

## CONSIDERAZIONI GEOCHIMICHE SUL LIMITE K-T NELLA SCAGLIA ROSSA UMBRO-MARCHIGIANA

RICCARDO VANNUCCI

Istituto di Geologia dell'Università di Urbino

SERGIO VANNUCCI

C.N.R., C.S. per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti, Firenze  
e Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Urbino

AMBROGIO MAZZUCOTELLI

Istituto di Petrografia dell'Università di Genova

SANDRO MELONI, MASSIMO ODDONE

Istituto di Chimica Generale, Laboratorio di Radiochimica, Università di Pavia

**RIASSUNTO.** — La presenza di alcune anomalie geochimiche, in particolare l'elevato tenore in Ir, rilevate in corrispondenza del limite K-T in diverse formazioni mondiali, tra le quali la Scaglia Rossa umbro-marchigiana, ha portato numerosi Autori a formulare l'ipotesi di un evento catastrofico di origine extraterrestre al termine del Mesozoico.

I dati geochimici ad oggi noti sul limite K-T, in particolar modo quelli relativi alla Scaglia Rossa, appaiono tuttavia contraddittori e restano aperti numerosi problemi sia sulla scelta dei criteri di campionamento e delle metodologie di analisi, sia sull'interpretazione dei risultati stessi.

Precedenti indagini, condotte nell'ambito delle ricerche in corso sulla Scaglia umbro-marchigiana, avevano già evidenziato una sostanziale analogia tra l'argillite che costituisce il limite K-T e la frazione non carbonatica dei litotipi presenti in un intervallo stratigrafico a cavallo del limite stesso, riscontrandovi caratteristiche mineralogico-petrografiche diverse da quelle peculiari delle restanti parti della Scaglia Rossa.

Tenendo anche presenti questi risultati, è stato effettuato un campionamento nelle sezioni del Bottaccione e della Contessa (Gubbio), prendendo in esame non solo il limite K-T ma anche livelli argillitici e marnoso-calcarei sopra e sottostanti, compresi in un intervallo sufficientemente ampio per verificare se il livello in questione sia caratterizzato da reali anomalie.

Nei campioni prelevati sono stati determinati, oltre gli elementi maggiori, 25 elementi in tracce, tra i quali l'Ir e le REE, mediante spettrofotometria in AAS e colorimetria dopo separazione su resine a scambio ionico e mediante attivazione neutronica (INAA e RNAA). Gli stessi elementi in tracce sono stati inoltre dosati su alcuni campioni del « livello Bonarelli », presente al tetto della

Scaglia Bianca (oltre 200 m sotto il limite K-T nella serie stratigrafica), del quale un precedente studio ha dimostrato la natura essenzialmente vulcanoclastica.

I risultati ottenuti, relativamente al limite K-T, sono sostanzialmente in accordo con quelli degli Autori precedenti: ad esempio, i tenori di Ir risultano, rispettivamente, nelle sezioni del Bottaccione e della Contessa, 5,9 e 3,6 ppb. D'altra parte, valori di Ir dello stesso ordine di grandezza sono riscontrabili anche negli altri livelli sopra e sottostanti. Tali valori diventano equivalenti e talora superiori a quelli del limite stesso se ricalcolati a 100 escludendo la frazione carbonatica sulla base delle correlazioni lineari positive che sembrano sussistere fra Ir, Fe e minerali argillosi di neoformazione.

Concentrazioni di Ir ancora superiori (da 7,9 a 11,4 ppb nel campione totale) sono state inoltre determinate nel livello Bonarelli.

Sulla base dei dati geochimici raccolti e considerando anche i risultati dello studio mineralogico-petrografico in corso, si ritiene di poter escludere, pur non negando una possibile frazione cosmogenica peraltro comune a molti sedimenti anche recenti, anomalie in corrispondenza del limite K-T tali da indicare un evento di origine extraterrestre.

Le particolari concentrazioni di alcuni elementi, del resto notevolmente variabili anche nell'ambito dei singoli livelli, osservate in un intervallo stratigrafico a cavallo del limite K-T, appaiono probabilmente legate, da una parte, ad apporti clastici sensibilmente diversi da quelli che caratterizzano la Scaglia Rossa e, dall'altra, a fenomeni secondari di arricchimento.

**ABSTRACT.** — Recent investigations of the Cretaceous-Tertiary (K-T) boundary sediments coming from all the world-existing sequences and, among

these ones, the Scaglia Rossa Formation (Central Italy Apennines), have been showed an anomalous high concentration of siderophile elements such as Iridium.

This discovery persuaded several Authors to assume a catastrophic extraterrestrial event at the end of the Cretaceous Period. However, the up to nowaday collected data concerning the Scaglia Rossa Formation are controversial; for such a reason we can maintain that some geological, mineralogical-petrographical and geochemical open problems are topical questions.

Geochemically, the sampling, the choice of appropriate analytical procedures and the correlation and interpretation of the data are the main difficulties of such a matter.

The choice between whole sample and insoluble residue chemical analysis has not been stressed enough: the mineralogical composition of insoluble residue (essentially clay minerals and iron hydroxides) seems to leave out any acid treatment.

Because some trace amounts of noble metals has been found dissolved in the acid medium, the whole sample analysis with a recalculation of the data to a carbonate free basis, seems to be the most suitable now.

New mineralogical and petrographical investigations on the Bottaccione, Contessa and Furlo sections shows that the non-carbonate fraction composition is essentially the same in the *K-T* boundary and in many levels stratigraphically above and below the *K-T* layer.

The non-carbonate fraction  $> 63 \mu\text{m}$  consist of quartz, microcline, orthoclase, plagioclases, zircon, glauconite and lithic fragments. These latter, which are present in decreasing order as concentration, are formed by metamorphic and granitic rocks, siltites and mainly glassy volcanic products.

The clay mineral fraction ( $< 4 \mu\text{m}$ ) is formed by ordered kaolinite, smectite, illite-smectite mixed layers and hydrous illite. Kaolinite as been found in a 40 m stratigraphic interval starting from 15 m below and stopping at 25 m above the *K-T* boundary with a maximum at the *K-T* layer. These data support a terrigenous detrital origin of the non-carbonate fraction. Moreover many bright non magnetic spherules (70-200  $\mu\text{m}$ ) as been found in various stratigraphic levels above and below the *K-T* boundary level and into this same one: the microprobe analysis indicates a Si, Al, K, Ca, S, Fe and Cu composition that supports a silicate glassy nature.

Other black magnetic particles are constituted by detrital angular fragments of Fe-minerals.

