

## SIGNIFICATO DEL CHIMISMO DELLE PORZIONI PELITICHE NELLE « MARNE DI ANTOGNOLA » DELLA ZONA DI ZOCCA (MODENA)

GIANCARLO BOCCHI, FEDERICO LUCCHINI, VANNA MINGUZZI,  
NORIS MORANDI, MARIA CARLA NANNETTI

Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università, Piazza S. Donato 1, 40127 Bologna

**RIASSUNTO.** — Viene riportato lo studio del chimismo principale e la distribuzione di Li, B, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pb e Th nelle porzioni pelitiche di tre sezioni stratigrafiche di « Marne di Antognola », già studiate dal punto di vista mineralogico da MEZZETTI et al. (1980) nella zona di Zocca (MO). Lo studio sperimentale, condotto sulle frazioni fini (< 2  $\mu\text{m}$ ) di 27 campioni marnosi ed argillosi, ha comportato dosaggi di elementi maggiori, minori ed in traccia in XRF e AAS, determinazioni quantitative di B per via spettrografica, di quarzo per via diffrattometrica, di  $\text{CO}_2$  con metodo volumetrico e di  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  in TG.

Il chimismo principale di tutti i campioni considerati risulta coerente con la distribuzione dei minerali argillosi presenti. Nei campioni a sola smectite è stato possibile osservare che il chimismo è corrispondente a quello di montmorilloniti tipiche. La distribuzione degli elementi maggiori ed in tracce in relazione ai componenti argillosi fa emergere correlazioni positive di serpentino con MgO, Cr e Ni, di illite con  $\text{K}_2\text{O}$  e Rb, di caolinite con  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B, V, La e Ce, di clorite con numerosi elementi; al contrario la smectite dei campioni ove sono presenti più fasi argillose non presenta nessuna correlazione positiva, ma negative quelle con illite e di conseguenza con  $\text{K}_2\text{O}$  e Rb.

L'insieme delle caratteristiche geochemiche permette di ipotizzare che serpentino e clorite abbiano avuto provenienze diverse, rispettivamente da serpentiniti e da rocce ricche in biotite, sottolinea il fatto che l'illite presente non è sempre di natura detritica ed evidenzia, infine, la diversità fra le smectiti dei livelli puri e tutte le altre.

L'utilizzazione degli elementi B e V nel diagramma per le definizioni paleoambientali ha mostrato una distribuzione omogenea di tutti i campioni nel campo dei sedimenti marini, con esclusione di quelli a sola smectite. Per questi ultimi il contenuto in detti elementi risulterebbe quindi principalmente condizionato da una rapidissima formazione da prodotti vulcanoderivati.

Per approfondire i caratteri petrochimici di tali prodotti originari sono stati utilizzati diagrammi

da cui è risultata una affinità subcalcina ed una composizione dacitico-riodacitica dei materiali vulcanici stessi.

**ABSTRACT.** — Major and trace elements chemistry (Li, B, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pb and Th) of the clay portions (< 2  $\mu\text{m}$ ) of 27 selected samples from 3 stratigraphic series of the « Marne di Antognola » near Zocca (Modena) are given. The structural and morphologic characters along with the mineralogical composition are reported by MEZZETTI et al. (1980). The chemical analyses were performed by XRF, AAS, optical spectrography, gasvolumetry and TG; the quartz content was valued by powder X-ray diffractometry.

The bulk chemistry is consistent with the clay mineralogy distribution in the samples; the dioctahedral smectite from the monomineralic samples result typical montmorillonite.

Positive correlations at high confidence levels (> 95 %) exist between: a) serpentinite and MgO, Cr and Ni; b) illite and  $\text{K}_2\text{O}$ , Rb; c) kaolinite and  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B, V, La and Ce; d) chlorite and numerous elements. No positive correlation, but only negative with illite and  $\text{K}_2\text{O}$  and Rb, is shown by smectite.

The whole geochemical features allow to hypothesize different sources for serpentinite (from serpentinites of ophiolitic complexes) and chlorite (from biotite bearing rocks), emphasize both the presence of detrital and neogenic illites, and the differences between the smectites from the monomineralic samples and the others.

Applying the discriminant plot of POTTER et al. (1963) based on B and V contents to define the environment of deposition, 21 samples are correctly classified (marine sediments), while 6, the pure smectite ones, are defined fresh water sediments, owing to the preservation of the original composition of the parental volcanic intrabasin material.

The petrochemical characters of these products are investigated using the diagrams Zr/ $\text{TiO}_2$ -Nb/Y and Zr-Sr and the original volcanic rocks result dacites-rhyodacites of calcalkaline affinity.

## Introduzione

Nel quadro delle ricerche sulla caratterizzazione composizionale dei sedimenti argillosi dell'Emilia-Romagna, è stato determinato il chimismo relativo agli elementi maggiori, minori ed in traccia delle porzioni pelitiche nelle Marne di Antognola della zona di Zocca, Modena.

