

GIORGIO FERRARA \*, LEONARDO LEONI \*\*, PATRIZIA MACERA \*

## LA DISTRIBUZIONE DI Zr, La E Ce NELLE ROCCE MAGMATICHE TOSCANE

**RIASSUNTO.** — Vengono discusse le distribuzioni di Zr, La e Ce nelle rocce magmatiche toscane. I dati raccolti indicano un aumento sistematico del contenuto di questi elementi passando da rocce considerate come i prodotti anatettici di minor fusione parziale (vulcaniti di Roccastrada e S. Vincenzo) a rocce considerate come i prodotti di una fusione anatettica più spinta (vulcaniti del Monte Amiata e del Monte Cimino). I rapporti  $Zr/La$  e  $Zr/Ce$  suggeriscono inoltre una maggiore mobilizzazione di La e Ce rispetto allo Zr col procedere del grado di fusione parziale, mentre la variazione dei rapporti  $Zr_{RT}/Zr_V$ ,  $La_{RT}/La_V$  e  $Ce_{RT}/Ce_V$  sembra rivelare nelle vulcaniti del gruppo orientale (Monte Amiata e Monte Cimino) la presenza di fenomeni secondari instauratisi durante il loro raffreddamento.

**ABSTRACT.** — The Zr, La and Ce distribution in the igneous rocks of Tuscany shows a systematic increase of their content from the rocks which are believed to be the result of small degree of partial melting (volcanics of Roccastrada and S. Vincenzo) to the rocks which are believed to result from larger degree of partial melting (volcanics of M. Amiata and M. Cimino).

The Zr/La and Zr/Ce ratios suggest a greater mobilization of La and Ce with respect to Zr as the partial melting increases, while the variations of the  $Zr_{RT}/Zr_V$ ,  $La_{RT}/La_V$  and  $Ce_{RT}/Ce_V$  seem to point, in the volcanics of the Amiata and M. Cimino, to secondary phenomena that took place during this cooling.

### Introduzione

Sono discusse le distribuzioni di Zr, Ce e La in una serie di rocce appartenenti alla provincia magmatica toscana.

Questa provincia è caratterizzata dalla presenza di numerose manifestazioni intrusive, vulcaniche e subvulcaniche, i cui prodotti hanno composizioni variabili da granitiche riolitiche a granodioritiche quarzolatitiche.

Significative variazioni, oltre che chimiche e petrografiche, sono state messe in luce da BARBERI et Al. (1971 a) a proposito della composizione isotopica dello Sr e dell'età di messa in posto dei diversi prodotti. Sulla base di tali variazioni le manifestazioni toscane sono state suddivise in due gruppi fondamentali: un gruppo occidentale, rappresentato dalle vulcaniti di Roccastrada e S. Vincenzo con età compresa fra 7 e 3,5 m.a. (BORSI et Al., 1967), ed un gruppo orientale con le

\* Laboratorio di Geocronologia e Geochimica Isotopica del C.N.R. - Pisa.

\*\* Istituto di Mineralogia dell'Università - Pisa.

vulcaniti di Monte Amiata e Monte Cimino con età inferiore a 1 m.a. (BORSI et Al., 1967).

È ormai generalmente accettato sulla base dei dati petrologici, mineralogici e geochimici, che tali rocce derivano dalla fusione parziale della crosta superiore (MARINELLI, 1959; BARBERI et Al., 1971 b; DUPUY e ALLÈGRE, 1972). La fusione sembra aver interessato nei diversi casi quantità diverse di materiale, essendo stata minima durante la formazione delle vulcaniti di Roccastrada e S. Vincenzo (BARBERI et Al., 1971 a; FERRARA et Al., 1975) e delle apliti tormalinifere (euriti) elbane (MARINELLI, 1955) e via via crescente durante la genesi delle plutoniti insulari, fino a raggiungere i gradi più elevati nelle vulcaniti del Monte Amiata e del Monte Cimino (MAZZUOLI e PRATESI, 1963; PUXEDDU, 1972).

I contenuti di Zr, La e Ce determinati sulle rocce totali e sui vetri delle vulcaniti, oltre che in alcuni minerali separati, da una parte confermano che queste rocce si sono originate in seguito ad una fusione anatettica più o meno spinta, e dall'altra mettono in evidenza alcune caratteristiche del comportamento geochimico di questi elementi durante i processi di fusione anatettica.