In the collected samples 25 elements, including Ir and rare earth elements (REE), has been determined. The analyses were carried out by colorimetry (Si, P and Ti), atomic absorption spectrophotometry (Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Na and K), instrumental and radiochemical neutron activation analysis (Au, Ba, Co, Cr, Cs, Ga, Hg, Ir, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U and REE), colorimetry and ion-exchange chromatography (Nb, Y and Zr).

The abundances of investigated elements are similar to those found by other Authors: in the *K-T* level the Ir content is 5.9 ppb at Bottaccione

section and 3.6 ppb at Contessa section (about 7 ppb on a carbonate free basis).

Moreover other levels placed above and below the *K-T* level show Ir contents of the same order of concentration. These abundances become equal and sometimes higher than that found in the *K-T* boundary calculated on a carbonate free basis. Furthermore abnormally high Ir contents (from 7.9 to 11.4 ppb in the whole sample) have been found almost at the top of the Scaglia Bianca Formation in the Turonian « Bonarelli level » which a recent work shows to be constituted by an abundant volcanoclastic fraction. These data are in constraint with the hypothesis of an unique catastrophic event at the *K-T* level.

The observed abundances of the analysed elements may be explained by two different hypothesis: a) secondary enrichment of elements of the cosmogenic component already present in deep sea sediments; or, most probably, b) secondary enrichment of elements of volcanogenic origin.

## Introduzione

La Scaglia Rossa umbro-marchigiana è stata oggetto di numerosi studi e pubblicazioni in un diverso carattere: biostratigrafico (LUTERBACHER & PREMOLI SILVA, 1962, 1964), magnetostratigrafico (ALVAREZ et al., 1977; LOWRIE & ALVAREZ, 1977 a, 1977 b, 1977 c), litostratigrafico e sedimentologico (ARTHUR & FISCHER, 1977), tettonico (LOWRIE & ALVAREZ, 1975; VANDENBERG et al., 1975, 1978). Sulla base di tali lavori la Scaglia Rossa viene generalmente interpretata come una tipica serie carbonatica pelagica, continua dal Cretacico medio al Paleocene.

Due recenti lavori hanno rimesso in discussione le teorie sul carattere pelagico e sulla continuità stratigrafica della Scaglia Rossa: il primo a carattere geologico-sedimentologico a scala regionale (WEZEL, 1979), il secondo a carattere petrografico e geochimico (VANNUCCI S. et al., 1979).

In quest'ultimo lavoro, sia pure sulla base di una prima serie di dati, veniva già individuato un intervallo stratigrafico, comprendente il limite cronostatigrafico Cretacico-Terziario (*K-T*), caratterizzato da composizioni mineralogiche e chimiche particolari. Le differenze composizionali tra l'intervallo in questione e le rimanenti parti, sopra e sottostanti, della Scaglia Rossa sono risultate un diverso rapporto fra i feldspati nella frazione non carbonatica e la presenza della caolinite nella frazione argillosa; chimicamente sono riscontrabili in tale intervallo differenti

composizioni sia della frazione carbonatica che della frazione non carbonatica.

Sulla base dei dati ottenuti veniva ritenuto assai probabile un apporto vulcanoclastico più o meno marcato in alcuni livelli in prossimità del limite K-T.

L'ipotesi di un evento catastrofico di origine extraterrestre, responsabile delle grandi estinzioni biologiche, viene avanzata da ALVAREZ et al. (1980) sulla base di anomalie geochimiche rilevate per alcuni (elementi siderofili e Ir) dei 28 elementi in tracce determinati su campioni del livello argillitico K-T di alcune sezioni di tipo della Scaglia Rossa umbro-marchigiana.

Alti tenori in Ir al limite K-T vengono riscontrati anche nei « Fish Clay » della Danimarca (GANAPATHY, 1980), in Spagna (SMIT & HERTOGEN, 1980), nel Pacifico centrale (KYTE et al., 1980) e nel Texas (GANAPATHY, 1981).

Anche gli anomali contenuti di altri elementi in tracce, quali Ni, Co, Se, As e metalli nobili, segnalati in alcune delle sezioni citate (SMIT & HERTOGEN, 1980; GANAPATHY, 1980) vengono interpretati, da tali Autori, come dovuti all'impatto di meteoriti oppure (HSU, 1980; KYTE et al., 1980) a collisioni cometali.

Si deve tuttavia osservare che nei lavori citati non vengono mai sufficientemente chiariti alcuni punti che riteniamo fondamentali per la corretta interpretazione dei dati analitici:

- i criteri di campionamento adottati, ossia da quali litotipi siano stati prelevati i campioni e se sia stato preso in considerazione un intervallo stratigrafico sufficientemente ampio per evidenziare reali anomalie geochimiche;
- le procedure analitiche adottate e in particolare i metodi di attacco dei campioni, tenendo presente la facilità di mobilitazione di alcuni elementi dal residuo insolubile durante l'attacco.

Le determinazioni di carattere geochimico risultano inoltre avulse da un approfondito studio mineralogico, petrografico e petrochimico, dal quale trarre, eventualmente, ipotesi alternative sulla provenienza degli elementi considerati e sui possibili fenomeni secondari di arricchimento.

Una prima verifica della distribuzione di metalli indicativi di fallout cosmico (Ni, Co, Se, Te, metalli nobili, ecc.) effettuata da SIGHINOLFI (1981), pur confermando la presenza di una componente cosmogenica, ne evidenzia la sua distribuzione in un ampio intervallo stratigrafico, in contrasto con l'ipotesi di un unico e globale evento catastrofico alla fine del Mesozoico. La presenza di anomalie nei diversi elementi di probabile origine extraterrestre viene infatti rinvenuta non solo in corrispondenza dei livelli K-T delle diverse sezioni, ma anche in altri livelli sopra e sottostanti.

Nel proseguimento delle ricerche sulla Scaglia umbro-marchigiana, si è ritenuto di poter contribuire alle discussioni in atto prendendo in esame la distribuzione degli elementi in tracce nell'intervallo stratigrafico precedentemente accennato e tenendo anche presenti i numerosi problemi legati ai criteri di campionamento, alle metodologie di analisi e all'interpretazione dei dati.

Si è pertanto proceduto a un nuovo campionamento nelle sezioni del Bottaccione e della Contessa (Gubbio), prendendo in considerazione non solo il limite K-T, ma anche livelli argillitici e marnoso-calcarei sopra e sottostanti, distribuiti in un intervallo (di circa 8 m nella sezione del Bottaccione e di circa 3 m in quella della Contessa) sufficientemente ampio per verificare se il livello in questione sia caratterizzato da reali anomalie (fig. 1).

