

GEOCHIMICA DI ALCUNI ELEMENTI IN TRACCE NELLE ARGILLE DEI BACINI DI TARANTO E DI GROTTAGLIE-MONTEMESOLA

MARIA TERESA MEZZINA, MARCO MORESI e GAETANO NUOVO

Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bari

RIASSUNTO. — Lo studio della distribuzione di La, Ba, Zr, Sr, Rb, Zn e Ni in trentuno campioni di argille infrapleistoceniche appartenenti ai bacini di Taranto e di Grottaglie-Montemesola ha evidenziato che solo lo Sr è abbondantemente concentrato nelle fasi carbonatiche; nelle restanti, Zr risulta prevalentemente legato a zircone detritale, Ba e Sr a componenti feldspatici, La e Rb, invece, a minerali argillosi così come Zn e Ni che, per altro, sono concentrati anche in fasi moderatamente solubili in HCl quali, ad esempio, ossidi, idrossidi e solfuri di ferro.

Inoltre, le variazioni del contenuto di Sr legato alle fasi carbonatiche sono indicative dei cambiamenti nei rapporti di abbondanza fra carbonati di origine diversa (organogena, clastica o chimica) e quindi anche di quelli degli ambienti di sedimentazione specie riguardo ai caratteri morfologici dei due bacini ed alla loro posizione geografica rispetto alla costa carbonatica murgiana. La distribuzione di Zr (sensibilmente arricchito nelle frazioni pelitiche rispetto alle psammitiche, ma correlato positivamente con i minerali più rappresentati in queste ultime) evidenzia sia l'elevato grado di alterazione meccanica dei sedimenti analizzati, sia il particolare carattere sedimentario dello zircone. Infine, le diversità di comportamento di Ba e Ni (e forse anche quelle di La e Rb) riscontrate passando dal bacino di Taranto a quello di Grottaglie-Montemesola, suggeriscono che il secondo sia stato maggiormente interessato, rispetto al primo, da apporti di materiali probabilmente riferibili a prodotti vulcanici del Monte Vulture.

ABSTRACT. — Research of La, Ba, Zr, Sr, Rb, Zn and Ni distribution, in thirty-one samples of infrapleistocenic clays from Taranto and Grottaglie-Montemesola basins, has shown that Sr is largely concentrated in carbonates, Zr in detrital zircon, Ba and again Sr in feldspathic components, while La and Rb in clay minerals, as well as Zn and Ni which, moreover, are also concentrated in moderately HCl soluble phases such as iron oxides, hydroxides and sulphides.

Furthermore, the Sr contents are related to genesis of the carbonates (clastic deposition, chemical precipitation or organic activity), and, consequently, to different environmental of two sedimentary basins, particularly concerning their morphological

features and their geographical position as to the carbonate coast of «Murge». Zr distribution (which is considerably enriched in pelitic fractions as opposed to psammitic ones, but which is correlated with minerals more represented in the sand) points out both the high degree of mechanical alteration of the analyzed sediments and the sedimentological character of zircon. Finally the different behaviours of Ba and Ni (and, perhaps, of La and Rb) suggest that the Grottaglie-Montemesola basin has been more involved, than the Taranto basin, in the contribution of volcanic products of Monte Vulture.

Introduzione

Con la presente indagine proseguono le ricerche condotte presso l'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bari, nel campo della geochimica dei sedimenti, volte allo studio della distribuzione e del comportamento di elementi in tracce, nell'intento di ottenere una più precisa caratterizzazione geochimica dei sedimenti, di ricavare indicazioni sempre più specifiche sul ciclo geochimico di elementi in fase di alterazione delle rocce e di formazione dei depositi sedimentari, e, in ultima analisi, di individuare, fra i diversi elementi in tracce, quali possano essere più favorevolmente utilizzati come indicatori di condizioni paleoambientali.

L'indagine condotta prende in esame la distribuzione di La, Ba, Zr, Sr, Rb, Zn e Ni in argille infrapleistoceniche, affioranti nei dintorni di Taranto e di Grottaglie, appartenenti a depositi formati in bacini marginali della Fossa bradanica, nelle immediate vicinanze della piattaforma carbonatica murgiana (fig. 1). I depositi argillosi considerati sono già stati oggetto di studio da parte di CIARANFI et al. (1971) dal punto di vista geologico, geochimico e paleontologico e di



Fig. 1. — Carta geologica schematica dell'area in esame e ubicazione dei campioni.

DE MARCO et al. (1981) dal punto di vista granulometrico, mineralogico e chimico. Secondo CIARANFI et al. (1971) tali depositi si sono formati in due distinti bacini sedimentari, quello di Taranto e quello di Grottaglie-Montemesola, che avevano profondità decrescenti verso NE ed erano separati, almeno all'inizio della sedimentazione delle argille infrapleistoceniche, da dorsali, in gran parte sommerse⁽¹⁾, che impedivano una libera circolazione delle acque in profondità. Secondo gli stessi Autori quello di Grottaglie-Montemesola sarebbe un bacino a conformazione piuttosto chiusa con acque non eccessivamente basse e pertanto caratterizzato da un ambiente riducente ed anaerobico mentre quello di Taranto sarebbe invece un bacino di mare aperto caratterizzato da movimenti sia verticali che orizzontali di masse d'acqua che, al contrario, avrebbero impedito la realizzazione sul fondo di ambienti anaerobici e riducenti.

Secondo DE MARCO et al. (1981) i depositi di entrambi i bacini sedimentari sono rappresentati, dal punto di vista granulometrico, da argille siltose passanti a silt argil-

losi e, talora, a termini con granulometria ancora più grossa e, dal punto di vista mineralogico, da marne passanti a silt carbonatici ed a sabbie carbonatiche. Secondo gli stessi Autori i depositi del bacino di Grottaglie-Montemesola si sarebbero formati in momenti sedimentari appena successivi a quelli dei depositi del bacino di Taranto, sarebbero stati più fortemente influenzati dagli apporti carbonatici murgiani, e sarebbero, rispetto agli altri, di mare meno profondo e localmente caratterizzato da spessori di acqua relativamente molto sottili.

