero, costituita da litotipi con tessitura pavimentosa-orientata (dimensioni medie dei granuli di calcite intorno a 100  $\mu$ ), una quantità di residuo alta (superiore al 2-3%), contenuti in Sr bassi ed alti contenuti di Mg nella calcite (3.5 moli % di  $MgCO_3$ ). Nella serie III di Carrara il contatto Marmi-Selcifero è caratterizzato inoltre dalla presenza di tormalina; non avendo peraltro rinvenuto questo minerale in nessuna delle altre serie né al contatto con il Selcifero né in altra posizione stratigrafica il suo significato è di difficile interpretazione. In fig. 8 sono illustrate le correlazioni stratigrafiche tra le varie serie studiate. Dove non è stata trovata una buona corrispondenza tra i dati sperimentali raccolti in due serie diverse, le correlazioni sono ipotizzate con un punto interrogativo.

La fig. 8 mostra una buona correlazione tra le due serie della sinclinale del M. Altissimo (serie A e B) e le serie della sinclinale di Carrara (serie III, IV, e I). Fa eccezione in questo caso la serie II, al contatto con il Selcifero, che presenta caratteri assai diversi dai corrispondenti livelli della serie III, IV e I.

Circa le correlazioni stratigrafiche tra le serie di Carrara e quelle del M. Altissimo sembra che gli unici livelli-guida presentanti caratteristiche simili siano rappresentati dal livello di brecce (posto nella porzione bassa della formazione) e dal livello di statuario posto nella porzione centrale.

I dati raccolti permettono inoltre alcune considerazioni paleogeografiche relative al bacino di sedimentazione dei Marmi ed alla sua probabile evoluzione nel tempo.

Come abbiamo già fatto notare, la sedimentazione carbonatica ha probabilmente avuto inizio in una zona di mare abbastanza calda (deposizione di aragonite), in bacini semichiusi (alti tenori di Sr) con apporto terrigeno molto scarso e costituito prevalentemente da minerali argillosi. Gli alti tenori in Sr osservati nei campioni