### Considerazioni di carattere mineralogico-petrografico

Sulla base delle precedenti indagini (VANNUCCI S. et al., 1979), la Scaglia Rossa risulta costituita da litotipi caratterizzati da contenuti di residuo insolubile variabili da meno dell'1 % a oltre l'80 %, rappresentati da calcari, calcari marnosi, marne e argilliti, queste ultime nettamente subordinate sia come frequenza che come spessore. La frazione carbonatica è sempre formata da sola calcite e nel residuo insolubile si riscontra la netta prevalenza dei plagioclasti sul feldspato potassico e una bassa « maturità » mineralogica.

La frazione argillosa è costantemente caratterizzata dall'associazione smectite, illite-smectite, illite idrata; i rapporti quantitativi

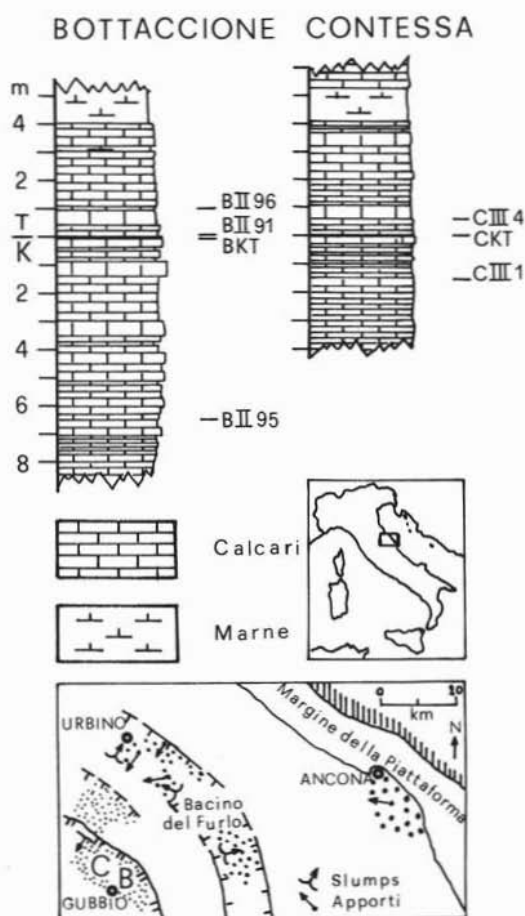


Fig. 1. — Colonne litostратigrafiche schematiche relative alle sezioni del Bottaccione e della Contessa con l'indicazione dei campioni esaminati. La ricostruzione paleogeografica dei bacini di sedimentazione della Scaglia Rossa è tratta da WEZEL (1979).

indicano chiaramente la derivazione dell'illite di neoformazione dalla smectite.

Come già accennato, in un intervallo stratigrafico di circa una quarantina di metri, comprendente il limite cronostratigrafico K-T, sono state evidenziate caratteristiche sostanzialmente diverse: inversione del rapporto K-feldspato/plagioclasti, con prevalenza del primo, presenza di caolinite ordinata che fa la sua comparsa circa 15 m sotto il limite K-T, diviene il costituente più abbondante della frazione argillosa in corrispondenza del limite e quindi diminuisce regolarmente per scomparire circa 25-30 m sopra.

A queste differenze di carattere minera-

logico fanno riscontro particolarità di carattere geochimico: tenori più elevati in Mg e in Mn ed elevatissimi in  $Fe_{tot}$  nella frazione carbonatica, elevate concentrazioni di Mg,  $Fe_{tot}$  e valori del rapporto Fe/Al talora superiori all'unità in quella non carbonatica.

Queste caratteristiche portano a ritenere che tra la fine del Mesozoico e l'inizio del Paleocene il bacino di sedimentazione della Scaglia Rossa sia stato interessato da un nuovo e diverso apporto clastico, che si è aggiunto a quello « normale », e a ipotizzare la presenza di livelli a componente vulcanoclastica in prossimità del limite K-T.

*Il livello argillitico che segna il limite K-T appare dunque solo come l'espressione più evidente di questo nuovo apporto clastico, essendo la sua composizione, mineralogica e geochimica, qualitativamente identica a quella della frazione non carbonatica dei litotipi, sopra e sottostanti, presenti nell'intervallo considerato.*

Lo studio mineralogico e petrografico, tutt'ora in corso, dei residui psammitici non carbonatici dei campioni oggetto del presente lavoro confermano pienamente queste prime conclusioni.

Questi risultano infatti costituiti da granuli di quarzo estremamente spigolosi, a estinzione sia netta che ondulata, di feldspato potassico, di plagioclasti, zircone, glauconite e frammenti di roccia (essenzialmente siltiti e rocce metamorfiche di basso grado). Il bassissimo arrotondamento dei granuli, particolarmente di quelli di quarzo, e la « freschezza » dei feldspati confermano l'immaturità del materiale, già dedotta per via mineralogica.

È pure costante e caratteristica la presenza sia di frammenti magnetici spigolosi (magnetite e/o ematite), sia di particelle sferiche, non magnetiche, vuote internamente, a superfici lucidissime, o talora con una struttura a « nido d'ape », con dimensioni comprese fra 70 e 200  $\mu m$ . La natura vetrosa e i costituenti chimici fondamentali (Si, Al, K, Ca, S, Fe, Cu) (1) fanno ritenere probabile un'origine vulcanica di queste particelle.

È da sottolineare che anche la frazione non carbonatica superiore a 63  $\mu m$  è qualitativamente uguale in tutti i livelli presi in considerazione, mentre sotto il profilo quantitativo si riscontrano notevoli variazioni an-