In particolare sono state studiate le frazioni  $< 2 \mu\text{m}$  di 27 campioni provenienti da tre sezioni già esaminate da MEZZETTI et al. (1980) dal punto di vista mineralogico (sez. 1 - Missano; sez. 2 - Zocchetta; sez. 3 - Castellino).

Questi AA. avevano individuato sostanziali eterogeneità litologico-composizionali nell'ambito delle tre sezioni ed in più avevano segnalato contenuti anomali o addirittura eccezionali di componenti (smectiti, serpentino e cristobalite) che, in normali condizioni genetiche di sedimenti pelitici, hanno frequenza assai limitata. Le cause di queste concentrazioni anomale sono state individuate nella rielaborazione e risedimentazione di materiali vulcanoderivati all'interno del bacino studiato, nell'intensa attività vulcanica in aree limitrofe o ancora nell'erosione subita da masse ofiolitiche serpentinnizzate.

Queste interessanti ricostruzioni richiedono però una verifica attraverso l'individuazione di parametri oggettivi.

Si è ritenuto perciò che lo studio del chimismo (« maggiore » ma soprattutto « minore ») della frazione fine di queste rocce potesse fornire simili parametri.

Obiettivi di questa ricerca risultano pertanto: 1) l'individuazione di utili correlazioni tra chimismo e composizione mineralogica delle frazioni fini; 2) indicazioni utili per la ricostruzione delle provenienze dei materiali sedimentati, dell'ambiente di deposizione e dei meccanismi di genesi di livelli monomineralici intercalati nella serie normale delle Marne di Antognola.

## Metodi di studio

Per tutte le determinazioni analitiche si è usata la frazione granulometrica  $< 2 \mu\text{m}$ , omogeneizzata a secco in mortaio di agata. Questa frazione risulta costituita da minerali argillosi, quarzo e calcite (MEZZETTI et al., 1980); di questi due ultimi compo-

TABELLA 1

*Composizione chimica (% in peso e ppm) e percentuali relative dei minerali argillosi (da MEZZETTI et al., 1980) dei campioni della sez. 1 (Missano) delle Marne di Antognola nella zona di Zocca (Modena)*

%	A47	A32	A26	A21	A25	A31	A30	A29	A28
SiO <sub>2</sub>	38.22	45.07	48.88	48.47	50.64	50.29	51.01	54.40	50.12
TiO <sub>2</sub>	1.39	0.99	0.74	0.84	0.82	0.82	0.82	0.94	0.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.53	26.73	20.54	22.99	21.91	22.19	20.59	11.26	21.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t.	12.02	8.09	10.30	10.43	10.37	9.90	10.61	12.52	11.28
MnO	0.15	0.14	0.25	0.24	0.25	0.26	0.23	0.36	0.25
MgO	4.04	4.38	4.79	6.52	5.47	4.84	5.52	5.27	5.01
CaO	0.37	-	-	-	0.07	1.35	0.82	4.79	1.64
Na <sub>2</sub> O	0.50	0.69	0.43	0.72	0.54	0.39	0.39	0.53	0.36
K <sub>2</sub> O	6.23	5.19	4.37	4.96	4.71	4.47	4.35	5.24	3.80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.12	0.13	0.11	0.15	0.11	0.20	0.19	0.18
H <sub>2</sub> O	7.40	8.60	9.57	4.72	5.07	5.38	5.46	4.50	5.56
ppm									
Li	111	88	88	115	109	121	77	99	116
B	431	301	146	188	172	175	124	147	119
Sc	34	24	30	32	33	30	36	41	33
V	279	239	239	262	232	218	233	224	199
Cr	204	175	253	340	284	236	336	284	204
Co	41	17	31	57	36	38	23	32	28
Ni	123	94	228	361	274	247	327	300	212
Cu	118	91	109	168	101	106	107	141	78
Zn	173	133	178	215	193	212	210	225	158
Ga	36	24	30	23	25	28	26	30	23
Rb	308	249	220	237	226	186	170	200	166
Sr	263	581	548	628	654	448	685	693	530
Y	65	40	40	38	41	58	49	41	40
Zr	216	163	139	138	139	556	157	142	128
Nb	25	17	15	17	18	113	18	14	14
Ba	400	553	507	744	648	1166	770	814	864
La	92	64	46	53	48	54	59	46	57
Ce	152	85	73	71	75	86	89	72	53
Pb	33	22	33	28	104	29	30	25	13
Th	19	23	19	14	19	19	14	9	11
%									
SERP.	-	-	13	19	16	18	16	10	9
ILLITE	60	61	37	42	41	39	35	35	37
SMECT.	-	21	44	25	32	34	42	51	48
CAOL.	19	4	2	5	4	4	4	2	3
CLORITE	21	14	4	9	7	5	5	2	3

nenti si è resa necessaria la quantificazione per ottenere dati chimici relativi ai soli minerali argillosi.