### Distribuzione dello zirconio nelle rocce magmatiche

La distribuzione dello Zr nelle rocce magmatiche è molto variabile, essendo influenzata da vari fattori. Sono state infatti osservate in natura concentrazioni da 120 a 140 ppm nei basalti (Turekian e Widepohl, 1961), a 180-185 ppm nei graniti di differenziazione (TAYLOR e WITE, 1966), fino a 1000-3000 ppm in rocce acide ipercalcoline (CARMICHAEL, 1962).

In rocce di origine anatettica EWART et Al. (1958) hanno invece osservato un aumento del contenuto di Zr dalle rioliti (160 ppm) alle daciti (215 ppm), ovvero da rocce acide a rocce intermedie della stessa serie magmatica.

Durante un processo di differenziazione per cristallizzazione frazionata i tenori di Zr aumentano sensibilmente all'aumentare del grado di differenziazione, come per esempio osservato da Barberi et Al. (1975) (120 ppm nei basalti e 1200 ppm nelle pantelleriti); infatti lo Zr entra con difficoltà nel reticolo dei primi minerali che si formano, a causa del suo largo raggio ionico, sostituendo solo in minima quantità gli ioni  $Fe^{2+}$  e  $Ti^{4+}$  nei pirosseni ed entrando nelle apatiti di fine cristallizzazione. Esso tende pertanto ad accumularsi nella frazione di liquido residuale, fino a formare, quando sia in concentrazione sufficiente, piccoli cristalli di zirconio o complessi ossidati  $(ZrO)^{4-}$  che vanno a concentrarsi nelle posizioni interstiziali della massa cristallina (TAYLOR, 1965; BROOKS, 1969).

È evidente quindi che nel caso di una serie magmatica originatasi per cristallizzazione frazionata, i primi prodotti della cristallizzazione sono molto più poveri in Zr dei prodotti più evoluti.

Per quanto riguarda gli alti contenuti di Zr osservati nei liquidi pantelleritici

(fino a 3000 ppm), che mettono in evidenza una correlazione fortemente positiva fra l'alcalinità di un magma e la solubilità dello Zr nello stesso, va ricordato che RINGWOOD (1965) ha attribuito questo fenomeno al grado di polimerizzazione dei liquidi silicatici, che si abbassa in presenza di forte concentrazione di alcali, favorendo in tal modo la mobilizzazione dello Zr e di altri elementi con comportamento geochimico analogo. Secondo lo stesso autore il grado di polimerizzazione di un liquido silicatico alcalino è anche in grado di abbassare la temperatura di fusione di alcuni minerali refrattari, quali lo zirconio, che in questo liquido si trovano immersi.

In un processo di fusione parziale, la distribuzione dello Zr nei liquidi che si formano dipenderà dalla mineralogia del solido sottoposto al processo e naturalmente dall'entità della frazione che fonde. Se nel materiale di partenza lo Zr è distribuito prevalentemente sotto forma di complessi ossidati  $(ZrO_4)^{4-}$  racchiusi in posizione interstiziale o nei pori del materiale, sarà sufficiente una piccola frazione di fuso per mobilizzare lo Zr e metterlo in soluzione. Se invece lo Zr è concentrato essenzialmente in minerali quali lo zirconio, esso potrà essere mobilizzato solo per elevati gradi di fusione parziale.

### Distribuzione di La e Ce nelle rocce magmatiche

La e Ce fanno parte dei lantanidi leggeri, ovvero di quel gruppo di terre rare caratterizzate da una maggiore dimensione del raggio ionico rispetto ai lantanidi pesanti, per il noto fenomeno della « contrazione dei lantanidi » che investe i cationi a maggior numero atomico. Questa differenza nelle dimensioni ioniche influenza notevolmente la distribuzione delle REE nel caso di un liquido magmatico sottoposto a forte frazionamento, in quanto determina l'entrata preferenziale dei cationi più piccoli nei minerali che si separano dal fuso magmatico e l'arricchimento dei cationi più grandi nel liquido residuale (TAYLOR, 1965).

La concentrazione di La e Ce nei prodotti più evoluti di una serie di differenziazione è risultata superiore di un fattore di 10 o più rispetto alla concentrazione degli stessi elementi nei termini femici e ultrafemici (BALASHOV, 1963). HERMANN (1972) ha infatti determinato contenuti di La e Ce variabili fra 6,1 ppm di La, 16 ppm di Ce nei basalti, 31 ppm di La, 60 ppm di Ce nelle rocce ignee intermedie, 55 ppm di La e 104 ppm di Ce nei graniti di differenziazione.