TABELLA 1  
Elementi maggiori, minori e in tracce  
sul campione totale

	B II 96 (L.P.)	B II 91 (L.P.)	K-T	B II 95 (U.C.)	C III 4 (L.P.)	K-T	C III 1 (U.C.)
SiO <sub>2</sub>	14.12	7.25	49.06	32.03	11.71	22.85	26.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.27	1.35	13.97	15.23	3.55	12.23	20.59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.71	.25	7.29	6.41	.68	6.34	7.47
CaO	40.67	46.97	5.06	19.13	42.82	28.31	20.48
MgO	.57	.32	1.17	1.38	.66	1.29	1.50
Na <sub>2</sub> O	.13	.20	.17	.24	.22	.24	.21
K <sub>2</sub> O	.65	.18	3.23	2.98	.44	2.94	3.36
MnO	.07	.07	.07	.07	.08	.06	.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.18	.26	.20	.36	.54	.22	.28
TiO <sub>2</sub>	1.25	1.00	.96	1.12	.97	.88	1.06
L.O.I.	38.07	42.03	16.11	19.85	37.78	23.07	17.35
Tot.	99.69	99.88	99.29	98.80	99.47	98.43	98.72
CaCO <sub>3</sub>	71.70	83.09	8.36	33.07	75.60	48.98	35.29
CaO	40.15	46.53	4.68	18.52	42.38	27.43	19.76
CO <sub>2</sub>	31.55	36.56	3.68	14.55	33.30	21.55	15.53
Au ppb	25.0	7.8	.4	.3	2.9	10.6	6.1
Ba ppm	207.6	10.0	370.5	439.5	149.7	288.6	10.0
Co	8.2	2.2	32.1	29.0	8.6	25.0	32.1
Cr	20.3	7.3	80.1	87.1	22.1	81.4	80.1
Cs	1.9	.6	8.6	11.4	1.9	5.7	11.6
Ga	.1	.1	58.5	66.0	23.0	63.1	68.8
Hg ppb	1.2	1.0	8.1	95.7	1.3	86.9	95.7
Ir	1.8	1.1	5.9	2.3	1.5	3.6	3.1
Nb ppm	4	8	12	6	6	6	5
Rb	10	10	128	105	24	106	152
Sb	.1	.1	9.7	10.7	.5	6.0	6.4
Sc	5.4	1.9	18.2	14.3	5.4	16.5	17.5
Ta	.3	n.d.	1.1	1.5	.4	.9	.3
Th	2.9	.7	10.0	11.1	2.7	6.4	12.6
U	.6	.1	16.9	17.3	11.4	13.6	18.3
Y	28	28	36	25	40	40	35
Zr	230	180	260	195	220	215	190
La ppm	20.4	8.7	44.5	37.7	20.8	30.2	31.0
Ce	22.8	7.6	55.3	42.8	22.3	38.3	54.1
Nd	13.7	5.1	40.1	35.1	17.5	28.1	26.3
Sm	3.22	1.61	7.60	2.22	3.30	4.42	2.66
Eu	1.01	.27	1.91	1.29	1.14	1.59	1.58
Tb	.82	.39	1.27	1.22	1.05	1.12	1.30
Yb	2.00	.87	2.05	2.32	2.44	1.65	2.38
Lu	.41	.29	.35	.36	.16	.09	.14

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Fe totale; L.P. = Lower Paleocene; U.C. = Upper Cretaceous.

TABELLA 2  
Elementi maggiori, minori e in tracce  
ricalcolati a 100 escludendo  
la frazione carbonatica

	B II 96 (L.P.)	B II 91 (L.P.)	K-T	B II 95 (U.C.)	C III 4 (L.P.)	K-T	C III 1 (U.C.)
SiO <sub>2</sub>	50.45	43.18	53.95	48.73	49.23	46.20	41.56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.68	8.04	15.36	23.17	14.92	24.74	32.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.54	1.49	8.02	9.75	2.86	12.82	11.77
CaO	1.86	2.62	.42	.93	1.85	1.78	1.14
MgO	2.03	1.91	1.29	2.10	2.78	2.61	2.36
H <sub>2</sub> O	.46	1.19	.19	.37	.93	.48	.33
K <sub>2</sub> O	2.32	1.07	3.55	4.53	1.85	5.94	5.30
MnO	.35	.42	.08	.11	.33	.12	.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.64	1.55	.22	.35	2.35	.45	.44
TiO <sub>2</sub>	4.46	5.95	1.05	1.70	4.07	1.78	1.67
L.O.I.	23.29	32.58	15.87	8.06	18.83	3.08	2.87
Au ppb	89.3	46.5	.4	.4	12.1	21.4	9.6
Ba ppm	741.7	59.5	407.4	668.7	629.2	583.6	15.7
Co	29.1	13.1	35.3	44.0	36.1	50.6	50.7
Cr	72.6	43.6	88.1	132.6	93.1	164.6	126.4
Cs	6.8	3.8	9.4	17.3	8.1	11.5	18.3
Ga	.4	.6	64.4	100.4	96.6	127.7	11.3
Hg ppb	4.3	5.9	8.9	145.6	5.4	175.7	150.9
Ir	6.4	6.5	6.5	3.5	6.3	7.3	4.9
Nb ppm	14.3	47.7	13.2	9.1	25.2	12.1	7.9
Rb	35.7	59.5	140.8	159.7	100.9	214.6	239.0
Sb	.4	.6	10.6	16.3	2.2	12.2	10.1
Sc	19.3	11.1	20.0	21.7	22.8	21.2	27.6
Ta	1.1	n.d.	1.2	1.7	1.5	1.7	.5
Th	10.4	4.2	.8	16.9	11.4	12.9	19.9
U	2.3	.6	18.6	26.3	47.9	27.5	28.8
Y	100.0	166.7	39.6	38.1	168.1	80.9	55.2
Zr	821.8	1072.1	286.0	296.7	924.8	435.1	299.1
La ppm	72.9	52.1	48.9	57.3	87.6	61.2	48.8
Ce	81.5	45.2	60.8	65.2	93.7	77.5	85.1
Nd	49.1	30.7	44.2	53.5	73.5	56.8	41.4
Sm	11.51	9.59	8.35	3.37	13.84	8.94	6.19
Eu	3.61	1.61	2.10	1.96	4.78	3.22	2.48
Tb	2.93	2.33	1.40	1.86	4.41	2.27	2.05
Yb	7.14	5.18	2.25	3.53	10.24	3.24	3.74
Lu	1.47	1.73	.39	.55	.67	.18	.22

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Fe totale; L.P. = Lower Paleocene; U.C. = Upper Cretaceous.

che nell'ambito dei singoli livelli e del K-T stesso.

**Distribuzione e significato degli elementi in tracce**

Nei campioni prelevati sono stati determinati, oltre gli elementi maggiori, 25 elementi in tracce, tra i quali l'Ir e le REE (tabella 1).

Le analisi sono state effettuate per colorimetria (Si, P, Ti), spettrofotometria in AAS (Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Na, K), attivazione neutronica strumentale e radiochimica (Au, Ba, Co, Cr, Cs, Ga, Hg, Ir, Rb, Sb,

Sc, Ta, Th, U, REE), colorimetria dopo separazione su resine a scambio ionico (Nb, Y, Zr).

Come si può notare, i risultati ottenuti, relativamente al limite K-T, sono in ottimo accordo con quelli degli Autori precedenti (ALVAREZ et al., 1980; SMIT & TEN KATE, 1981; SIGHINOLFI, 1981). Tuttavia per molti degli elementi determinati, e particolarmente per l'Ir, si riscontrano tenori dello stesso ordine di grandezza anche nei livelli sopra e sottostanti; questi tenori diventano equivalenti e talora superiori a quelli relativi al limite stesso se ricalcolati a 100 escludendo la frazione carbonatica (tabella 2).