La percentuale di quarzo è stata determinata con analisi diffrattometrica quantitativa, utilizzando la proporzionalità esistente tra l'intensità del riflesso 101 del minerale e la sua percentuale. Per la taratura è stato scelto il campione A7 (con basso tenore in quarzo e buona stabilità nella pesata dovuta allo scarso contenuto in smectite) dal quale, con

il metodo delle aggiunte successive di quarzo Merk puro, polverizzato alla stessa granulometria dei campioni da analizzare, sono state ottenute miscele con quarzo nell'intervallo 5-30 %.

La percentuale di calcite nei campioni è stata determinata sia sulla base di analisi termoponderale in flusso di  $\text{CO}_2$  anidra che in gasvolumetria secondo il metodo proposto da FABBRI et al. (1973). Per l'analisi TG si è usata un'apparecchiatura Du Pont mod. 990, adottando un incremento di temperatura di  $50^\circ/\text{min}$ . Il valore di  $\text{CO}_2$  è stato valutato utilizzando una rottura di pendenza della curva TG, individuabile intorno ai  $750^\circ\text{C}$ . L'analisi gasvolumetrica ha confermato per tutti i campioni il dato ricavato dall'analisi TG.

Per ogni campione è stato ricavato un dato relativo alla quantità di  $\text{H}_2\text{O}$  di adsorbimento, variabile in base alla natura dei minerali argillosi. Per ottenere questo si è valutata la perdita percentuale in peso del campione lasciato a temperatura ambiente in flusso di  $\text{CO}_2$  secca fino al raggiungimento di peso costante.

Dalle curve TG e DTG si sono ricavati anche i valori percentuali di  $\text{H}_2\text{O}^-$  (fino a  $250^\circ\text{C}$ ) e di  $\text{H}_2\text{O}^+$  (da  $250^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$ ) dopo sottrazione del valore di  $\text{CO}_2$ .

Le analisi relative ad elementi maggiori, minori ed in traccia sono state eseguite sempre su polvere preventivamente riscaldata in forno a  $850^\circ\text{C}$  per un tempo di circa 12 ore: ciò allo scopo di evitare errori di pesata, piuttosto frequenti in campioni con alta percentuale in  $\text{H}_2\text{O}$  di adsorbimento, e per facilitare la preparazione ed il mantenimento delle pastiche per XRF. Dosaggi spettrografici di alcuni elementi su campioni prima e dopo l'essiccamento non hanno evidenziato significative variazioni nel chimismo relative agli elementi più volatili.

Le singole determinazioni sono state effettuate: a) Na, Mg e Li mediante spettrofotometria di assorbimento atomico (Perkin Elmer 303); b) B mediante spettrografia ottica (Hilger E 478) secondo il metodo di BOCCHI & MINGUZZI (1979); c) i rimanenti 26 elementi mediante fluorescenza di raggi X (Philips 1410) secondo i metodi proposti da FRANZINI et al. (1975) per gli elementi maggiori e LEONI & SAITTA (1976) per le tracce,

esclusi Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Th e Pb per i quali si è usato il metodo del rapporto picco netto/fondo.

I dati analitici così ottenuti sono stati ricalcolati, dopo sottrazione dei valori di  $\text{SiO}_2$  equivalente a quarzo % e CaO e  $\text{CO}_2$  equivalenti a calcite %, sulla base della sola  $\text{H}_2\text{O}^+$ . La scelta di questo dato, e non di  $\text{H}_2\text{O}$  tot., è stata fatta per rendere i dati più omogenei e confrontabili. La mancanza di correlazioni significative tra il contenuto % di calcite e le concentrazioni dei singoli elementi in traccia nei campioni tout-venant è stata interpretata come indicativa di contenuti scarsi o assenti di questi nel carbonato, e quindi tali da non richiedere correzioni specifiche per il contributo della calcite.

### Risultati analitici

Nelle tabelle 1, 2 e 3 vengono riportati, sezione per sezione, i risultati delle analisi chimiche, unitamente a quelli dell'analisi mineralogica delle fasi argillose (MEZZETTI et al., 1980), seguendo l'ordine stratigrafico dei campioni dal basso verso l'alto.

*Sezione Missano* (tab. 1) - I risultati analitici indicano che i prodotti pelitici presentano chimismo abbastanza omogeneo. Si staccano solamente i campioni A47 e A32, più poveri in  $\text{SiO}_2$ , Ni e Cr, ma più ricchi in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e B rispetto a tutti gli altri, nei quali è evidente l'impronta della presenza del serpentino (aumento di MgO, MnO, Ni e Cr, e calo di B).

Talora concentrazioni anomale di Zr, Y e Nb testimoniano la presenza di minerali accessori.