I lantanidi leggeri a causa delle loro grandi dimensioni ioniche entrano difficilmente e in modo instabile nella maggior parte dei minerali delle rocce, fatta eccezione per alcune fasi accessorie, quali monazite, apatite, titanite ecc. che li concentrano in discreta quantità. Conseguentemente occorreranno variazioni di P e T non eccessivamente elevate per « liberare » tali elementi dai reticoli cristallini dei minerali maggiori e metterli in soluzione nel magma man mano che la fusione

TABELLA 1

*Contenuti di Zr, La e Ce nelle Rocce Magmatiche Toscane*

Sigla	Tipo di Campione	Provenienza	Zr	La	Ce	Zr/La	Zr/Ce
R1V	Riolite	Roccastrada	78	21	31	3.71	2.52
R2V	Riolite	Roccastrada	81	25	35	3.24	2.31
R1V	Riolite(vet)	Roccastrada	36	10	20	3.60	1.80
R2V	Riolite(vet)	Roccastrada	35	13.5	26	2.60	1.34
R102	Granito	Roccastrada	95	33	41	2.88	2.32
SV74/1	Quarzolatite	S.Vincenzo	102	37	55	2.76	1.85
SV74/2	Quarzolatite	S.Vincenzo	120	36	65	3.33	1.85
SV74/3	Quarzolatite	S.Vincenzo	92	30	45	3.07	2.04
SV74/5	Quarzolatite	S.Vincenzo	115	43	60	2.67	1.92
SV1V	Quarzolatite	S.Vincenzo	95	33	45	2.88	2.11
SV2V	Quarzolatite	S.Vincenzo	120	40	61	3.00	1.97
SV1V	Quarzolatite(vet)	S.Vincenzo	60	32	55	1.88	1.09
SV2V	Quarzolatite(vet)	S.Vincenzo	70	33	58	2.12	1.21
MA74/5	Quarzolatite A	M.Amiata	232	110	151	2.11	1.54
MA74/6	Quarzolatite A	M.Amiata	225	90	129	2.50	1.74
MA74/7	Quarzolatite A	M.Amiata	232	92	138	2.52	1.68
MA74/1	Quarzolatite A	M.Amiata	214	82	121	2.61	1.77
MA74/11	Quarzolatite A	M.Amiata	216	89	130	2.43	1.66
MA2V	Quarzolatite A	M.Amiata	209	90	133	2.26	1.53
MA74/6	Quarzolatite(vet)	M.Amiata	162	99	170	1.64	0.95
MA74/7	Quarzolatite(vet)	M.Amiata	166	102	174	1.63	0.95
MA74/1	Quarzolatite(vet)	M.Amiata	141	90	168	1.57	0.84
MA2V	Quarzolatite(vet)	M.Amiata	128	81	135	1.58	0.95
MA74/8	Quarzolatite B	M.Amiata	242	96	144	2.52	1.68
MA74/10	Quarzolatite B	M.Amiata	219	84	129	2.61	1.70
MA74/8	Quarzolatite(vet)	M.Amiata	136	83	145	1.64	0.94
MA74/9	Latite	M.Amiata	234	90	137	2.60	1.70
MA4V	Latite	M.Amiata	218	92	135	2.37	1.61
MA2V	Biotite	M.Amiata	120	40	50	3.0	2.4
MA74/1	Biotite	M.Amiata	130	25	35	5.2	3.7
MC0272	Quarzolatite	M.Cimino	213	100	150	2.13	1.42
MC0421	Quarzolatite	M.Cimino	235	107	161	2.19	1.46
MC0418	Latite	M.Cimino	290	129	168	2.25	1.73
MC0420	Latite	M.Cimino	307	131	190	2.34	1.62

*continua*

si diffonde al contatto fra i vari minerali; saranno necessarie invece condizioni di P e T piuttosto elevate per mettere in soluzione le fasi suddette, che in genere hanno un comportamento refrattario e quindi provocare un notevole arricchimento di dette REE nel fuso.