Questo calcolo è stato suggerito dalla probabile esistenza di relazioni lineari positive statisticamente significative (che dovranno essere confermate dall'elaborazione di un maggior numero di dati) che legano Ir, Cr, Co con il Fe, nonchè l'intero gruppo dei siderofili con il residuo insolubile, e in particolare con i minerali argillosi.

È in ogni caso evidente l'importanza di effettuare il confronto fra livelli a diverso contenuto di  $\text{CaCO}_3$  solo dopo aver verificato l'esistenza di correlazioni statisticamente significative tra singoli elementi e le diverse frazioni (carbonatica e non carbonatica). Per quegli elementi che risultano correlati con le quantità di residuo insolubile, il confronto è quindi possibile solo dopo aver ricalcolato a 100 i tenori determinati sulla roccia totale, eliminando la frazione carbonatica.

Operando in tal modo, *non risultano in corrispondenza del limite K-T arricchimenti in Ir, Au, Co, Cr e Sb, nè particolari impoverimenti nelle REE.*

Inoltre, tenendo presente che nei campioni studiati il residuo insolubile è costituito essenzialmente da minerali argillosi, tra i quali mediamente il 50% è costituito dalla smectite e dallo strato misto illite-smectite, sarebbe stato improponibile dosare gli elementi in tracce dopo eliminazione della frazione carbonatica mediante attacco acido, così come operato da altri Autori (ALVAREZ et al., 1980). Ciò avrebbe comportato un parziale attacco dei minerali argillosi, con conseguente allontanamento in soluzione di sensibili quantità di molti degli elementi considerati. È del resto nota la facilità con cui i minerali argillosi, particolarmente quelli a forte scambio ionico e i relativi strati misti, cedono i cationi interstrato in seguito ad attacco acido, sia pure debolissimo.

L'analisi del campione totale è pertanto l'unica via analitica corretta. Il confronto tra diversi livelli deve quindi essere effettuato ricalcolando a 100, con esclusione di una delle due frazioni, i valori di quegli elementi che risultano statisticamente correlati col residuo insolubile o con la frazione carbonatica, oppure direttamente per gli elementi apparentemente non correlabili con alcuna delle due frazioni presenti.

Particolare attenzione deve essere prestata

a certi elementi che, pur legati essenzialmente al residuo insolubile, sono contemporaneamente presenti, sia pure in piccole quantità, anche nella frazione carbonatica. In tal caso i valori ricalcolati a 100 eliminando la frazione carbonatica, si rivelano, specie per campioni a basso contenuto di residuo insolubile, notevolmente in eccesso. È il caso, ad esempio, delle REE per le quali nel livello argillitico K-T ALVAREZ et al. (1980) segnalano un arricchimento, mentre SMIT & TEN KATE (1981) riscontrano un impoverimento. Tale discordanza non è esclusivamente imputabile, come sostenuto da questi ultimi Autori, alle diverse metodologie d'analisi adottate, ma dipende evidentemente, almeno in parte, dal procedimento di calcolo impiegato.

Infatti facendo riferimento ai dati di HASKIN et al. (1966) circa il contenuto in REE nelle rocce carbonatiche e negli « shales », i tenori in REE dei campioni B II 96, B II 91, C III 4 (tabella 1) o quelli riportati da SMIT & TEN KATE (1981) per il Cretacico superiore e il Paleocene inferiore sono da attribuire essenzialmente alla preponderante frazione carbonatica presente. I valori ricalcolati a 100 sono pertanto chiaramente privi di significato, come risulta già evidente dai dati di tabella 2.

Al di là dei problemi analitici, è da sottolineare che effettivamente i valori assoluti di alcuni elementi (ad esempio Ir e Au) si rivelano anomali rispetto ai tenori ritenuti normali per la crosta terrestre (CROCKET, 1979; GREENLAND et al., 1974; SHAW et al., 1976).

Tuttavia il fatto che tali valori anomali non siano limitati al solo K-T, ma estesi a tutti i livelli esaminati in un intervallo di alcuni metri a cavallo del limite (corrispondente a un periodo di tempo di almeno 1 milione di anni secondo le stime della velocità di sedimentazione effettuate da ARTHUR, 1976), contrasta nettamente con l'ipotesi di un evento catastrofico, improvviso, di origine extraterrestre.

Inoltre diverse considerazioni indicano la possibilità di un'origine prevalentemente terrestre di tali elementi e sembrano dimostrare l'esistenza di fattori responsabili del loro arricchimento, indipendentemente dall'origine.

Tra queste è da notare, ad esempio, che i metalli nobili non presentano comportamento omogeneo; l'Ir è sempre in quantità notevolmente più elevate di quelle ritenute normali nella crosta terrestre, mentre l'Au registra punte elevate solo in alcuni livelli e in questi casi sembra legato, almeno in parte, alla frazione carbonatica, facendo ipotizzare un arricchimento a opera di materiale biogenico (CROCKET & KUO, 1979).

Il variabile comportamento dei metalli nobili è segnalato anche da SIGHINOLFI (1981), il quale registra valori di Pt eccezionalmente elevati in tutti i livelli esaminati, valori di Pd anomali solo nelle sezioni del Bottaccione e della Contessa, e tenori in Au particolarmente elevati solo in due livelli, non corrispondenti al limite K-T, nella sezione del Bottaccione.

Infine l'ipotesi dell'impatto di un corpo extraterrestre ben difficilmente può spiegare la contemporanea presenza di Ir e degli alti tenori di U e Th rilevati in diversi livelli. È da notare invece che questi ultimi si accorderebbero bene con valori tipici di rocce cristalline, da intermedie ad acide, sia intrusive che effusive, mentre sono chiaramente incompatibili col chimismo delle meteoriti (WEDEPHOL, 1969).

Nei confronti dei sedimenti marini le « anomalie » riguardano prevalentemente l'U che è presente mediamente in quantità circa 4 volte superiori rispetto al valore medio di 3 ppm indicato da VEEH (1967); punte superiori fino ad oltre un ordine di grandezza sono tuttavia presenti nei « black shales » e nei sedimenti d'ambiente asfittico e riducente (BATES & STRAHL, 1958; SWANSON, 1961; MO et al., 1972; DEGENS et al., 1977). Le concentrazioni di Th rientrano nei ranges ritenuti normali: da 1 a 30 ppm con valori attorno a 12 ppm negli shales (BARANOV & KRISTIANOVA, 1960, 1963; GOLDBERG & KOIDE, 1962; EL WAKEEL & RILEY, 1961).