*Sezione Zocchetta* (tab. 2) - È caratterizzata dai campioni a sola smectite che presentano chimismo particolare (più  $\text{SiO}_2$ , Zr e Th, e meno  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{K}_2\text{O}$ , Li, B, Rb e metalli di transizione). Per i rimanenti campioni i caratteri fondamentali rispecchiano quelli visti in precedenza nella sezione n. 1, ma con maggior tenore in  $\text{SiO}_2$ .

Il campione A14 alla base della serie, ma di collocazione stratigrafica non ben definita, presenta caratteri peculiari ed intermedi tra quelli di A47 e A32 di sezione 1.

TABELLA 2

Composizione chimica (% in peso e ppm) e percentuali relative dei minerali argillosi (da MEZZETTI et al., 1980) dei campioni della sez. 2 (Zocchetta) delle Marne di Antognola nella zona di Zocca (Modena)

	A14	A13	A12	A2	A3	A4	A6	A7	A8	A9	A11	A10	A1
SiO <sub>2</sub>	40.58	49.31	57.97	66.10	66.89	66.42	68.89	51.26	60.33	57.85	59.39	66.37	58.09
TiO <sub>2</sub>	0.95	0.91	0.89	0.46	0.47	0.35	0.49	0.70	0.63	0.67	0.61	0.48	0.74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.21	23.96	16.05	14.41	14.90	17.01	15.68	17.32	16.93	16.72	16.09	16.13	18.89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t.	13.73	10.81	8.85	4.92	4.85	5.46	3.77	11.30	7.76	9.22	7.37	4.92	8.38
MnO	0.24	0.10	0.09	0.08	0.12	0.10	0.10	0.67	0.23	0.22	0.21	0.09	0.39
MgO	6.88	3.47	4.35	2.60	2.36	2.62	2.72	4.24	3.71	3.20	3.83	3.34	4.18
CaO	-	0.35	3.90	2.89	2.19	0.47	1.51	5.97	-	-	2.46	1.52	0.51
Na <sub>2</sub> O	0.73	0.63	0.16	0.12	0.18	0.18	0.11	0.67	0.46	0.36	0.42	0.29	0.39
K <sub>2</sub> O	6.20	4.42	0.49	1.36	2.00	1.14	0.89	5.30	4.64	4.43	4.43	0.63	3.81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.08	0.17	0.06	0.04	0.05	0.04	0.32	0.19	0.16	0.19	0.05	0.17
H <sub>2</sub> O	5.34	5.96	7.08	7.00	6.00	6.20	5.80	2.25	5.12	7.17	5.00	6.18	4.45
ppm													
Li	131	114	82	39	47	69	24	78	89	82	92	47	94
B	209	220	24	37	36	37	35	176	172	177	170	26	179
Sc	33	26	19	13	9	10	10	43	27	27	24	14	39
V	263	243	47	34	24	27	25	193	199	213	188	20	217
Cr	293	160	36	65	25	31	24	235	210	193	219	17	179
Co	49	25	9	7	2	7	5	23	28	23	20	7	19
Ni	256	94	56	54	21	46	24	189	241	184	172	22	157
Cu	109	84	50	28	21	29	31	135	114	89	118	22	117
Zn	220	168	131	98	77	76	99	195	281	261	222	100	221
Ga	34	28	16	22	19	16	19	37	27	28	29	18	19
Rb	262	210	28	77	108	90	49	235	231	249	234	54	186
Sr	497	145	170	386	447	439	444	580	455	113	515	378	739
Y	46	39	52	50	39	30	58	48	41	59	39	34	40
Zr	159	139	306	197	204	231	140	144	133	177	112	273	143
Nb	21	22	22	18	16	16	33	17	12	30	13	21	14
Ba	464	314	524	534	746	431	387	529	308	340	338	781	883
La	71	63	49	86	54	41	100	35	29	49	35	68	51
Ce	110	86	82	137	88	84	143	54	41	65	48	106	63
Pb	28	16	20	21	19	33	29	31	21	20	17	46	10
Th	21	20	18	34	24	30	52	12	15	15	11	36	8
%													
SERP.	-	-	-	-	-	-	-	6	6	4	6	-	-
ILLITE	66	38	-	-	-	-	-	72	64	46	66	-	33
SMECT.	-	51	100	100	100	100	100	22	30	50	28	100	67
CAOL.	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CLORITE	34	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Sezione Castellino (tab. 3) - La composizione mineralogica simile di 4 dei 5 campioni studiati è rispecchiata da un chimismo omogeneo e molto vicino a quello della maggioranza dei campioni di sez. 1. Si stacca il campione A40, costituito da un aggregato

criptocristallino di fasi della silice e fillosilicati con microfossili silicei.

Tra le tracce spiccano gli elevati contenuti in Ba di A37 e A38 indicativi della probabile presenza di baritina.