TABELLA 1

Confronto fra le concentrazioni dedotte dalla letteratura (FLANAGAN, 1973; CRISCI et al., 1980) e quelle, fra parentesi, calcolate con le rette di taratura adottate

	La	Ba	Sr	Br	Rb	Zn	Ni
G2	96 (94)	1870 (1840)	300 (305)	479 (471)	168 (160)	85 (94)	5,1 (8)
0.33 G2+0.67 W1 ..	38 (35)	724 (683)	169 (153)	285 (240)	69,5 (55)	86 (73)	53 (50)
W1	9,8 (10)	160 (150)	105 (103)	190 (185)	21 (19)	86 (65)	76 (59)
FOO1	0,15 (n.d.)	1,2 (n.d.)	7 (8)	0,41 (n.d.)	0,063 (n.d.)	36 (48)	2339 (2329)
DZS1	0,04 (n.d.)	2,4 (n.d.)	3 (3)	0,35 (n.d.)	0,053 (n.d.)	45 (54)	2269 (2280)
0.33 FOO1+0.67 W1	6,6 (8)	108 (118)	73 (75)	127 (134)	14 (15)	69,5 (63)	823 (823)
C Car 100	39 (36)	789 (833)	210 (193)	304 (299)	90 (96)	95 (101)	5 (7)
C Car 74	33 (34)	742 (746)	—	240 (274)	80 (89)	65 (75)	2 (5)
C Car 75	31 (32)	806 (811)	149 (166)	226 (258)	101 (94)	— (80)	3 (2)
C Car 84	25 (24)	641 (626)	138 (150)	233 (241)	103 (95)	59 (60)	3 (4)
C Car 88	34 (37)	816 (860)	—	280 (269)	126 (132)	95 (86)	2 (3)
C Car 95	31 (34)	706 (719)	155 (149)	229 (239)	96 (96)	75 (78)	5 (6)

I dosaggi degli elementi in tracce sono stati eseguiti su trentuno campioni, già esaminati da DE MARCO et al. (1981), di cui diciotto appartenenti al bacino di Taranto (AT1, AT2, AT3, AT4, AT5, AT7, AT8, AT11, AT12, AT57, AT56, AT55, AT54, AT53, AT52, AT51, AT50, AT49), tredici a quello di Grottaglie-Montemesola (AT67, AT74, AT73, AT72, AT71, AT70, AT66, AT60, AT61, AT63, AT62, AT64, AT65) (fig. 1). Relativamente a tali campioni DE MARCO et al. (1981) riportano una composizione mineralogica media data essenzialmente da carbonati (32%), quarzo (16%),

⁽¹⁾ La direzione e la posizione di queste dorsali è oggi intuibile dall'andamento degli affioramenti del basamento calcareo murgiano che evidenzia un allungamento preferenziale NW-SE dei bacini considerati (fig. 1).

TABELLA 2

ppm di elementi in tracce nei campioni originali ed in quelli decarbonatati; sono riportate anche le percentuali di carbonati totali

	CAMPIONI ORIGINALI								CAMPIONI DECARBONATATI							
	Carb. %	La	Ba	Zr	Sr	Rb	Zn	Ni	La	Ba	Zr	Sr	Rb	Zn	Ni	
AT 1	25.46	67	252	124	286	111	85	163	101	340	164	108	140	109	181	
AT 2	23.39	70	273	127	265	109	82	120	100	344	162	111	142	103	138	
AT 3	25.62	67	269	120	326	117	90	122	100	351	164	114	147	106	139	
AT 4	37.79	69	233	115	412	87	67	131	91	354	176	118	132	100	186	
AT 5	29.12	66	226	122	399	84	73	92	88	400	165	119	107	107	124	
AT 7	35.95	65	219	111	405	91	71	81	93	358	183	119	147	88	105	
AT 8	32.08	69	248	111	335	109	82	86	117	362	165	108	150	99	103	
AT11	43.47	49	187	109	423	66	63	47	95	341	159	123	124	105	80	
AT12	36.62	33	227	186	368	71	59	27	54	332	268	174	108	74	32	
AT57	31.22	63	226	127	270	105	78	51	98	340	181	132	145	96	74	
AT56	33.18	66	249	117	279	102	77	59	112	353	182	121	146	102	89	
AT55	29.88	70	252	127	262	114	78	52	113	351	192	126	155	97	63	
AT54	24.11	75	240	118	280	109	79	76	100	322	156	107	141	108	96	
AT53	27.47	49	232	118	299	90	61	55	74	350	172	123	125	89	72	
AT52	31.18	55	269	135	263	94	72	71	84	357	200	123	136	94	85	
AT51	30.53	50	266	122	276	81	63	68	86	385	175	116	131	93	99	
AT50	27.40	67	252	128	288	105	78	62	96	333	178	113	144	91	82	
AT49	29.03	64	266	136	306	96	80	72	80	376	195	120	138	97	85	
\bar{x}	30.75	62	244	125	319	97	74	80	93	353	182	121	137	98	102	
s	5.21	11	22	17	57	15	9	34	15	19	25	15	13	9	39	
AT67	34.29	57	247	121	283	85	65	67	89	358	190	116	135	99	98	
AT74	32.55	66	212	102	280	104	85	87	108	291	161	105	151	105	115	
AT73	31.40	68	215	109	240	105	79	99	104	285	160	106	149	99	123	
AT72	31.02	62	226	118	363	98	73	71	85	336	183	111	144	98	81	
AT71	31.03	69	210	106	431	102	84	107	102	350	165	130	141	105	131	
AT70	29.39	59	244	127	296	96	77	43	80	339	177	124	128	94	56	
AT66	53.79	32	173	107	353	51	34	30	57	358	215	134	118	67	50	
AT60	50.28	39	212	104	265	62	58	32	63	364	191	127	124	95	48	
AT61	37.17	40	212	128	266	79	52	34	55	343	198	127	131	74	51	
AT63	30.72	66	253	137	298	85	62	63	82	348	177	124	130	83	84	
AT62	29.56	56	243	127	309	97	69	66	77	344	171	122	129	86	94	
AT64	26.79	66	268	118	231	105	77	85	96	349	158	115	139	100	100	
AT65	28.03	64	257	118	250	104	78	95	105	360	168	111	136	97	119	
\bar{x}	34.31	57	229	117	297	90	69	68	85	340	178	119	135	93	89	
s	8.32	12	26	11	56	17	14	26	18	25	17	9	10	12	30	
$\bar{x}_{tot.}$	32.24	60	237	122	309	94	72	75	90	348	180	120	136	96	96	
Stot.	6.80	11	25	15	58	16	12	31	17	22	22	17	12	10	36	

Bacino di Taranto: campioni AT1, AT2, AT3, AT4, AT5, AT7, AT8, AT11, AT12, AT57, AT56, AT55, AT54, AT53, AT52, AT51, AT50, AT49. Bacino di Grottaglie-Montemesola: campioni AT67, AT74, AT73, AT72, AT71, AT70, AT66, AT60, AT61, AT63, AT62, AT64, AT65.

feldspati (6 %), illite (23 %), montmorillonite (12 %), clorite (8 %), caolinite (3 %); notano che quarzo e feldspati, questi ultimi sostanzialmente rappresentati da plagioclasti di tipo oligoclasico, hanno dimensioni tendenzialmente psammitiche e sono correlati positivamente fra loro e negativamente rispetto a ciascuno dei minerali argillosi; evidenziano che il termine illitico è comprensivo anche di fasi muscovitiche e idromuscovitiche le quali raggiungono spesso dimensioni psammitiche; e riscontrano infine, nelle frazioni sabbiose, la presenza, a livello di

tracce, di minerali tipici di paragenesi vulcaniche (anfiboli, pirosseni, magnetite, ilmenite, granati) associati, solo però nel campione AT12, a materiale cineritico e ad abbondante biotite.