I livelli esaminati risultano quindi caratterizzati da un basso rapporto Th/U che può essere imputabile a una concentrazione preferenziale del U rispetto al Th. L'ipotesi è confortata dalla nota capacità di concentrare U del materiale organico (SWANSON, 1961) e dei materiali argillosi (GOLDSZTAUB & WEY, 1955). Considerando che proprio i minerali argillosi favoriscono anche la concen-

trazione del Fe (CARROL, 1958), e quindi indirettamente degli elementi siderofili, si può spiegare la contemporanea presenza di elevati tenori in elementi siderofili, U e Th.

La sorgente primaria, non necessariamente comune, di tali elementi potrebbe quindi essere ricercata sia in rocce del basamento cristallino che in prodotti vulcanici. Resta comunque il fatto che nessuno dei dati, di carattere sia mineralogico-petrografico che geochimico, fornisce indizi su una derivazione degli elementi in questione da materiale extraterrestre.

È da segnalare invece che l'ipotesi di una provenienza degli elementi siderofili presenti nel livello K-T da lave basaltiche di origine sottocrosta è già stata avanzata da MC LEAN (1981). I tenori di U e Th osservati non sono incompatibili con tale ipotesi. Sono infatti noti valori di U di circa 1 ppm in basalti freschi e valori fino a 8 ppm negli stessi basalti alterati (FISHER, 1978). Inoltre, locali arricchimenti, talora di notevole entità, di U di origine vulcanica sono stati attribuiti da numerosi Autori a processi d'alterazione (AUMENTO, 1971; BOSTROM & FISHER, 1971; MAC DOUGALL, 1977).

Per quanto concerne il Th sono noti tenori da 2 ppm nei plateaux basaltici a 4 ppm in alcali-olivini-basalti (HEIER & CARTER, 1964; HEIER & ROGERS, 1963).

Date le ipotesi sul ruolo giocato dai minerali argillosi e dalla sostanza organica nei processi di arricchimento degli elementi in tracce, si è voluto cercare un'eventuale conferma in questo senso prendendo in considerazione alcuni campioni del « livello Bonarelli », di età turoniana, presente al tetto della Scaglia Bianca circa 270 e 210 m sotto il limite K-T rispettivamente nelle sezioni del Furlo e di Burano.

Tale livello risulta infatti, sulla base di un recente studio (VANNUCCI S. et al., 1981), un tipico « black shale », ricco in sostanze bituminose e con una frazione argillosa, costituita per oltre il 90 % da smectite e illite-smectite, derivata dall'alterazione di prodotti vulcanici di tipo cineritico.

Si sono pertanto dosati gli elementi minori e in tracce su cinque campioni prelevati nelle sezioni del Furlo e di Burano, opportunamente scelti, fra quelli a suo tempo studiati,

in base alla composizione mineralogica e chimica.

È da precisare che il campione FU 4 non proviene dal « Bonarelli » vero e proprio, ma da uno di quei livelli (sottostanti nella serie stratigrafica il livello in questione) denominati « pre-Bonarelli » in quanto caratterizzati da una frazione non carbonatica del tutto simile sotto il profilo sia mineralogico che chimico.

I dati di tabella 3 evidenziano, in generale, « anomale » concentrazioni di numerosi elementi tra i quali Au, Co, Cr, Th e U, del tutto paragonabili a quelle riscontrate nei campioni relativi all'intorno del limite K-T. Per quanto concerne l'Ir, si rilevano concentrazioni fino a circa il doppio di quelle presenti al limite K-T, e ciò costituisce un ulteriore significativo dato in contrasto con l'ipotizzata relazione fra tenori anomali di quest'elemento ed evento catastrofico di origine extraterrestre.

Di notevole interesse appare il campione FU 4 per il quale, se si ricalcolano a 100 i tenori di quegli elementi che dovrebbero essere strettamente legati al residuo non carbonatico, si registrano anomalie geochimiche ancor più macroscopiche. Si ottengono, ad esempio, tenori di Ir pari a circa 48 ppb, tenori non facilmente spiegabili, allo stato attuale delle ricerche, pur tenendo conto dei sottili « interstrati » bituminosi presenti in questo livello calcareo-marnoso.

I dati ricavati sembrano comunque confermare non solo l'ipotesi sugli arricchimenti ad opera dei minerali argillosi e/o della sostanza organica, ma anche una possibile derivazione di molti degli elementi considerati da prodotti vulcanici.

### Considerazioni conclusive

I dati e le osservazioni esposti in precedenza evidenziano la presenza nella Scaglia Rossa di un intervallo stratigrafico, comprendente il limite K-T, con caratteristiche geochimiche assai complesse. Tra queste, i tenori di Ir non appaiono l'« anomalia » più vistosa in quanto altri elementi (ad esempio Au, Hg, U) registrano talora concentrazioni elevatissime, con variazioni pari a circa due ordini di grandezza.

Anche se i dati mineralogico-petrografici e geochimici non sono ancora sufficienti per definire la natura del livello argillitico K-T,

TABELLA 3

*Elementi maggiori, minori e in tracce in alcuni campioni del « livello Bonarelli » delle sezioni del Furlo e di Burano*

	FU 4	FU 11	BU 5a	BU 9	BU 14
SiO <sub>2</sub>	6.68	75.82	61.51	75.09	71.93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.48	9.55	10.95	8.23	11.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.87	2.23	2.37	1.99	2.17
CaO	49.62	.36	7.24	.91	.66
MgO	.26	1.71	1.34	2.70	1.94
Na <sub>2</sub> O	.39	.30	.45	.21	.33
K <sub>2</sub> O	.34	2.41	1.43	1.19	2.10
MnO	.04	.01	.01	.01	.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.15	.18	4.89	.14	.23
TiO <sub>2</sub>	.11	.31	.18	.18	.20
L.O.I.	38.91	5.70	7.28	6.20	7.02
Tot.	99.92	99.78	99.98	99.61	99.75
CaCO <sub>3</sub>	83.70			1.30	
CaO	46.84			.73	
CO <sub>2</sub>	36.86			.57	
Au ppb	.7	9.4	45.2	1.0	1.0
Ba ppm	10.0	549.5	886.6	10.0	429.5
Co	15.0	6.0	11.5	11.6	13.0
Cr	29.1	45.1	45.2	60.2	41.1
Cs	.7	1.8	6.7	11.3	10.3
Ga	.1	48.0	.1	42.6	28.7
Hg ppb	21.0	36.4	-	45.5	50.3
Ir	7.9	8.3	9.7	9.5	11.4
Nb ppm	4	3	3	4	5
Rb	10	129	77	147	113
Sb	8.9	-	-	-	-
Sc	2.2	16.7	10.9	19.1	15.1
Ta	-	1.2	.4	.8	1.8
Th	1.0	9.9	6.3	6.7	7.4
U	18.8	.4	-	15.7	11.7
Zr	195	210	165	180	165
La	7.8	19.3	56.9	19.6	17.8
Ce	12.8	33.8	81.8	33.9	38.1
Nd	6.4	15.4	50.0	17.1	12.2
Sm	1.64	1.60	15.38	2.10	2.72
Eu	.31	.86	2.46	.76	1.26
Tb	.10	.62	2.24	.01	.01
Yb	.71	3.42	6.05	3.03	2.75
Lu	.21	.31	.41	.39	.41