I caratteri geochimici degli elementi mag-

TABELLA 3

Composizione chimica (% in peso e ppm) e percentuali relative dei minerali argillosi (da MEZZETTI et al., 1980) dei campioni della sez. 3 (Castellino) delle Marne di Antognola nella zona di Zocca (Modena)

%	A42	A41	A40	A38	A37
SiO <sub>2</sub>	56.44	53.45	76.50	57.15	54.75
TiO <sub>2</sub>	0.73	0.66	0.35	0.69	0.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.07	18.84	8.28	17.68	19.66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t.	8.43	8.72	3.70	8.66	8.01
MnO	0.17	0.19	0.19	0.16	0.38
MgO	6.14	5.16	2.53	5.55	6.53
CaO	0.47	-	2.13	-	-
Na <sub>2</sub> O	0.56	0.44	0.23	0.46	0.61
K <sub>2</sub> O	3.99	4.65	1.91	4.06	4.85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.20	0.12	0.20	0.32
H <sub>2</sub> O	4.90	7.69	4.06	5.39	4.07
ppm					
Li	84	96	28	105	61
B	156	195	96	207	169
Sc	29	24	15	27	39
V	211	202	112	225	236
Cr	399	235	125	306	241
Co	24	25	20	25	31
Ni	263	172	102	256	255
Cu	97	97	73	105	136
Zn	155	191	157	257	286
Ga	24	28	-	29	19
Rb	199	220	114	200	214
Sr	456	421	684	582	797
Y	33	36	32	46	48
Zr	119	120	96	133	156
Nb	12	15	8	14	16
Ba	127	663	798	6127	1380
La	25	31	23	34	41
Ce	36	30	40	57	64
Pb	17	19	20	32	22
Th	23	12	3	17	16
%					
SERP.	21	8	-	17	10
ILLITE	48	47	-	45	51
SMECT.	22	39	-	27	29
CAOL.	4	2	-	4	4
CLORITE	5	4	-	7	6

giori risultano complessivamente abbastanza coerenti con la mineralogia delle fasi argillose. Esistono però talora eccessi di SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che fanno pensare alla presenza di ossidi e idrossidi amorfi. I campioni a sola smectite presentano un chimismo tipico delle montmorilloniti (WEAVER & POLLARD, 1973; GRIM, 1978).

Per quanto riguarda gli elementi in traccia i dati della letteratura in genere risultano scarsi e relativi ad « argille » in senso lato. I risultati ottenuti sono comunque coerenti con le medie mondiali (WEDHEPOL, 1969) se si eccettuano i campioni a sola smectite che presentano un chimismo delle tracce particolare.

Per meglio analizzare le relazioni tra fasi argillose e chimismo è stata calcolata la matrice di correlazione su 20 campioni, escludendo cioè quelli a sola smectite ed il campione A40. I risultati ottenuti, relativi a correlazioni positive con significatività > 95 %, sono i seguenti:

*Serpentino*: MgO, Cr, Ni.

*Illite*: K<sub>2</sub>O, Rb.

*Caolinite*: TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B, V, La, Ce.

*Clorite*: TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li, B, V, Co, Rb, La, Ce, Th.

*Smectite*: nessuna correlazione positiva, ma negativa quella con illite e di conseguenza con K<sub>2</sub>O e Rb.

## Discussione e conclusioni

I risultati analitici e le relazioni sottolineate, oltre che indicare come si ripartiscono preferibilmente gli elementi nelle diverse fasi, sembrano interessanti per ricostruire la storia genetica del sedimento. È infatti possibile entro certi limiti stabilire se il minerale argilloso sia di neoformazione o detritico, e in questo caso risalire al prodotto di partenza.

A questo proposito si possono fare le seguenti osservazioni e deduzioni:

1) Il serpentino conferma la propria origine detritica legata allo smantellamento di masse ofiolitiche serpentizzate. In tale senso risultano indicative le correlazioni positive del serpentino con MgO, Cr e Ni e le concentrazioni elevate di questi elementi nei campioni più ricchi di serpentino, impoveriti peraltro in B con il quale il minerale ha correlazione negativa. Ciò è in accordo

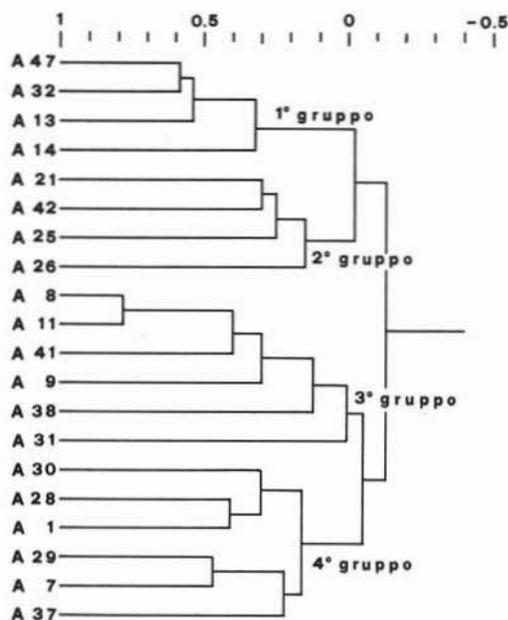


Fig. 1. — Dendrogramma (modo Q) ottenuto utilizzando tutti i parametri riportati nelle tab. 1, 2 e 3. A sinistra sono indicate le sigle dei campioni ed in alto i valori dei coefficienti di correlazione.

con quanto segnalato da FAUST et al. (1956) per serpentini di derivazione da rocce ultrafemiche nei confronti di quelli legati a fenomeni di contatto su carbonati.