Metodologia analitica

Le determinazioni di La, Ba, Zr, Sr, Rb, Zn e Ni sono state eseguite per fluorescenza da raggi X sui materiali in polvere, preventivamente miscelati con un legante inerte (cera) e sottoposti a pressione. Utilizzando standards internazionali USGS e campioni

TABELLA 3
ppm di elementi in tracce nelle frazioni pelitiche e psammitiche
separate da alcuni campioni

	LANTANIO		BARIO		ZIRCONIO		STRONZIO		RUBIDIO		ZINCO		NICHEL	
	pelit.	psamm.	pelit.	psamm.	pelit.	psamm.	pelit.	psamm.	pelit.	psamm.	pelit.	psamm.	pelit.	psamm.
AT 2	99	47	344	488	160	113	115	131	139	86	108	74	139	58
AT 4	101	21	366	823	173	111	117	165	140	109	94	58	175	40
AT12	63	34	318	504	281	119	164	190	94	157	69	84	37	29
AT57	98	17	341	415	190	159	132	186	151	126	99	38	78	22
AT53	85	21	357	417	163	105	119	143	143	128	96	80	86	23
AT52	90	35	346	483	198	31	122	139	134	137	100	64	95	38
AT49	85	43	357	683	193	93	118	141	143	123	98	72	77	27
\bar{x}	89	31	347	545	194	104	127	156	135	124	95	67	98	34
s	13	12	16	152	41	38	17	24	19	22	12	16	45	13
AT70	96	2	351	409	190	97	119	143	133	128	96	54	54	12
AT66	84	7	324	340	276	n.d.	127	142	104	120	79	36	62	13
AT60	95	3	324	381	219	85	127	136	132	125	113	65	71	20
AT63	98	12	352	433	189	81	118	160	131	114	89	50	90	29
\bar{x}	93	6	338	391	219	88	123	145	125	122	94	51	69	19
s	6	5	16	40	41	8	5	10	14	6	14	12	15	8
$\bar{X}_{tot.}$	90	22	344	489	203	99	125	152	131	123	95	61	88	28
Stot.	11	16	16	143	41	33	14	20	17	18	12	16	39	13

Bacino di Taranto: campioni AT2, AT4, AT12, AT57, AT53, AT52, AT49. Bacino di Grottaglie-Montemesola: campioni AT70, AT66, AT60, AT63.

già analizzati presso l'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa è stata calcolata, per ciascuno degli elementi considerati, l'equazione della retta di taratura (retta dei minimi quadrati): $C_n = I_m \cdot a + b$, dove C_n è la concentrazione nota dell'elemento dedotta dalla letteratura (FLANAGAN, 1973; CRISCI et al., 1980), I_m l'intensità misurata (numero di impulsi in un tempo prefissato) della riga caratteristica prescelta, a e b rispettivamente la pendenza e l'intercetta della retta. Calcolando le concentrazioni C_e sulla base delle rette di taratura ottenute si ricavano valori perfettamente confrontabili con quelli delle concentrazioni note (tab. 1); gli scarti percentuali $(C_e - C_n) \cdot 100/C_n$ risultano in media di $\pm 7,0\%$ per La, $\pm 4,1\%$ per Ba, $\pm 6,2\%$ per Zr, $\pm 6,7\%$ per Sr, $\pm 7,5\%$ per Rb, $\pm 13,7\%$ per Zn, $\pm 5,8\%$ per Ni⁽²⁾ e possono essere assunti come misura degli errori analitici connessi al metodo impiegato. Naturalmente errori dello stesso ordine di grandezza si possono commettere nelle determinazioni di elementi in tracce

nelle argille in esame la cui composizione chimica globale non è sostanzialmente diversa da quella degli standards utilizzati.

I tenori degli elementi in tracce sono stati dosati sui campioni originali e su quelli dopo trattamento a freddo con HCl al 2%, per evidenziare eventuali differenze legate alle fasi carbonatiche presenti. Essi sono riportati (in ppm) nella tabella 2 insieme al valore medio (\bar{x}) ed alla deviazione standards (s) calcolati sia per tutti i trentuno campioni considerati come un unico insieme, sia separatamente per i campioni appartenenti al bacino di Taranto e a quello di Grottaglie-Montemesola allo scopo di evidenziare, anche

(²) Lo scarto percentuale riportato per il Ni deriva dalla media dei valori relativi agli standards in cui l'elemento è presente in tenori maggiori di 50 ppm, come accade per i campioni presi in esame. D'altra parte, gli altri standards contengono sempre tenori di Ni < 5 ppm, cioè valori molto prossimi al limite di rivelabilità strumentale ed i cui scarti assoluti, ancorchè di poche unità di ppm, comportano, in ogni caso, scarti percentuali estremamente elevati.