segue tab. 1

Sigla	Tipo di Campione	Provenienza	Zr	La	Ce	Zr/La	Zr/Ce
EB12	Granodiorite	Is. Elba	141	36	58	3.92	2.43
EB13	Granodiorite	Is. Elba	128	38	56	3.37	2.29
EB31	Granodiorite	Is. Elba	126	29	45	4.34	2.80
EB38	Granodiorite	Is. Elba	151	41	65	3.68	2.32
EB31	Biotite	Is. Elba	54	10	15	5.40	3.60
EB38	Biotite	Is. Elba	47	12	17	3.92	2.76
EB31	Plagioclasio	Is. Elba	8	15	27	0.53	0.30
EB31	KFeldspato	Is. Elba	8	6.5	8.5	1.23	0.94
EB38	KFeldspato	Is. Elba	8	7	8	1.14	1.00
EU1	Eurite	Is. Elba	19	9	4	2.11	4.75
EU2	Eurite	Is. Elba	8	8	5	1.00	1.60
EU3	Eurite	Is. Elba	20	9	7	2.22	2.86
MCR1	Granito	Is. Mcristo	134	33	50	4.06	2.68
MCR2	Granito	Is. Mcristo	122	30	40	4.07	3.05
MCR3	Granito	Is. Mcristo	130	29	43	4.48	3.02
MCR1	Biotite	Is. Mcristo	48	15	30	1.60	4.26
G1	Granodiorite	Is. Giglio	145	34	55	4.26	2.45
G2	Granodiorite	Is. Giglio	140	31	43	4.52	3.26
G3	Granodiorite	Is. Giglio	129	28	39	4.61	3.31
G1	Biotite	Is. Giglio	41	20	40	2.05	1.02
19B	Scisto	Larderello	380	99	159	3.84	2.39
20AB	Fillade	Larderello	190	50	80	3.80	2.38
16D	Fillade	Larderello	241	60	100	4.01	2.41
17	Fillade	Larderello	250	80	130	3.13	1.92
BF1	Scisto	A. Apuane	260	94	137	2.76	1.90
BF2	Scisto	A. Apuane	240	85	130	2.82	1.85
G2	Standard		321 (300)	104 (96)	168 (150)		
GSP1	Standard		535 (500)	180 (191)	328 (394)		
AGV1	Standard		237 (225)	46 (35)	60 (63)		
BCR1	Standard		165 (190)	28 (26)	65 (54)		

In parentesi sono riportati i valori della letteratura (F.J. Flanagan 1972)

### Dati analitici

La determinazione di Zr, La e Ce è stata eseguita in fluorescenza a raggi X, secondo la metodologia proposta da FRANZINI et Al. (1973). I contenuti espressi in ppm sono riportati per le varie rocce analizzate in Tab. 1.

Come riferimento vengono riportati i valori di Zr, La e Ce determinati in quattro standards internazionali: G-2, GSP-1, AGV-1, BCR-1 (U.S.G.S. Standards).

In Tab. 1 accanto ai contenuti di Zr, La e Ce della roccia totale sono riportati quelli del vetro e di alcune fasi separate; nelle fig. 1 e 2 le concentrazioni di La sono riportate in funzione di Zr e Ce rispettivamente.

È interessante notare che le concentrazioni di tutti e tre gli elementi aumentano progressivamente passando dalle euriti dell'Isola d'Elba (valori medi 16 ppm di Zr, 23 ppm di La e 5 ppm di Ce) alle rioliti di Roccastrada (79,5 ppm di Zr, 23 ppm di La e 33 ppm di Ce) raggiungendo valori massimi nelle vulcaniti di

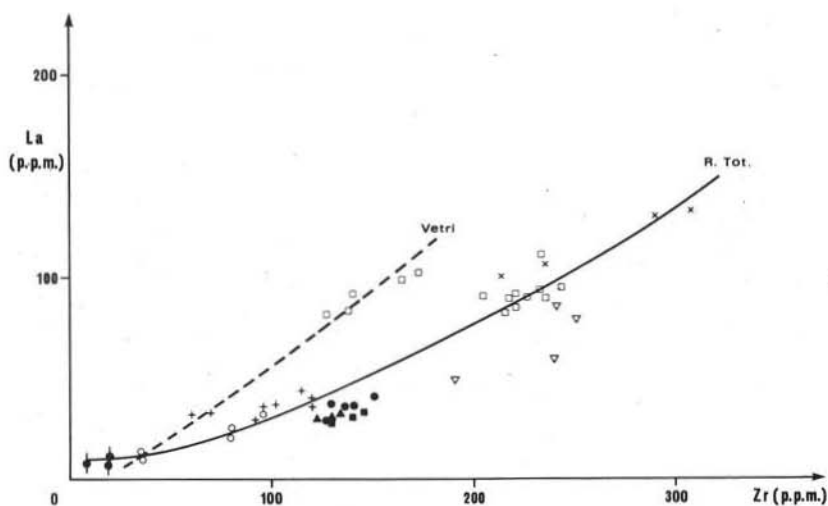


Fig. 1. — Concentrazioni di Zr(ppm) contro La(ppm) in alcuni campioni delle rocce magmatiche toscane. Nella curva tratteggiata sono riportate le corrispondenti nel vetro.