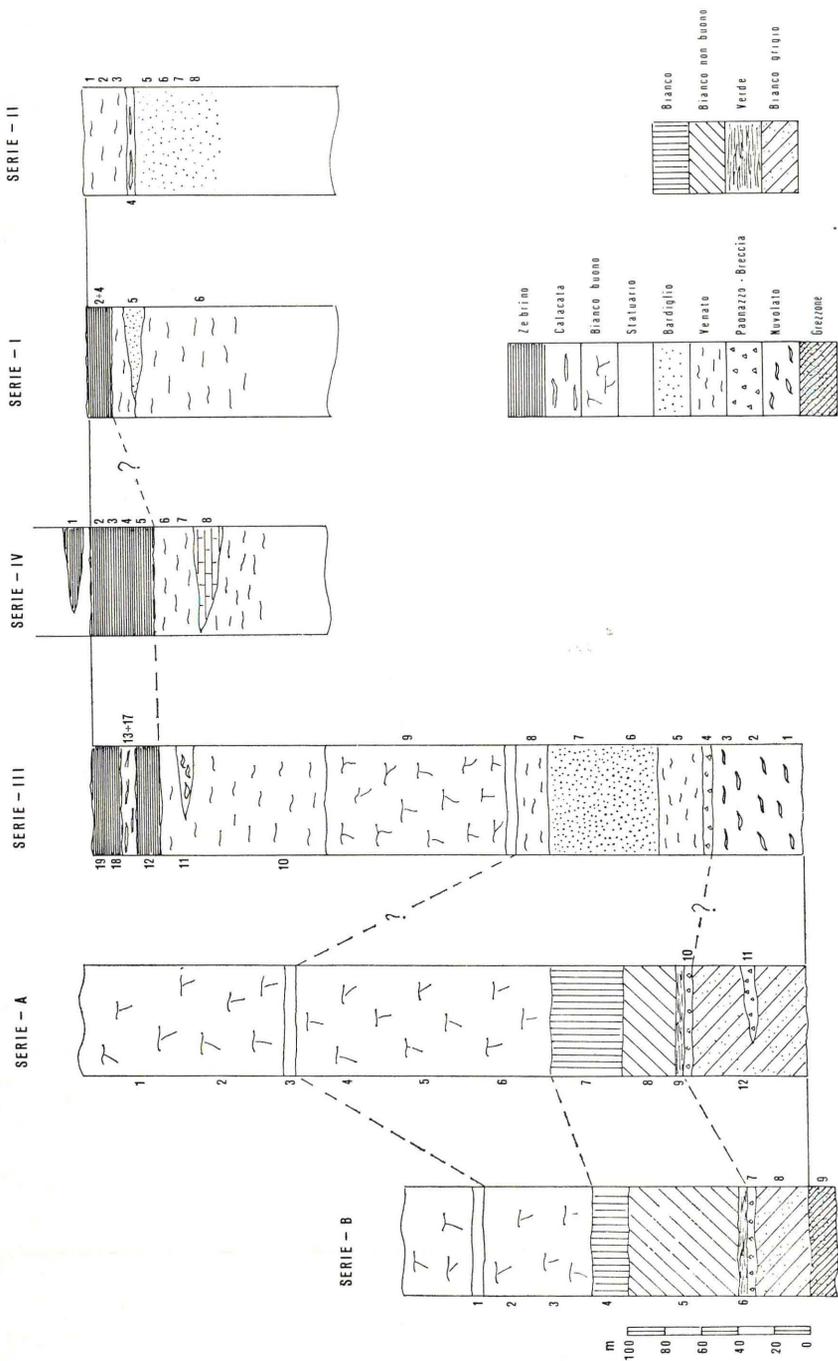


Fig. 8 - Correlazione stratigrafica tra le diverse serie esaminate.

prelevati in prossimità del contatto Marmi-Grezzoni, tenuto conto delle particolari condizioni iniziali del bacino di sedimentazione, potrebbero derivare anche da una originaria deposizione di ambiente evaporitico (anidrite). Basandoci sui tenori in Sr, si può inoltre ritenere che tale condizione ambientale sia rimasta più o meno costante fino alla deposizione del livello a paonazzo (livello posto a circa 50 dal contatto Marmi-Grezzoni; vedi fig. 8) e che successivamente il bacino si è evoluto ad un ambiente di mare aperto tipo piattaforma carbonatica. Anche in questo periodo l'apporto terrigeno doveva essere molto scarso e dello stesso tipo, e solo verso la fine della sedimentazione dei Marmi (poco prima cioè dell'inizio della sedimentazione del Calcarea Selcifero) tale apporto è divenuto quantitativamente più rilevante, forse come conseguenza dell'approfondimento del bacino di sedimentazione.

Per quanto riguarda i livelli di breccie (camp. A-11, A-14) nella porzione inferiore della serie A e B (M. Altissimo) al contatto con i Grezzoni possiamo ritenere che tali livelli si siano formati in ambiente subaereo come appare evidente dalla composizione del residuo (eccesso di  $Al_2O_3$  rispetto a  $K_2O$ ). L'altro livello di breccie (serie III, valle di Torano) posto a circa 50 m. sopra i Grezzoni è di difficile interpretazione. Tale livello è differente dalle corrispondenti breccie di base avendo un rapporto  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  molto elevato difficilmente interpretabile in termini genetici.

*Si ringraziano il Prof. Giorgio Marinelli ed il Prof. Marco Franzini per i preziosi suggerimenti datoci nella stesura finale di questo lavoro.*

#### BIBLIOGRAFIA

- ATWOOD D. K., FRY H. M. (1967) - Strontium and Manganese content of some coexisting calcites and dolomites. *Amer. Mineral.*, **52**, 1530-1535.
- BARBERI F., GIGLIA G. (1965) - La Serie scistosa basale dell'Autoctono delle Alpi Apuane. *Boll. Soc. Geol. It.*, **84**, 41-92.
- BAUSCH W. M. (1968) - Outlines of distribution of Strontium in Marine Limestones. In: Recent developments in Carbonate Sedimentology in Central Europe. *Muller & Friefman, Eds., Springer-Verlag*, 225 pp.
- BILLINGS G. K., RAGLAND P. C. (1968) - Geochemistry and mineralogy of the recent reef and lagoonal sediments south of Belize (British Honduras). *Chem. Geol.*, **31**, 135-153.