TABELLA 4
Parametri statistici

	La	Ba	Zr	Sr	Rb	Zn	Ni
t_1	-8.23*	-18.48*	-12.27*	17.50*	-11.78*	-8.43*	-2.53*
t_2	-7.33*	-15.77*	-7.94*	14.27*	-8.46*	-7.98*	-1.79
t_3	-4.53*	-11.22*	-10.92*	11.26*	-8.14*	-2.61*	-1.90
r_1	-0.71*	-0.74*	-0.21	0.32	-0.84*	-0.76*	-0.52*
r_2	-0.47*	-0.70*	0.03	0.69*	-0.73*	-0.62*	-0.39
r_3	-0.87*	-0.75*	-0.43	0.14	-0.93*	-0.80*	-0.69*
t_4	1.14	1.72	1.51	1.05	1.12	1.34	1.06
t_5	1.45	1.56	0.51	0.30	0.34	1.41	1.03
t_6	11.62*	-3.34*	6.55*	-3.67*	1.07	5.64*	4.84*

t_1, t_2, t_3 : funzione di Student per il confronto fra le concentrazioni medie di elementi nei campioni originali ed in quelli decarbonatati. Gli indici 1, 2 e 3 si riferiscono ai gruppi comprendenti rispettivamente tutti i campioni, solo quelli del bacino di Taranto, solo quelli del bacino di Grottaglie-Montemesola. r_1, r_2, r_3 : coefficienti delle correlazioni lineari calcolate fra percentuali di carbonati e tenori di elementi dosati nei campioni originali. Gli indici 1, 2 e 3 si riferiscono ai raggruppamenti indicati precedentemente. t_4, t_5 : funzione di Student per il confronto fra le concentrazioni medie di elementi nei campioni del bacino di Taranto ed in quelli del bacino di Grottaglie-Montemesola. Gli indici 4 e 5 si riferiscono ai campioni originali ed a quelli decarbonatati rispettivamente. t_6 : funzione di Student per il confronto fra le concentrazioni medie di elementi nelle frazioni pelitiche ed in quelle psammittiche. L'asterisco indica le prove statistiche significative ad un livello di probabilità $> 95\%$.

in questo caso, eventuali differenze di distribuzione e di comportamento degli elementi in tracce nelle argille dei due diversi bacini sedimentari. In tabella 3 sono riportate le concentrazioni dosate nelle frazioni psammittiche e pelitiche separate da quei campioni per i quali la quantità di componente sabbiosa fosse tale da permettere le determinazioni in fluorescenza X. Questi ultimi dosaggi, oltre a fornire preziose informazioni sulla distribuzione degli elementi considerati, permettono anche di verificare ulteriormente la buona attendibilità delle analisi effettuate. Confrontando infatti le concentrazioni misurate direttamente sui campioni globali con quelle calcolate come somma dei contributi parziali relativi alle due frazioni granulometriche, si ottengono scarti percentuali generalmente piccoli che, in media, risultano di $\pm 6,5\%$ per La, $\pm 4,3\%$ per Ba, $\pm 4,7\%$ per Zr, $\pm 2,0\%$ per Sr, $\pm 4,1\%$ per Rb, $\pm 3,5\%$ per Zn, $\pm 7,9\%$ per Ni. Nelle tabelle 4 e 5 sono esposti infine i valori

di gran parte dei parametri statistici (t di Student per il confronto tra i valori medi di gruppi di dati, coefficiente di correlazione lineare r per l'analisi delle relazioni tra coppie di dati) sui quali sono basate la discussione dei risultati e le considerazioni svolte.

Relazioni fra elementi in tracce e carbonati

I parametri statistici esposti in tabella 4 hanno evidenziato che solo lo Sr è abbondantemente concentrato nelle fasi carbonatiche (³). Tuttavia, considerando i campioni globali, la correlazione positiva fra tenori di Sr e di carbonati risulta significativa unicamente per le argille del bacino di Taranto lasciando quindi prevedere solo in questo caso la presenza di carbonati portatori di Sr sensibilmente omogenei da questo punto di vista ed ovviamente nei rapporti di abbondanza dei diversi granuli, inorganici ed organogeni, che li rappresentano. Nel caso delle argille di Grottaglie-Montemesola, il confronto dei tenori medi di Sr legato alle sole fasi carbonatiche (707 ppm per tutti i campioni considerati come un unico insieme, 764 ppm per quelli del bacino di Taranto e 638 ppm per quelli del bacino di Grottaglie-Montemesola) e la mancata correlazione fra tenori di Sr e di carbonati lascia sospettare invece una certa variabilità dei rapporti di abbondanza dei diversi granuli che rappresentano i carbonati ed al contempo, in accordo con quanto riportato da DE MARCO et al. (1981), una più alta rappresentatività dei carbonati inorganici (clastici e chimici), i quali contengono notoriamente tenori di Sr più bassi di quelli organogeni.

Anche Zn e Ni sono stati rimossi dal trattamento acido dei campioni, ma le quantità

(³) L'effetto di diluizione esercitato dai carbonati sui tenori degli altri elementi è sempre evidente per La, Ba, Rb, Zn e Ni mentre è parzialmente mascherato, nel caso di Zr, dall'esistenza di correlazioni positive fra le concentrazioni di questo elemento dosate nei campioni decarbonatati ed i tenori di carbonati. Verrà discusso nel seguito il significato di questa particolare distribuzione dello Zr le cui variazioni di concentrazione risultano correlate positivamente sia con quelle della componente carbonatica, sia con quelle della componente quarzo-feldspatica, le quali, naturalmente, risultano correlate tra loro (A. DE MARCO et al., 1981).

TABELLA 5

Campioni decarbonatati: coefficienti delle correlazioni lineari calcolate fra elementi in tracce e componenti chimici e mineralogici