2) La clorite si correla positivamente con numerosi elementi, differenti però da quelli del serpentino, con il quale è in correlazione inversa. Queste osservazioni permettono di ipotizzare provenienze diverse per serpentino e clorite, ed un'origine detritica di quest'ultima legata ad originari prodotti biotitici (indicative al riguardo sono le correlazioni positive con  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ , Rb e Th).

3) L'illite presente sembra avere caratteristiche diverse nel campione A47 (e forse anche A32) rispetto agli altri. In questo infatti il contenuto totale in B è più elevato e di conseguenza l'illite, che ne è il principale portatore rispetto alla clorite e caolinite presenti (HARDER, 1970), risulta arricchita in B, indicando un'origine essenzialmente per neoformazione in ambiente marino. Caratteristiche opposte hanno i rimanenti campioni che mostrano contenuti in B troppo

bassi perchè l'illite presente possa considerarsi « illite vera », cioè di neoformazione, secondo HARDER (1970) e CORADOSI et al. (1980). La natura fondamentalmente detritica della illite nella maggioranza dei campioni è inoltre confermata dalle correlazioni con  $K_2O$  e Rb, indicative di origine per « weathering » di feldspati e miche (BUTLER, 1953 e 1954).

4) Le smectiti dei campioni misti risultano diverse da quelle dei livelli monomineralici. Ciò è abbastanza chiaro confrontando campioni di questo genere con A1, particolarmente ricco in smectite ma con chimismo differente, e osservando come i tenori in B e Li non cambino nei campioni A7, A8, A9 e A11, ove la somma smectite+illite resta costante ma cambiano le proporzioni dei due minerali. Se la smectite avesse le stesse caratteristiche di quella degli strati puri i valori di B, Li ed elementi di transizione dovrebbero diminuire all'aumentare della smectite. Si può pensare pertanto che illite e smectite in questi campioni presentino somiglianze compositive almeno in queste tracce, staccandosi le smectiti dalle altre già menzionate dei livelli puri. Verosimilmente, se ancora si tratta di prodotti di trasformazione di vulcanoderivati, è necessario attribuire loro una storia genetica e deposizionale più complessa.

Ulteriori indicazioni che la geochimica di questi prodotti permette di ottenere riguardano la possibilità di correlare campioni di sezioni diverse.

A tale fine sui 20 campioni che presentano più fasi argillose è stata eseguita la « cluster analysis » utilizzando tutti i parametri a disposizione riportati nelle tabelle 1, 2 e 3, ed i cui risultati sono riassunti nel dendrogramma di figura 1. Vengono evidenziati 4 gruppi di campioni che a grandi linee sembrano corrispondere rispettivamente ai campioni dei livelli inferiori (gruppo 2), a quelli sommitali (gruppo 3) e a quelli intermedi (gruppo 4), mentre il gruppo 1 riunisce campioni basali appartenenti alle formazioni di letto o di incerta collocazione. Questo risultato, che per gli autori ha per ora solo un valore indicativo, lascia ben sperare per quando si disporrà di un maggior numero di dati provenienti da diverse serie collegate alla stessa problematica.

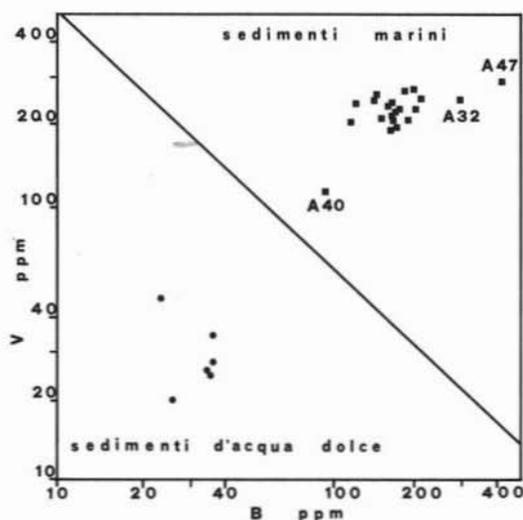


Fig. 2. — Diagramma B-V da POTTER et al. (1963). Tondo: campioni a sola smectite; quadrato: tutti gli altri.