Monte Amiata e Monte Cimino (225 ppm di Zr, 90 di La e 135 di Ce; 299 ppm di Zr, 130 di La e 179 ppm di Ce) mostrando andamenti di distribuzione analoghi, ovvero con arricchimenti verso i prodotti che si considerano generati da un maggior grado di fusione parziale. Il valore dei rapporti  $Zr_{RT}/Zr_V$ ,  $La_{RT}/La_V$  e  $Ce_{RT}/Ce_V$ , che nel caso dello Zr è sempre maggiore di 1 e per La e Ce assume anche valori inferiori all'unità, rivela l'esistenza di processi secondari che si impostano sul processo anatettico e che discuteremo nelle pagine seguenti.

### Zirconio

Dall'analisi dei contenuti di Zr delle rocce magmatiche toscane e nei rispettivi vetri e biotiti, risulta che durante la formazione delle euriti elbane, delle rioliti di Roccastrada e delle quarzolati di S. Vincenzo, la mobilitazione dello Zr è stata

minima, avendo queste rocce concentrazioni inferiori alle minime osservate nei prodotti di fusione parziale del mantello superiore, ed è andata via via aumentando nelle granodioriti dell'arcipelago toscano, raggiungendo valori piuttosto elevati nelle vulcaniti del gruppo orientale (220-290 ppm di Zr nella roccia totale) pur se il chimismo di questi prodotti è di tipo più basico (latiti-olivin-latiti del Monte Cimino).

Se analizziamo per confronto le concentrazioni di Zr misurate in alcuni campioni di rocce metamorfiche prelevate da un sondaggio profondo di Larderello e in alcuni scisti che affiorano sulle Alpi Apuane, probabilmente molto simili al materiale che ha dato origine alle rocce magmatiche toscane, ci accorgiamo come

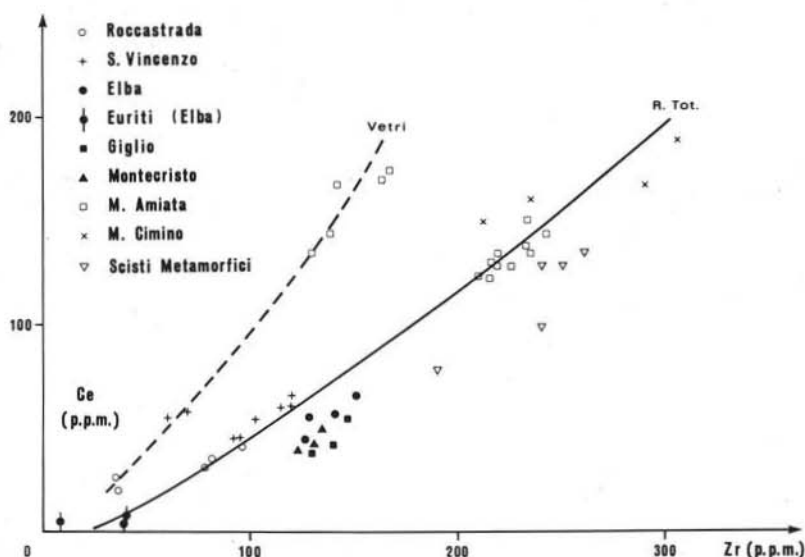


Fig. 2. — Concentrazioni di Zr(ppm) contro Ce(ppm) nei campioni delle rocce magmatiche toscane. Nella curva a tratto intero sono riportati i campioni di roccia totale, in quella tratteggiata i corrispondenti vetrosi.

la solubilità dello Zr nei prodotti di minor fusione sia stata minima e si sia mantenuta bassa in tutti i magmi del gruppo occidentale; mentre ha subito un notevole aumento nei fusi che hanno dato origine alle rocce del gruppo orientale.