- BONATTI S. (1938) - Studio petrografico delle Alpi Apuane. Mem. Descr. Carta Geologica d'Italia, vol. XXVI, Roma 1938.
- BROWN G. (1961) - The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London 1961.
- CHESTER R. (1965) - Geochemical criteria for differentiating reef from non reef facies in carbonate rocks. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, **49**, 258-276.
- CHILINGAR G. V., BISSELL M. J., FAIRBRIDGE R. W. (1967) - Carbonate Rocks, physical and chemical aspects. Elsevier Publishing company Eds., Amsterdam 1967 (2).
- CIONI R., INNOCENTI F., MAZZUOLI R., RADICATI DI BROZOLO F. (1973) - Sr distribution and carbonate mineralogy in the « Calcare Massiccio » formation of non metamorphic Tuscan series, North of Arno River. *Boll. Soc. Geol. It.*, **92**, 363-389.
- DESSAU G. (1962) - Stronzio ed altri elementi minori in rocce della serie marmifera apuana ed in altre triassiche dell'Italia Centrale. *Boll. Soc. Geol. It.*, **81** (2), 365-384.
- EL WAKEEL S. K., RILEY J. P. (1961) - Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **25**, (b), 110-146.
- FORNASERI M., GRANDI L. (1963) - Contenuto in Sr di serie calcaree italiane. *Giornale di Geologia*, **31**, 171-198.
- FORNASERI M., GRANDI L. (1968) - Nuovi dati sul contenuto in Sr di serie calcaree italiane. *Periodico Mineral.*, **37**, 751-776.
- FRANZINI M., LEONI L. (1972) - A full matrix Correction in X-Ray fluorescence Analysis of rock samples. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.*, serie A, **79**, 7-22.
- GATTIGLIO S., GIANNINI S., GIUNTINI L., ROSSI I. (1975) - Rilevamento tematico della formazione Marmifera delle Alpi Apuane. In corso di pubblicazione.
- GIGLIA G. (1967) - Geologia dell'Alta Versilia settentrionale. *Mem. Soc. Geol. It.*, **6** (1), 67-95.
- GIGLIA G., TREVISAN L. (1967) - Genesi e significato paleogeografico delle brecce al contatto tra Grezzoni e Marmi nelle Alpi Apuane. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, serie A, **73** (2), 503-517.
- GOLDSMITH J. R., GRAF D. L. (1958) - Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. *Am. Min.* **43**, 84-101.
- GOLDSMITH J. R., HEARD H. C. (1961) - Sub solidus phase relations in the system  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ . *Journ. Geol.*, **69**, 45-74.
- GOLDSMITH J. R., NEWTON R. C. (1969) - P. T. X relations in the system  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  at high temperatures and pressures. *Amer. Journ. Sci.*, **267**-A, 160-190.
- HIRST D. M., NICHOLLS G. D. (1958) - Techniques in Sedimentary Geochemistry (1) separation of the detrital fractions of limestones. *Jour. Sed. Petrol.*, **28**, 468-481.
- LIBORIO G., MOTTANA A. (1973) - I carbonati dei calcescisti in relazione alla distribuzione delle temperatura metamorfiche alpine. *Rend. Soc. Ital. Min. Petrol.*, **29**, 43-80.
- MURRAY J. W. (1965) - Stratigraphy and Carbonate petrology of the water wayn formation. Judy Creek, Alberta, Canada. *Bull. Can. Petrol. Geol.*, **13**, 303-326.
- NARDI R. (1963) - Bibliografia geologica delle Alpi Apuane. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, serie A, **70**, 262-311.

- RICCI C. A. ((1968) - Le rocce metamorfiche di natura basica e ultrabasica nella serie a facies toscana. Studio chimico e petrografico. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, serie A, **75** (1), 1-67.
- ROSSATO L. (1973) - Analisi diffrattometrica quantitativa ai raggi X dei carbonati. Tesi di Laurea, 1973.
- SHEPPARD S. M. F., SCHWARZ H. P. (1970) - Fractionatio of carbon and oxigen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contr. Miner. Petrol.*, **26**, 161-198.
- SIEGEL F. R. (1961) - Variation of Sr/Ca ratios and Mg contents in recent carbonate sediments of the Northern Florida Keys Area. *Jour. Sed. Petrol.*, **31**, 336-342.
- TREVISAN L. (1959) - Gli esemplari di Ammoniti (Arietitacei) di Poggio Troncone e Tenerano (Apuane) e l'età dei Marmi Apuani. *Boll. Soc. Geol. It.*, **84** (6).
- TURNER, WEISS (1963) - Structural analysis of metamorphic tectonites. *Mc Craw Hill Book Company, Inc.*, New York - San Fransisco 1963.
- WEAVER C. E., POLLARD L. D. (1973) - The chemistry of clay minerals. *Elsevier Scientific Publishing Company*, Eds., Amsterdam 1973.
- ZACCAGNA D. (1881) - Una escursione nella Regione Marmifera del Carrarese. *Boll. R. Comit. Geol. d'It.*, 11 e 12.
- ZACCAGNA D. ERATI - Descrizione geologica delle Alpi Apuane. Mem. Descr. Carta Geol. It., vol. XXV. Roma, 1932.

(ms. pres. il 1 dicembre 1975; ult. bozze il 20 aprile 1976).