Infine risulta interessante analizzare il significato paleoambientale della geochemica delle Marne di Antognola, pur tenendo ben presente che, soprattutto a causa dei fenomeni postdeposizionali, le indicazioni che si possono ottenere trovano gli Autori in parziale disaccordo sul significato di determinati elementi (Ga ad esempio) pur ammettendo che l'uso della geochemica possa essere un utile aiuto nelle interpretazioni paleoambientali (KEITH & DEGENS, 1959; POTTER et al., 1963; DEWIS et al., 1972; PERRY, 1972; KAZAKOV et al., 1975).

Le concentrazioni di elementi in traccia quali B, Li, Ga, V ed il rapporto K/Rb come indicatori paleoambientali e l'uso di B e V nel diagramma di POTTER et al. (1963) di figura 2 indicano ambiente marino per tutti i campioni della Formazione delle Marne di Antognola — esclusi quelli a sola smectite — con un buon addensamento di punti. Interessante è la posizione dei campioni A47 e A32 che, staccandosi dagli altri, si confermano differenti anche in questo diagramma.

I campioni a sola smectite cadono invece nel campo delle acque dolci, in contrasto con l'evidenza geologica, sottolineando la diversità di queste smectiti rispetto agli altri minerali argillosi studiati, e confermando l'ipotesi di MEZZETTI et al. (1980) di una

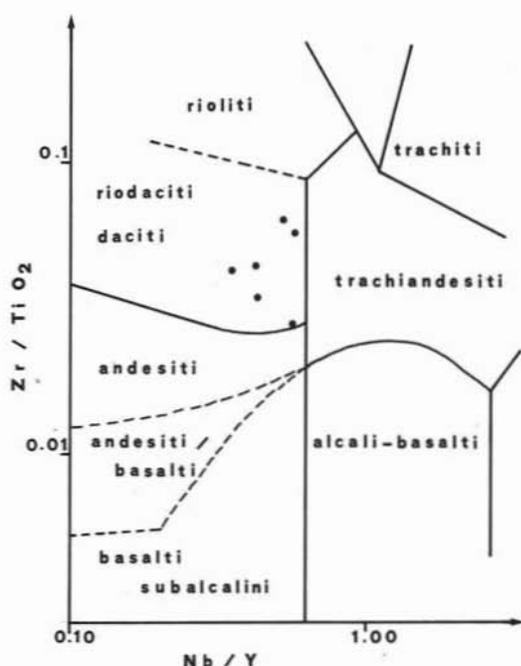


Fig. 3. — Diagramma  $Zr/TiO_2-Nb/Y$  da WINCHESTER & FLOYD (1977). Sono riportati i campioni a sola smectite.

formazione rapidissima da prodotti vulcano-derivati caldi dei quali è stato mantenuto il chimismo (eccettuati CaO, alcali e Ni). Simile genesi sembra possa ipotizzarsi anche per il campione A40 che, pur cadendo nel campo dei sedimenti di acque marine, è nettamente spostato verso il limite con il campo delle acque dolci, e nel quale l'abbondanza di silice derivata dalla trasformazione dei prodotti vulcanici stessi ha provocato attività biologica e precipitazione diretta di fasi della silice, come già osservato da MEZZETTI et al. (1980).

Il particolare tipo di genesi dei campioni a sola smectite, evidenziato dai dati chimici ottenuti, autorizza l'uso dei diagrammi tipici delle vulcaniti per studiare i caratteri petrochimici dei prodotti vulcanici originari, come recentemente già tentato da HUFF et al. (1981) per K-bentoniti ordoviciane.

Il diagramma  $Zr/TiO_2-Nb/Y$  (WINCHESTER & FLOYD, 1977) di figura 3 indica che le smectiti in esame derivano da prodotti ad affinità subalcalina e composizione dacitico-riodacitica. Il diagramma Zr-Sr

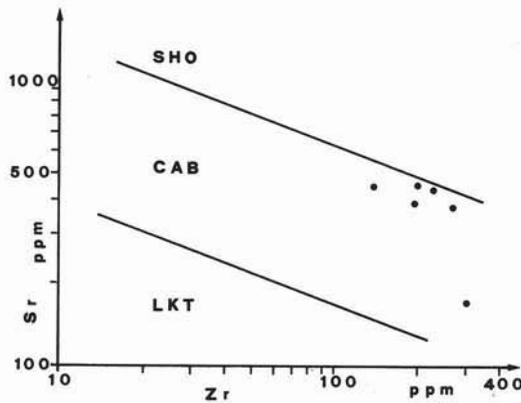


Fig. 4. — Diagramma Zr-Sr da PEARCE (1973). Sono riportati i campioni a sola smectite.

(PEARCE, 1973) sottolinea l'affinità calcalkalina (fig. 4).