Gli stessi rapporti  $Zr_{RT}/Zr_V$  determinati in alcune vulcaniti (vedi Tab. 2) confermano la variazione della solubilità dello Zr in quanto risultano più elevati dove il contenuto della RT è minore (rioliti di Roccastrada con rapporto maggiore di due) indicando pertanto che in essi solo una piccola quantità di Zr è entrata in soluzione e che le concentrazioni ottenute nella roccia totale possono essere in parte attribuite alla presenza di zirconi relitti ereditati dal magma padre, già notati da MAZZUOLI (1967). Il notevole aumento di Zr nelle rocce e nei vetri del Monte Amiata, seguito da un rapporto  $Zr_{RT}/Zr_V$  sempre maggiore di uno, può d'altra parte indicare la cristallizzazione di nuovi zirconi.

È stato infatti notato da DIETRICH (1968) che in un sistema Ab-Or-Q ad 1 Kb di  $pH_2O$ , la cristallizzazione di zirconio può avvenire a T variabili fra gli 800 e i 900° C, quando il contenuto di Zr nel liquido sia superiore a 180 ppm. Poiché dai dati della letteratura sappiamo che queste condizioni sono molto vicine a quelle supposte nella formazione del gruppo orientale delle rocce toscane possiamo accettare l'idea che in tali vulcaniti possa essere avvenuta la cristallizzazione di piccoli zirconi.

D'altra parte le dimensioni estremamente ridotte di tali minerali, nelle rocce suddette rendono difficile, anche ai massimi ingrandimenti del microscopio, un'analisi dei caratteri morfologici per stabilire la restitività o meno di questo minerale.

L'andamento della variazione di solubilità dello Zr entro la provincia magma-

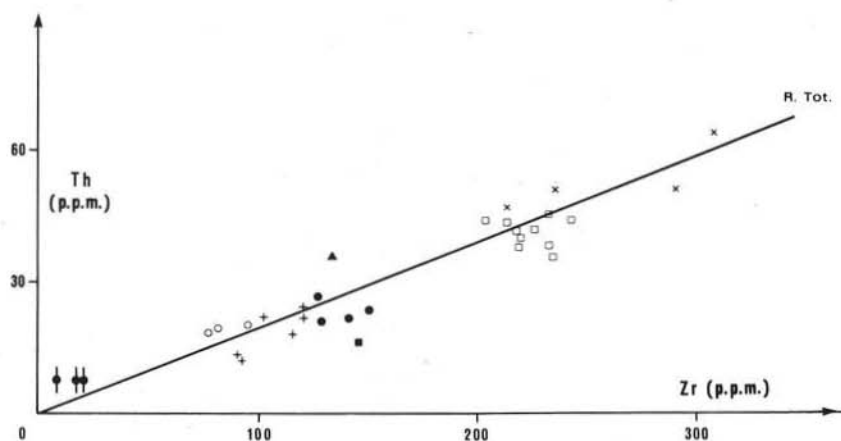


Fig. 3. — Concentrazioni di Zr(ppm) contro Th(ppm) in alcuni campioni di roccia totale appartenenti alla provincia magmatica toscana.

tica toscana non può essere spiegato col gradiente di polimerizzazione proposto da Ringwood, poichè in tutti i prodotti del vulcanismo toscano il rapporto alcali/allumina rimane pressochè costante (MARINELLI, 1959; MAZZUOLI, 1967; BARBERI et Al., 1971 a). Appare evidente quindi che l'andamento dello Zr può essere spiegato ammettendo che nel materiale di partenza lo Zr sia concentrato soprattutto nei minerali di zirconio e quindi venga mobilizzato solo in condizioni di fusione parziale molto spinta.

A questo punto ci sembra opportuno ricordare che anche le concentrazioni di Th, misurate da FERRARA et Al. (1975) nelle stesse rocce, rivelano un trend analogo (fig. 3) con forti arricchimenti nelle rocce del gruppo orientale che FERRARA e MACERA (in pubblicazione) hanno attribuito all'aumento della  $pH_2O$  e probabilmente della T, fattori ambedue responsabili non solo di una maggiore quantità di fusione ma anche di una maggiore solubilità del Th.



## Lantanio e Cerio

I contenuti di La e Ce nelle rocce magmatiche toscane mostrano una distribuzione analoga a quella osservata per lo Zr (figg. 2 e 3). Appare chiaro pertanto che anche la concentrazione di questi elementi è influenzata dal modo in cui è avvenuta la fusione parziale e dalle fasi entrate in gioco.