	TUTTI I CAMPIONI (n=31)							BACINO DI TARANTO (n=18)							BACINO DI GROTTAGLIE-MONTEMESOLA (n=13)						
	La	Ba	Zr	Sr	Rb	Zn	Ni	La	Ba	Zr	Sr	Rb	Zn	Ni	La	Ba	Zr	Sr	Rb	Zn	Ni
ILLITE	.61*	.03	-.47*	-.35*	.46*	.36*	.28	.52*	-.06	-.43	-.37	.47*	.23	.03	.65*	-.02	-.71*	-.42	.46	.42	.65*
MONTM.	.50*	-.26	-.61*	-.56*	.26	.66*	.65*	.30	.17	-.56*	-.55*	-.01	.69*	.65*	.80*	-.70*	-.75*	-.64*	.82*	.71*	.76*
CLORITE	.64*	-.17	-.52*	-.55*	.64*	.55*	.53*	.69*	.07	-.66*	-.68*	.67*	.47*	.63*	.51	-.67*	-.46	-.50	.65*	.55*	.30
CAOLIN.	.54*	-.20	-.56*	-.41*	.35*	.51*	.57*	.25	.52*	-.61*	-.55*	.07	.42	.49*	.71*	-.72*	-.73*	-.44	.71*	.53	.74*
QUARZO	-.86*	.13	.69*	.63*	-.58*	-.78*	-.70*	-.74*	-.20	.78*	.82*	-.46*	-.82*	-.59*	-.94*	.52	.90*	.71*	-.86*	-.73*	-.93*
PELLESP.	-.72*	.19	.80*	.63*	-.52*	-.60*	-.59*	-.62*	-.03	.79*	.67*	-.41	-.57*	-.50*	-.86*	.52	.91*	.60*	-.76*	-.64*	-.77*
SiO ₂	-.86*	-.08	.81*	.75*	-.58*	-.87*	-.67*	-.76*	-.10	.92*	.92*	-.51*	-.83*	-.53*	-.94*	.38	.88*	.67*	-.76*	-.88*	-.91*
TiO ₂	.81*	-.04	-.72*	-.72*	.65*	.74*	.64*	.69*	.23	-.77*	-.85*	.57*	.65*	.48*	.90*	-.43	-.84*	-.68*	.84*	.80*	.87*
Al ₂ O ₃	.81*	-.12	-.73*	-.68*	.62*	.74*	.55*	.74*	-.07	-.89*	-.91*	.72*	.61*	.41	.86*	-.24	-.79*	-.63*	.64*	.81*	.78*
Fe ₂ O ₃	.76*	.01	-.82*	-.68*	.42*	.84*	.70*	.60*	.16	-.89*	-.85*	.31	.86*	.60*	.91*	-.26	-.89*	-.50	.64*	.81*	.87*
MnO	.52*	.03	-.57*	-.31	.18	.66*	.45*	.25	.12	-.55*	-.43	-.03	.57*	.26	.71*	-.13	-.77*	-.22	.49	.69*	.70*
MgO	.85*	-.07	-.74*	-.69*	.58*	.77*	.71*	.73*	.19	-.91*	-.92*	.49*	.75*	.58*	.93*	-.51	-.78*	-.57*	.79*	.76*	.93*
CaO	-.35*	.29	.12	.21	-.55*	-.13	-.03	-.45	.09	.18	.33	-.72*	.07	.09	-.22	.55*	.13	.11	-.41	-.21	-.10
Na ₂ O	-.81*	.19	.78*	.73*	-.55*	-.74*	-.54*	-.72*	-.12	.82*	.76*	-.37	-.76*	-.35	-.94*	.50	.81*	.76*	-.87*	-.76*	-.88*
K ₂ O	.59*	-.25	-.47*	-.36*	.52*	.59*	.13	.52*	-.31	-.44	-.35	.44	.43	-.11	.65*	-.52	-.79*	-.56*	.76*	.81*	.51
P ₂ O ₅	-.29	-.23	-.12	-.18	-.30	-.04	.02	-.11	.17	-.37	-.43	-.13	.30	.25	-.56*	.35	.47	.51	-.69*	-.46	-.48
H ₂ O ²	.84*	-.15	-.71*	-.74*	.65*	.80*	.60*	.71*	.19	-.75*	-.86*	.57*	.71*	.42	.95*	-.62*	-.87*	-.74*	.86*	.85*	.88*
Ni	.57*	-.02	-.63*	-.58*	.32	.65*		.33	.16	-.62*	-.61*	.14	.63*		.92*	-.41	-.80*	-.60*	.77*	.69*	
Zn	.76*	-.06	-.66*	-.62*	.43			.65*	.10	-.74*	-.74*	.25			.83*	-.33	-.76*	-.63*	.74*		
Rb	.75*	-.39*	-.51*	-.59*				.76*	-.26	-.44	-.52*				.82*	-.74*	-.74*	-.82*			
Sr	-.63*	.13	.86*					-.63*	.13	.93*					-.73*	.66*	.63*				
Zr	-.65*	.10						-.65*	-.18						-.86*	.90					
Ba	-.19							-.06							-.48						

Per la composizione chimica e mineralogica si veda A. DE MARCO et al., 1981. L'asterisco indica le correlazioni significative ad un livello di probabilità $\geq 95\%$.

asportate sono relativamente piccole (⁴) e comunque, solo in minima parte potrebbero derivare dalla dissoluzione dei carbonati. Infatti le correlazioni negative calcolate, nei campioni globali, tra Zn e Ni da una parte e carbonati dall'altra, indicano che questi ultimi fungono sostanzialmente da diluenti nei confronti delle concentrazioni dei due elementi in tracce. È probabile pertanto che la loro asportazione sia avvenuta a discapito di altre fasi mineralogiche (ad esempio ossidi, idrossidi e solfuri di ferro) che possono contenerli in quantità relativamente abbondanti e, nello stesso tempo, risultano parzialmente solubili in HCl.

Infine, per quanto riguarda La, Ba, Zr e Rb, pare che nessuno di essi sia stato apprezzabilmente rimosso dal trattamento acido dei campioni.

(⁴) Confrontando le concentrazioni di Zn e di Ni direttamente misurate sui campioni decarbonatati con quelle deducibili dai dosaggi eseguiti sui campioni originali (considerando i carbonati privi di questi due elementi) si è calcolata una perdita media di 9,4% per Zn e 13,5% per Ni. Tali valori, relativi a tutti i trentuno campioni considerati come un unico insieme non differiscono sostanzialmente da quelli che possono ricavarsi separatamente per i campioni del bacino di Taranto (asportazione di 8,4% di Zn e di 12,7% di Ni) e per quelli del bacino di Grottaglie-Montemesola (asportazione di 11,4% di Zn e di 13,6% di Ni).

Distribuzione degli elementi in tracce nei campioni decarbonatati

Le concentrazioni degli elementi in tracce cui si fa riferimento in questo paragrafo sono relative ai dosaggi eseguiti direttamente sui materiali trattati con HCl. Le correlazioni e le considerazioni che ne scaturiscono non sono tuttavia sostanzialmente diverse da quelle che possono ricavarsi (almeno per gli elementi scarsamente concentrati nei carbonati) partendo dai dosaggi eseguiti sui campioni originali ed escludendo l'influenza dei carbonati. Questo comportamento risulta ovvio per La, Ba, Zr, Rb che non sono stati apprezzabilmente rimossi dal trattamento acido, ma è verificato anche per Zn e Ni i quali, a parte la piccola diminuzione di concentrazione, hanno mantenuto pressochè inalterata la loro distribuzione. Infatti, per questi ultimi due elementi, i valori delle concentrazioni ricavati direttamente dai campioni decarbonatati o indirettamente da quelli originali, risultano sempre correlati positivamente fra loro ad un livello di probabilità maggiore del 99%.