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Fe totale.

e quindi il suo significato, si può tuttavia affermare che l'intervallo stratigrafico sopra citato presenta una composizione mineralogico-petrografica della frazione non carbonatica diversa da quella tipica della Scaglia Rossa a causa di un differente apporto clastico, al quale sono indubbiamente legati parte degli elementi considerati.

L'insieme dei risultati ottenuti nel presente studio consente inoltre una serie di considerazioni.

• *Le anomalie in Ir e in molti altri elementi, essendo riscontrabili in vari livelli sopra e sottostanti il limite K-T, non possono essere messe in relazione con un singolo*



evento catastrofico di origine extraterrestre, nè, d'altra parte, è emerso alcun indizio di carattere mineralogico o petrografico sulla presenza di materiale « cosmogenico » nei livelli studiati.

• Il fatto che tali anomalie siano presenti anche sotto il limite K-T esclude la possibilità di un rimaneggiamento e successiva risedimentazione dell'eventuale materiale cosmogenico del quale il livello argillitico K-T sarebbe la giacitura primaria.

• Pur non escludendo la possibilità che la « fonte » primaria dell'Ir e degli altri elementi siderofili sia da ricercarsi in materiale cosmogenico, peraltro normalmente presente anche nei sedimenti marini attuali (BARKER & ANDERS, 1968), sembra tuttavia più plausibile un'origine vulcanica sia di questi che di altri elementi, che avrebbero successivamente subito importanti processi secondari di arricchimento a opera di vari fattori (ad es. minerali argillosi di neoformazione). Infatti alcune caratteristiche, comuni a tutti i livelli presi in esame (associazione smectite, illite-smectite, illite idrata, composizione delle frazioni non carbonatiche superiori a 63  $\mu\text{m}$ , in particolare le sferule « lucide » e la probabile presenza di vetro vulcanico), sembrano indicare la presenza di un sensibile apporto vulcanoclastico. Del resto una provenienza da materiali basaltici di origine

sottocrostante degli elementi siderofili presenti nel livello K-T è già stata ipotizzata da Mc LEAN (1981).

• L'ipotesi è avvalorata dall'esistenza di analoghe, e talora superiori, concentrazioni in Ir e in diversi altri elementi nel « livello Bonarelli », di età turoniana, per il quale è accertata l'origine essenzialmente vulcanoclastica (VANNUCCI S. et al., 1981).

Le indagini petrografiche e geochemiche sulle nuove serie di campioni prelevate nelle sezioni del Bottaccione, del Furlo e di Burano ed estese a un più ampio intervallo stratigrafico a cavallo del limite K-T, dovrebbero consentire di accertare la natura del materiale clastico non carbonatico e quindi la probabile origine degli elementi, siderofili e non, presenti in concentrazioni « anomale ».

Tramite l'elaborazione statistica di un numero più elevato di dati sarà infine possibile individuare le correlazioni esistenti fra tali elementi e le varie frazioni (carbonatica e non carbonatica); in particolare le eventuali correlazioni con i minerali argillosi potranno meglio evidenziare la loro importanza nei processi di arricchimento.

(<sup>1</sup>) Ringraziamo vivamente il Sig. MAURIZIO ULIVI, della Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali dell'Università di Firenze, e il Sig. FRANCO MARTEGANI della Philips per le microanalisi effettuate al S.E.M..

## BIBLIOGRAFIA

- ALVAREZ W., ARTHUR M.A., FISCHER A.G., LOWRIE W., NAPOLEONE G., PREMOLI SILVA I., ROGGENTHEN W.M. (1977) - Upper Cretaceous-Paleocene magnetic stratigraphy at Gubbio, Italy. V. Type section for the Late Cretaceous-Paleocene geomagnetic reversal time scale. Geol. Soc. Amer. Bull., 88, 383-389.
- ALVAREZ L.W., ALVAREZ W., ASARO F., MICHEL H.V. (1980) - Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. Science, 208, 1095-1108.
- ARTHUR M.A. (1976) - Sedimentology of Gubbio sequence and its bearing on paleomagnetism. Mem. Soc. Geol. It., 15, 9-20.
- ARTHUR M.A., FISCHER A.G. (1977) - Upper Cretaceous-Paleocene magnetic stratigraphy at Gubbio, Italy. I. Lithostratigraphy and sedimentology. Geol. Soc. Amer. Bull., 88, 367-371.
- AUMENTO F. (1971) - Uranium content of mid-oceanic basalts. Earth Planet. Sci. Lett., 11, 90-94.
- BARANOV V.I., KHRISTIANOVA L.A. (1960) - New data on radioactivity of the Indian Ocean. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Geol. Geograf. Nauk, 392.
- BARANOV V.I., KHRISTIANOVA L.A. (1963) - Radioactivity of ocean sediments. Akad. Nauk SSSR, Khim. Zemnoi Kory, Tr. Geokhim. Konf., 1, 401.
- BARKER J.L., ANDERS E. (1968) - Accretion rate of cosmic matter from iridium and osmium contents of deep-sea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 627-645.
- BATES T.F., STRAHL E.O. (1958) - Mineralogy and chemistry of uranium-bearing black shales. Proc. of Second Int. United Nations Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Ginevra, 2, 407.
- BOSTROM K., FISHER D.E. (1971) - Volcanogenic uranium, vanadium and iron in Indian Ocean sediments. Earth Planet. Sci. Lett., 11, 95.
- CARROL D. (1958) - Role of clay minerals in the transportation of iron. Geochim. Cosmochim. Acta, 14, 1-27.
- CROCKET J.H. (1979) - Platinum-group elements in mafic and ultramafic rocks: a survey. Canadian Mineralogist, 17, 391-402.
- CROCKET J.H., KUO H.Y. (1979) - Sources for gold, palladium and iridium in deep-sea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 831-842.