Nelle vulcaniti di Roccastrada e S. Vincenzo, e nei rispettivi vetri, si osservano le concentrazioni più basse di La e Ce e un valore dei rapporti Zr/La e Zr/Ce intermedio fra quello più elevato degli scisti e delle altre rocce metamorfiche prelevate dal sondaggio profondo di Larderello e quello più basso delle vulcaniti amiatine e cimine. In queste ultime i contenuti di La e Ce sono nettamente più

TABELLA 2  
*Rapporti Roccia Totale/Vetro per Zr, La e Ce*

Campione	Tipo di Roccia	Provenienza	$Zr_{RT}/Zr_V$	$La_{RT}/La_V$	$Ce_{RT}/Ce_V$
R1V	Riolite	Roccastrada	2.16	2.10	1.55
R2V	Riolite	Roccastrada	2.13	1.85	1.35
SV1V	Quarzolatite	S. Vincenzo	1.58	1.03	0.82
SV2V	Quarzolatite	S. Vincenzo	1.71	1.21	1.05
MA74/6	Quarzolatite A	M. Amiata	1.39	0.91	0.76
MA74/7	Quarzolatite A	M. Amiata	1.40	0.90	0.79
MA74/1	Quarzolatite A	M. Amiata	1.52	0.91	0.72
MA2V	Quarzolatite A	M. Amiata	1.59	1.11	0.98
MA74/8	Quarzolatite B	M. Amiata	1.77	1.16	0.99

elevati e raggiungono valori superiori a quelli determinati nelle rocce metamorfiche. Non consideriamo qui il caso delle rocce intrusive per le quali possono essere avvenuti fenomeni secondari a determinare la perdita dei due lantanidi per accumulo nelle fasi pegmatitiche e pneumatolitiche.

Queste prime osservazioni ci permettono di trarre intanto alcune conclusioni:

1) la fusione parziale che ha determinato la formazione delle rioliti di Roccastrada e delle quarzolatiti di S. Vincenzo deve aver interessato soprattutto i contorni dei minerali maggiori, provocando l'entrata del magma di quelle terre rare leggere che si trovavano legate in modo instabile alla struttura di detti minerali. Ciò non esclude comunque che durante la risalita il magma abbia trascinato con sé qualche minerale accessorio, ricco in lantanidi leggeri, il quale può aver influenzato la concentrazione di tali elementi nella roccia totale e quindi aver alterato il rapporto  $La_{RT}/La_V$ ,  $Ce_{RT}/Ce_V$  in questi primi prodotti di fusione parziale (Tab. 2);

2) il brusco aumento dei contenuti di La e Ce registrato nelle vulcaniti e nei vetri del Monte Amiata e Monte Cimino può essere spiegato con l'intervento

nella fusione di una o più fasi ricche in questi elementi. Da questi primi dati La e Ce sembrano perciò confermare quanto già osservato con altri elementi in tracce, quali Th e U (FERRARA e MACERA, in stampa) e Zr; cioè che i valori di P e T durante l'anatessi del materiale che ha dato origine al magmatismo toscano orientale dovevano essere più elevati e quindi interessare più fasi, rispetto a quelli sotto cui è avvenuta la fusione del materiale occidentale;

3) l'analisi dei rapporti Zr/La e Zr/Ce nei vetri e nelle rocce totali delle vulcaniti ci spinge a credere che durante il processo di fusione parziale che ha interessato la genesi della provincia magmatica toscana La e Ce abbiano subito una mobilitazione maggiore dello Zr, soprattutto negli stadi di fusione parziale più spinta, in quanto detti rapporti tendono a diminuire verso i prodotti che si considerano generati da un maggior grado di fusione parziale.

Se ora analizziamo i rapporti  $La_{RT}/La_V$  determinati in alcune vulcaniti, vediamo che la loro variazione può darci indicazioni utili su come si è svolto il raffreddamento del magma. I valori superiori ad 1, notati nelle rioliti di Roccastrada e nelle quarzolatiti di S. Vincenzo, corrispondendo alle concentrazioni più basse di La e Ce nelle RT, si possono attribuire alla presenza di minerali accessori relitti, ricchi in queste REE e quindi responsabili di uno spostamento del rapporto RT/V a favore della RT. Dove invece la quantità assoluta di La e Ce aumenta (quarzolatiti del Monte Amiata) i rapporti suddetti diminuiscono fino a valori minori di 1. È quindi possibile ammettere per queste rocce un processo di cristallizzazione frazionata instauratasi durante il raffreddamento, che favorisce l'accumulo delle REE leggere nel liquido residuale della cristallizzazione.