L'analisi statistica dei valori riportati in tabella 2 ha evidenziato che, per nessuno degli elementi considerati, si hanno differenze significative tra i valori medi delle concentrazioni calcolate per i campioni appartenenti al bacino di Taranto ed a quello di

Grottaglie-Montemesola. Inoltre, sulla base delle concentrazioni misurate nelle frazioni psammitiche e pelitiche (tabella 3), si riscontra che Ba e Sr risultano più concentrati nelle prime, La, Zr, Zn e Ni nelle seconde, mentre Rb sembra ugualmente distribuito nelle due componenti granulometriche. In definitiva, facendo specialmente riferimento ai parametri statistici riportati in tabella 5, l'esame comparato dei risultati conseguiti, confrontati anche con quanto già noto dalla letteratura, permette di formulare le considerazioni qui di seguito esposte.

Lantanio

La distribuzione di questo elemento sembra risentire sostanzialmente delle variazioni dei rapporti di abbondanza fra la componente quarzoso-feldspatica e quella argillosa; esso è più fortemente concentrato nella seconda, ed in entrambi i bacini sedimentari mostra correlazioni positive rispetto alla illite. Relativamente agli altri minerali siallitici invece, passando dal bacino di Taranto a quello di Grottaglie-Montemesola, decresce la significatività delle correlazioni rispetto alla clorite mentre aumenta quella delle correlazioni rispetto a montmorillonite e caolinite.

I dati reperibili in bibliografia confermano sostanzialmente i risultati ottenuti in questa ricerca, almeno per quanto riguarda l'arricchimento di La nelle frazioni granulometricamente più sottili ed in particolare nelle componenti argillose rispetto a quelle quarzoso-feldspatiche. ADAMCHUCK et al. (1979) indicano infatti che il La è maggiormente concentrato nelle frazioni pelitiche di sedimenti argillosi che non nei campioni globali; d'altra parte in *Handbook of Geochemistry* si riscontra che i tenori dell'elemento in tracce decrescono passando da sedimenti tipo *shales* a sedimenti tipo grovacche ed arenarie quarzose.

Bario

La distribuzione del Ba nei sedimenti argillosi esaminati appare caratterizzata dall'assenza quasi completa di correlazioni significative sia nei confronti dei componenti mineralogici sia degli altri componenti chimici. Da quanto noto in bibliografia, il comportamento geochimico del Ba è sostanzialmente condizionato non solo dalla sua possi-

bilità di sostituire il K nel reticolo di minerali quali miche e K-feldspati ed il Ca nel reticolo dei plagioclasti, ma anche da fenomeni di adsorbimento da parte di minerali argillosi, ossidi e idrossidi, sostanze organiche. Tuttavia, nessuna di queste possibilità sembra ricoprire, nei sedimenti considerati, una importanza preponderante ai fini di una specifica distribuzione del Ba. Solo per i campioni del bacino di Grottaglie-Montemesola si intravede una certa tendenza dell'elemento a correlarsi positivamente con la componente quarzoso-feldspatica (le correlazioni raggiungono un grado di significatività maggiore del 90 %). Però la correlazione positiva Ba-CaO sembra indicare che la distribuzione del Ba possa essere qui condizionata anche dalla presenza di altri minerali, probabilmente riferibili alle vulcaniti del Monte Vulture, nelle quali appunto Ba e Ca risultano alquanto abbondanti e correlati positivamente fra loro (DE FINO et al., comunicazione personale).

Zirconio

Questo elemento mostra variazioni di concentrazione direttamente correlate a quelle della componente quarzoso-feldspatica e inversamente a quelle della componente argillosa; ciò sembra in contrasto con i risultati analitici secondo i quali lo Zr è abbondantemente concentrato nelle frazioni pelitiche nelle quali, appunto, sono meno rappresentati quarzo e feldspati. Tale situazione diventa però perfettamente plausibile ipotizzando che lo Zr sia sostanzialmente legato alla presenza di zirconio il quale, nonostante le sue dimensioni pelitiche, avendo un peso specifico relativamente elevato, tende a comportarsi, durante il ciclo sedimentario, come i minerali delle frazioni sabbiose. L'ipotesi ora prospettata, evidenziando che lo zirconio (e quindi lo Zr) può arricchirsi nei sedimenti in cui sono più rappresentate le frazioni sabbiose, è in accordo con l'indicazione, espressa in *Handbook of Geochemistry*, che lo Zr risulta moderatamente concentrato nelle *sandstones* rispetto alle *shales*.

Inoltre, la diminuzione della concentrazione di Zr riscontrata passando dalle frazioni pelitiche a quelle psammitiche, indica che i sedimenti analizzati sono stati sottoposti a prolungata degradazione meccanica in accordo anche con quanto rilevato da

MORESI (1979) a proposito del crescente trasferimento di zircone dalle frazioni psammitiche a quelle pelitiche con il progredire dell'alterazione meccanica.

Stronzio

Le correlazioni positive calcolate fra Sr e componente feldspatica sono perfettamente coerenti con l'indicazione che l'elemento è più abbondantemente concentrato nelle frazioni psammitiche rispetto alle pelitiche. Anche i dati reperibili in bibliografia confermano che i tenori di Sr sono generalmente più elevati nei feldspati (specie nei plagioclasti) che non nei minerali argillosi (*Handbook of Geochemistry*; MOSSER, 1979).

Rubidio

La distribuzione del Rb è caratterizzata, in generale, da correlazioni positive rispetto alla maggior parte dei minerali argillosi e negative rispetto alla componente quarzoso-feldspatica; di conseguenza, la mancanza di una significativa differenza fra le concentrazioni medie calcolate nelle frazioni psammitiche e pelitiche dipende sicuramente dalla presenza, nelle seconde, di sensibili quantità di miche (prevalentemente muscovite, e talvolta anche biotite) che possono ospitare elevati tenori di Rb nelle posizioni reticolari del K⁽⁵⁾.

Molti dubbi permangono tuttavia circa l'effettivo significato delle differenti correlazioni che il Rb mostra, singolarmente nei due bacini, rispetto ai componenti chimico-mineralogici, tra le quali sembra comunque interessante quella positiva Rb-montmorillonite registrata per i campioni del bacino di Grottaglie-Montemesola e confermata da analoga correlazione K-montmorillonite. Senza voler attribuire a questa situazione un significato che risulterebbe, al momento, fortemente aleatorio, è tuttavia evidente che essa tende a individuare l'esistenza di sensibili differenze compositive fra i due gruppi di campioni analizzati e risulta pertanto meritevole di indagini più specifiche indirizzate, per esempio, ad evidenziare la presenza di

eventuale montmorillonite potassica, legata forse a fenomeni di diagenesi precoce, nella quale non sia completamente asportato il K del minerale originario. Può osservarsi, a questo proposito, che, pur se infrequenti, esistono in letteratura segnalazioni di montmorilloniti contenenti elevati tenori di K₂O: più dell'1% in alcuni campioni del giacimento di Uri in Sardegna (GINESU et al., 1980); quasi il 5% nelle smectiti sedimentarie di Cormeilles en Paris, che inoltre contengono elevati tenori di Rb (MOSSER, 1979); oltre il 6% nelle bentoniti di Rincón de las Caleras in Andalusia (REYES et al., 1980).