- DEGENS E.T., KHOO F., MICHAELIS W. (1977) - Uranium anomaly in Black Sea sediments. *Nature*, 269, 566-569.
- EL WAKEEL S.K., RILEY J.P. (1961) - Chemical and mineralogical studies of deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 25, 110.
- FISHER D.E. (1979) - Uranium abundance of the oceanic crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 709-716.
- GANAPATHY R. (1980) - A major meteorite impact on the Earth 65 million years ago: evidence from Cretaceous-Tertiary boundary clay. *Science*, 209, 921-923.
- GANAPATHY R., GARTNER S., MING-JUNG JIANG (1981) - Iridium anomaly at the Cretaceous-Tertiary boundary in Texas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 54, 393-396.
- GOLDBERG E.D., KOIDE M. (1962) - Geochronological studies of deep sea sediments by the ionium/thorium method. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 417.
- GOLDSZTAUB S., WEY R. (1955) - Absorption des ions uranyles par les argiles. *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.*, 78, 242.
- GREENLAND L.P., GOTTFRIED D., TILLING R.I. (1974) - Iridium in some calcic and calc-alkalic batholithic rocks of the western United States. *Chem. Geol.*, 14, 117-122.
- HASKIN L., FREY F.A., SCHMITT R.A., SMITH R.H. (1966) - Meteoritic, solar, and terrestrial Rare-Earth distributions. In: AHRENS L.H., PRESS F., RUNCORN S.K., UREY H.C. (Editors), *Physics and Chemistry of the Earth*. Pergamon Press.
- HEIER K.S., CARTER J.L. (1964) - Uranium, thorium and potassium contents in basic rocks and their bearing on the nature of the upper mantle. In: ADAMS J.A.S. and LOWDER W.M. (Editors), *The natural radiation environment*, p. 75, Chicago, Chicago University Press.
- HEIER K.S., ROGERS J.J.W. (1963) - Radiometric determination of thorium, uranium and potassium in basalts and in two magmatic differentiation series. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 137.
- HSU K.J. (1980) - Terrestrial catastrophe caused by cometary impact at the end of Cretaceous. *Nature*, 285, 201-203.
- KYTE F.T., ZHIMING ZHOU, WASSON J.T. (1980) - Siderophile-enriched sediments from the Cretaceous-tertiary boundary. *Nature*, 288, 651-656.
- LOWRIE W., ALVAREZ W. (1975) - Paleomagnetic evidence for rotation of the Italian Peninsula. *J. Geophys. Res.*, 80, 1579-1592.
- LOWRIE W., ALVAREZ W. (1977 a) - Upper Cretaceous-Paleocene magnetic stratigraphy at Gubbio, Italy. III. Upper Cretaceous magnetic stratigraphy. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 88, 347-377.
- LOWRIE W., ALVAREZ W. (1977 b) - Paleomagnetic studies of the Scaglia Rossa limestone in Umbria. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 15, 41-50.
- LOWRIE W., ALVAREZ W. (1977 c) - Late Cretaceous geomagnetic polarity sequence: detailed rock and paleomagnetic studies of the Scaglia Rossa limestone at Gubbio, Italy. *Geophys. J.R. Astr. Soc.*, 51, 561-581.
- LUTERBACHER H.P., PREMOLI SILVA I. (1962) - Note préliminaire sur une révision du profil de Gubbio, Italie. *Riv. Ital. Paleont.*, 68, 253-288.
- LUTERBACHER H.P., PREMOLI SILVA I. (1964) - Biostratigrafia del limite Cretaceo-Terziario nell'Appennino Centrale. *Riv. Ital. Paleont.*, 70, 67-128.
- MAC DOUGALL J.D. (1977) - Uranium in marine basalts: concentration, distribution and implications. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 35, 67-70.
- MC LEAN D.M. (1981) - Terminal Cretaceous extinctions and volcanism: a link. *Amer. Assoc. Advanc. Science*, 147th National Meeting, 3-8 January 1981, Toronto, Ontario, Canada (Arthur Herschman Editor).
- MO T., SHUTTLE A.D., SACKETT W. (1972) - Uranium concentrations in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 35-51.
- SHAW D.M., DOSTAL J., KEAYS R.R. (1976) - Additional estimates of continental surface Precambrian shield composition in Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 73-83.
- SIGHINOLFI G.P. (1981) - The problem of the Cretaceous-Tertiary boundary event. Preliminary geochemical investigation on the Scaglia Rossa Formation (Central Italy). *Per. Mineral.*, 50, 91-111.
- SMIT J., HERTOGEN J. (1980) - An extraterrestrial event at the Cretaceous-tertiary boundary. *Nature*, 285, 198-200.
- SMIT J., TEN KATE W.G.H.Z. (1981) - Trace element pattern at the Cretaceous-Tertiary boundary. Consequences of a large impact. In: SMIT J., A catastrophic event at the Cretaceous-Tertiary boundary, Ph. D. Thesis, Amsterdam, pp. 69-99.
- SWANSON V.E. (1961) - Geology and geochemistry of uranium in marine black shales, a review. *U.S. Geol. Surv. Profess. Papers* 356-C, 67.
- VEEH H.H. (1967) - Deposition of uranium from the ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 3, 145-150.
- VAN DEN BERG J., KLOOTWIJK C.T., WONDERS T. (1975) - Implications for the rotational movement of Italy from current paleomagnetic research in the Umbrian sequence, Northern Apennines. In: «Progress in Geodynamics», Konink. Nederl. Akad. Van Wetenschappen, 165-175.
- VAN DEN BERG J., KLOOTWIJK C.T., WONDERS A.A.H. (1978) - Late Mesozoic and Cenozoic movements of the Italian Peninsula: further paleomagnetic data from the Umbrian sequence. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 89, 133-150.
- VANNUCCI S., VANNUCCI R., FRANCHI R., MAZZUCOTELLI A. (1981) - Presenza di livelli vulcanoclastici al tetto della Scaglia Bianca umbromarchigiana. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, 37, 1, 105-131.
- VANNUCCI S., VANNUCCI R., MAZZUCOTELLI A., FRANCHI R. (1979) - Risultati preliminari dello studio petrografico e geochimico della Scaglia Bianca e della Scaglia Rossa della sezione del Bottaccione (Gubbio). *Ateneo Parmense, Acta Nat.*, 15, 261-266.
- WEDEPHOL K.H. (1969) - *Handbook of Geochemistry*. Springer, Berlin.
- WEZEL F.C. (1979) - Tre Scaglia Rossa Formation of Central Italy: results and problems emerging from a regional study. *Ateneo Parmense, Acta Nat.*, 15, 243-259.