## BIBLIOGRAFIA

- BALASHOV Y. A. (1963) - *Regularities in the distribution of the rare earths in the earth's crust.* Geochemistry, 2, 107-123.
- BARBERI F., INNOCENTI F., RICCI C. A. (1971 a) - *Il magmatismo dell'Appennino centro settentrionale (Toscana meridionale).* Rend. Soc. It. Min. Petr., XXVII.
- BARBERI F., BORSI S., FERRARA G., INNOCENTI F., MARINELLI G., MAZZUOLI R. (1971) - *A magmatic province of anatectic origin: the tuscanatlat province (Italy).* Lavoro presentato al XV Congresso U.G.G.I., Mosca.
- BARBERI F., SANTACROCE R., FERRARA G., TREUIL M., VARET J. (1975) - *A transitional basalt-pantellerite sequence of crystallisation. The Boina Centre (Afar Rift, Ethiopia).* Jour. of Petr., 16, n. 1, 22-56.
- BORSI S., FERRARA G., TONGIORGI E. (1967) - *Determinazione col metodo K/Ar delle età delle rocce magmatiche della Toscana.* Boll. Soc. Geol. It., 86, 403-410.
- BROOKS K. (1969) - *On the distribution of Zirconium and Hafnium in the Skaergaard intrusion. East Greenland.* Geoch. Cosmoch. Acta., 33, 357-374.
- CARMICHAEL I. S. E. (1962) - *Pantelleritic liquids and their phenocrysts.* Mineral. Magaz., 33, 86-115.
- DIETRICH R. V. (1968) - *Behaviour of Zirconium in certain artificial magmas under diverse P-T conditions.* Lithos, 1, 20-29.

- DUPUY C., ALLEGRE C. (1972) - *Fractionnement K/Rb dans les suites ignimbrtiques de Toscane. Un exemple de rejuvenation crustale.* Geoch. Cosmoch. Acta, 36, 437-458.
- EWART A., TAYLOR S.R., CAPP A.C. (1968) - *Trace and minor elements geochemistry of the rhyolitic volcanic rocks, Central North Island, New Zealand.* Contr. Min. Petr., 18, 76-104.
- FERRARA G., MACERA P., VALENTINETTI R. (1975) - *Contenuti di U e Th nelle rocce della provincia magmatica toscana - Parte I.* Rend. Soc. It. Min. Petr., XXXI, 209-219.
- FLEISHER M. (1965) - *Some aspect of the geochemistry of yttrium and the lanthanides.* Geoch. Cosmoch. Acta, 29, 755-772.
- FRANZINI M., LEONI L., SAITTA M. (1972) - *A simple method to evalue the matric effects in X-Ray fluorescence analysis X-Ray. Spectrometry,* 1, 151-154.
- HERRMANN A.G. (1972) - *Yttrium and lanthanides.* Handbook of Geochem., 39, 57-71.
- MARINELLI G. (1955) - *Le rocce porfiriche dell'isola d'Elba.* Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., ser. A, LXVI, 50-253.
- MAZZUOLI R. (1967) - *Le vulcaniti di Roccastrada (Grosseto).* Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., LXXIV, ser. A.
- MAZZUOLI R., PRATESI M. (1963) - *Rilevamento e studio chimico-petrografico delle rocce vulcaniche del M. Amiata.* Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., LXX, ser. A, 356-426.
- PUXEDDU M. (1972) - *Studio chimico-petrografico delle vulcaniti del M. Cimino (Viterbo),* Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., LXXVIII, ser. A, 329-394.
- RINGWOOD A.E. (1955) - *The principles governing trace elements behavior during magmatic crystallization (parte II), The Role of complex formation.* Geoch. Cosmoch. Acta, 7, 242-254.
- TAYLOR S.R. (1965) - *The application of trace element data to problems in petrology.* Physics and Chemistry of the earth, 6, 133-213, New York, Pergamon.
- TAYLOR S.R., WITE A.J.R. (1966) - *Trace element abundances in andesites.* Bull. Volc., 29, 177-194.
- TAYLOR S.R., EWART A., CAPP A. (1968) - *Leucogranites and Rhyolites: trace element evidence for fractional crystallisation and partial melting.* Lithos, 1, 179-186.
- TUREKIAN K., WIDEPHOHL K.H. (1961) - *Distribution of the elements in some major units of the Earth's Crust.* Bull. Geol. Soc..