Zinco

Le correlazioni calcolate per lo Zn indicano che esso è prevalentemente legato a clorite e montmorillonite nelle quali è contenuto gran parte del Fe di cui lo Zn è sostituito isomorfogeno⁽⁶⁾. Comunque, nei sedimenti analizzati, la distribuzione del Fe risulta regolata anche da quella della illite la quale, in effetti, può portare complessivamente più Fe che non la montmorillonite (DE MARCO et al., 1981). Di conseguenza, l'esistenza delle correlazioni positive Zn-montmorillonite e la mancanza di quelle Zn-illite potrebbero essere attribuite o alla eventuale presenza di scarsa montmorillonite zincifera (sauconite) o, più verosimilmente a fenomeni di adsorbimento la cui intensità cresce, fra l'altro, al diminuire della granulometria dei minerali argillosi. Non v'è dubbio infatti che la montmorillonite abbia mediamente dimensioni più sottili di quelle della illite in accordo sia con quanto precedentemente definito circa la granulometria di quest'ultima, sia con quanto evidenziato, anche in sedimenti analoghi a quelli qui esaminati, da DELL'ANNA e RIZZO (1979) e da DELL'ANNA et al. (1981).

Nichel

La distribuzione del Ni appare in genere legata a quella dei minerali argillosi, con esclusione della illite nel bacino di Taranto e della clorite in quello di Grottaglie-Monte-

⁽⁵⁾ Questa osservazione è in accordo con le indicazioni precedentemente esposte circa la distribuzione granulometrica della illite ed è confermata, ad esempio, dalla distribuzione del Rb nel campione AT12 (tabella 3).

⁽⁶⁾ Sicuramente anche la biotite contiene elevati tenori di Zn come evidenziato dalla distribuzione di questo elemento nel campione AT12 (tabella 3).

TABELLA 6

Concentrazioni (ppm) di elementi in tracce nelle argille di Taranto e di Grottaglie-Montemesola confrontate con quelle desunte dalla letteratura

	Shales, argille e peliti di varie località (a)	Argille di Rutigliano (b)				Argille di Taranto e di Grottaglie-Montemesola			
		campioni originali		campioni decarbonatati		campioni originali		campioni decarbonatati	
		\bar{x}	range	\bar{x}	range	\bar{x}	range	\bar{x}	range
La	28 - 79	-	-	-	-	60 (32 - 75)	90 (54 - 117)		
Ba	250 - 800	301 (97 - 664)	285 (133 - 460)	237 (173 - 273)	348 (285 - 400)				
Zr	118 - 226	189 (101 - 352)	226 (147 - 383)	122 (102 - 186)	180 (156 - 268)				
Sr	130 - 280 (c)	186 (106 - 286)	105 (82 - 163)	309 (240 - 431)	120 (105 - 134)				
Rb	20 - 663	124 (73 - 189)	160 (125 - 206)	94 (51 - 117)	136 (107 - 155)				
Zn	63 - 197 (d)	58 (22 - 83)	67 (11 - 99)	72 (34 - 90)	96 (67 - 109)				
Ni	34 - 90	34 (19 - 57)	33 (18 - 45)	75 (27 - 163)	96 (48 - 181)				

(a) *Handbook of Geochemistry*, ADAMCHUCK et al., 1979. (b) MORESI, 1979. (c) Valori riferiti a sedimenti argillosi di età quaternaria contenenti piccole quantità di carbonati. (d) Valori riferiti a rocce argillose contenenti bassi tenori di sostanze bituminose ed organiche.

mesola; anzi, in quest'ultimo, la correlazione Ni-clorite diventa marcatamente negativa utilizzando i valori percentuali di minerale riferiti alle sole sialliti. Tale risultato appare in verità poco chiaro dal momento che nei sedimenti analizzati la clorite è la fase che porta complessivamente la maggiore quantità di Mg (DE MARCO et al., 1981) del quale il Ni è sostituito isomorfogeno. La situazione ora descritta trova giustificazione solo nell'ipotesi che gran parte della clorite del bacino di Grottaglie-Montemesola sia alquanto povera di Ni ed abbia, in ultima analisi, una provenienza diversa da quella presente nel bacino di Taranto. Effettivamente, in accordo con quanto già individuato per il Ba, può ancora ipotizzarsi che il bacino di Grottaglie-Montemesola sia stato maggiormente interessato, rispetto all'altro, da apporti di materiali vulcanici del Monte Vulture i quali risultano estremamente poveri di Ni (DE FINO et al., comunicazione personale). L'ipotesi prospettata, in accordo con l'idea che la clorite presente in questi sedimenti derivi, in parte, da alterazione della biotite, è anche convalidata dal basso tenore di Ni dosato nel campione AT12 e dalla presenza di biotite nelle vulcaniti del Monte Vulture (HIEKE MERLIN, 1967).

Conclusioni

La ricerca condotta ha permesso di evidenziare alcuni aspetti del comportamento geochimico di elementi, presenti come tracce nelle argille infrapleistoceniche dei bacini di

Taranto e di Grottaglie-Montemesola, in relazione ai caratteri composizionali dei depositi analizzati. Le considerazioni al riguardo possono sintetizzarsi nei punti seguenti:

— la distribuzione dello Sr nelle fasi carbonatiche indica che esse sono prevalentemente organogene nel bacino di Taranto ed essenzialmente inorganiche (di genesi clastica e chimica) in quello di Grottaglie-Montemesola, in accordo con la diversa posizione geografica dei due bacini nei confronti della costa carbonatica murgiana, responsabile della maggior parte dei carbonati clastici presenti nelle argille esaminate;

— le variazioni di abbondanza dello Zr evidenziano che esso è sostanzialmente legato alla presenza di zircone detritale; l'aumento di concentrazione che si osserva passando dalle frazioni psammitiche a quelle pelitiche è tipico di sedimenti sottoposti a prolungata degradazione meccanica;

— il comportamento del Ba sembra condizionato, solo nel bacino di Grottaglie-Montemesola, dalla presenza di materiali probabilmente riferibili a prodotti vulcanici del Monte Vulture;

— infine le concentrazioni di La, Rb, Zn e Ni risultano prevalentemente influenzate dal tenore e dalla natura dei minerali argillosi. Solo il comportamento dello Zn risulta, in ogni caso, tipicamente regolato da fenomeni di sostituzione isomorfogena con il Fe e di adsorbimento da parte della montmorillonite; quella di La, Rb e Ni, invece, assume in ciascuno dei due bacini caratteristiche di-

verse che sembrano ancora riconducibili, almeno per il Ni (e non è escluso che lo sia anche per gli altri due elementi) ad un maggiore apporto di prodotti vulcanici del Monte Vulture al bacino di Grottaglie-Montemesola che non a quello di Taranto.

Inoltre, per quanto riguarda l'abbondanza degli elementi dosati nelle argille infrapleistoceniche di Taranto e di Grottaglie-Montemesola, può osservarsi che le concentrazioni medie rientrano abbastanza bene nel range di valori reperiti in bibliografia (tabella 6) per sedimenti di analoga natura, specie in conseguenza delle ampie dispersioni relative a questi ultimi. Un confronto più specifico può comunque farsi rispetto alle concentrazioni dei medesimi elementi (escluso il La) dosati nelle argille pleistoceniche di Rutigliano (MORESI, 1979). Le differenze tra i dati relativi ai due gruppi di campioni (tabella 6) (*) sono in massima parte riconducibili ai diversi caratteri genetici e composizionali dei materiali che li costituiscono. Così, ad esempio, le differenze dei tenori di

Zr e Rb sono sicuramente legate alla presenza, in alcuni livelli delle argille di Rutigliano, di abbondante materiale cineritico nel quale i due elementi risultano fortemente concentrati; quelle di Zn e Ni, invece, alle diverse concentrazioni di Fe e specialmente di Mg, dei quali i due elementi in tracce sono sostituenti isomorfofogeni, perchè, passando dalle argille di Taranto e di Grottaglie-Montemesola a quelle di Rutigliano, i tenori medi di Fe_2O_3 decrescono da 6,10 % a 5,90 % e quelli di MgO da 2,98 % a 1,24 %.

Va infine fatto rilevare che, fra tutte le considerazioni svolte, solo quelle che trovano ampia conferma sulla base di conoscenze già acquisite possono assumere un ruolo di ipotesi conclusive; le altre invece, pur basate su presupposti plausibili, vanno intese come ipotesi di lavoro che sembrano meritevoli di indagini più specifiche per una precisa interpretazione dei problemi connessi alla genesi ed all'evoluzione dei depositi sedimentari considerati.

(*) Per le argille di Rutigliano le medie delle concentrazioni sono state calcolate escludendo dal computo quelle relative ai campioni appartenenti ai due livelli cineritici (DELL'ANNA, 1969; MORESI, 1979).

Ringraziamenti. — Gli Autori ringraziano il Prof. L. DELL'ANNA per gli utili suggerimenti e la lettura critica del manoscritto.

Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R. (contratto n. 80/0989.05/115.5357).

BIBLIOGRAFIA

- ADAMCHUCK I.P., PACHADZHANOV D.N., MELNICOVA N.D. and VALIJEV Y.Y. (1979) - *The Behaviour of some Rare Elements in Sedimentation Processes*. In: « Origin and Distribution of the Elements » (Second Symposium). Physics and Chemistry of the Earth, vol. 11, Pergamon Press, ed. L.H. Ahrens.
- CIARANFI N., NUOVO G., RICCHETTI G. (1971) - *Le argille di Taranto e Montemesola (studio geologico, geochimico e paleontologico)*. Boll. Soc. Geol. Ital., 90, 293-314.
- CRISCI G.M., LEONI L., MAZZUOLI R., MORESI M. e PAGLIONICO A. (1980) - *Petrological and geochemical data on two intrusive stocks of the « Serre » (Calabria, Southern Italy)*. N. Jb. Miner. Abh., 138, 274-291.
- DELL'ANNA L. (1969) - *Ricerche mineralogiche e chimiche sulle « argille di Rutigliano »*. Per. Min., 38, 515-577.
- DELL'ANNA L. e RIZZO V. (1979) - *Argille grigio-azzurre della media valle del Crati: composizione mineralogica, granulometrica e alcune caratteristiche geotecniche*. Geol. Appl. e Idrogeol., 14, 57-86.
- DELL'ANNA L., RIZZO V. e SIMONE A. (1981) - *Composizione mineralogica e granulometrica e alcune caratteristiche geotecniche delle argille infrapleistoceniche della media valle del F. Crati. Caratteri distintivi delle argille in frana*. Soc. It. Min. Petrol., 37, 161-178.
- DE MARCO A., MORESI M. e NUOVO G. (1981) - *Le argille dei bacini di Taranto e di Grottaglie-Montemesola: caratteri granulometrici, mineralogici e chimici*. Soc. It. Min. Petrol., 37, 241-266.
- FLANAGAN F.J. (1973) - *1972 values for international geochemical reference samples*. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 1189-1200.
- GINESU S., GRUBESSI O., MARCHI M., PASSINO A.M., PULINA M.A. (1980) - *Il giacimento di bentonite di Uri. Alcuni aspetti geologici, chimico-petrografici e mineralogici*. Atti del I Congresso internazionale sulle bentoniti. Ed. Galizzi s.r.l., Sassari.

- Handbook of Geochemistry* (1969, 1970, 1972, 1974, 1978), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Ed. K.H. Wedepohl.
- HIEKE MERLIN O. (1967) - *I prodotti vulcanici del Monte Vulture (Lucania)*. Mem. Ist. Geol. Miner. Univ. Padova, 26, 1-70.
- MORESI M. (1979) - *Distribuzione di Ba, Zr, Sr, Rb, Zn, Ni nelle « argille di Rutigliano » (Bari): osservazioni geochimiche e paleoambientali*. Soc. It. Min. Petrol., 35, 693-711.
- MOSSER C. (1979) - *Eléments traces dans quelques argiles des altérations et des sédiments*. In: « Origin and distribution of the elements » (Second Symposium). Physics and Chemistry of the Earth, vol. 11, Pergamon Press, ed. L.H. Ahrens.
- REYES E., HUERTAS F., LINARES J. (1980) - *Bentonitas de Andalucía (España): yacimientos hidrotermales del Norte de Rodalquilar, Almería*. Atti del I Congresso internazionale sulle bentoniti. Ed. Gallizzi s.r.l., Sassari.