Tutto questo concorda con il chimismo di prodotti vulcanoderivati oligo-miocenici segnalati frequentemente in Appennino: si tratta però per lo più, di cineriti i cui caratteri, descritti petrochimicamente da MEZ-

ZETTI & OLIVIERI (1964) e MEZZETTI (1969) per alcune aree dell'Appennino centro-settentrionale, sono inseriti in un quadro geologico più ampio da WEZEL (1976) e da LOCARDI & VEZZANI (1980) insieme a campioni provenienti da diverse altre zone dell'Appennino.

La somiglianza nel chimismo e l'affinità petrogenetica di tutti questi prodotti coevi permettono di ipotizzare una loro comune dipendenza dello stesso evento magmatico.

È intenzione degli autori approfondire l'argomento studiando numerose altre sezioni in prodotti coevi appenninici, e individuare, attraverso il chimismo, alcuni livelli che possano essere utilizzati come livelli guida per correlazioni intra- ed interbacinale.

*Ringraziamenti.* — Gli autori esprimono viva gratitudine al sig. A. MORDENTI per l'esecuzione delle analisi gasvolumetriche di CO<sub>2</sub> ed al sig. G. GRASSI per aver curato il collegamento interattivo con il Centro di Calcolo Interuniversitario (C.I.N.E.C.A.) e per la collaborazione nella fase di elaborazione statistica mediante programma « MINT ».

Ricerca condotta con il contributo finanziario del C.N.R. (Contr. 80.02606.05) e del Ministero P.I..

## BIBLIOGRAFIA

- BOCCHI C. & MINGUZZI V. (1979) - *Dosaggio del boro nei silicati mediante spettrografia d'emissione. Contributo alla conoscenza di rocce Standard Internazionali.* Miner. Petrogr. Acta, 23, 175-187.
- BUTLER J.R. (1953) - *The geochemistry and mineralogy of rock weathering. 1) The Lizard area, Cornwall.* Geochim. et Cosmochim. Acta, 4, 157-178.
- BUTLER J.R. (1954) - *The geochemistry and mineralogy of rock weathering. 2) The Nordmarka Area, Oslo.* Geochim. et Cosmochim. Acta, 6, 268-281.
- CORADOSSI N., CORAZZA E., FRANCHI R. & VANNUCCI S. (1981) - *Geochimica dei sedimenti pelitici messiniani della Sicilia: relazione tra contenuto di boro e minerali argillosi.* Rend. Soc. It. Min. Petr., 37 (1), 335-348.
- DEWIS F.J., LEVINSON A.A. & BAYLISS (1972) - *Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada - IV. Boron-salinity-clay mineralogy relationships in modern deltas.* Geochim. et Cosmochim. Acta, 36, 1359-1375.
- FABRI B., GAZZI P. & ZUFFA G.G. (1973) - *La determinazione della componente carbonatica nelle rocce.* Miner. Petrogr. Acta, 19, 137-154.
- FAUST G.T., MURATA K.J. & FAHEY J.J. (1956) - *Relation of minor-element content of serpentinites to their geological origin.* Geochim. et Cosmochim. Acta, 10, 316-326.
- FRANZINI M., LEONI L. & SAIITTA M. (1975) - *Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza X basata sulla correzione completa degli effetti di matrice.* Rend. Soc. It. Min. Petrol., 31 (2), 365-378.
- GRIM R. (1978) - *Bentonites. Geology, mineralogy, properties and uses.* Elsevier, Amsterdam, 256 pp..
- HARDER H. (1970) - *Boron content of sediments as tool in facies analysis.* Sediment. Geol., 4 (2), 153-175.
- HUFF W.D. & TURKMENOGLU A.G. (1981) - *Chemical characteristics and origin of ordovician K-bentonites along the Cincinnati arch.* Clays and Clay Minerals, 29 (2), 113-123.
- KAZAKOV G.A., BOROVIK-ROMANOVA T.F. & YERMISHKINA A.I. (1975) - *Variation in time of boron and fluorine content in authigenic marine mi-*

- nerals (illustrated by glauconites)*. Geokhimiya, 9, 1355-1371.
- KEITH M.L. & DEGENS E.T. (1959) - *Geochemical indicators of marine and fresh-water sediments*. Researches in Geochemistry, 38-61 (Abelson ed.), John Wiley, New York.
- LEONI L. & SAITTA M. (1976) - *X-ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rocks and mineral standards*. Rend. Soc. It. Min. Petrol., 32 (2), 479-510.
- LOCARDI E. & VEZZANI L. (1980) - *Orogenèses, métamorphismes, plutonismes et paléo-volcanisme dans l'Appennin*. Introduction à la Geologie Generale d'Italie et Guide à l'Excursion 122 a (G. Fagnani & P. Zuffardi Eds.), 26° Congres Geologique International, Paris - France, 1980. Soc. It. Min. Petrol..
- MEZZETTI R. (1969) - *Studio petrografico di ceneri vulcaniche appenniniche. I: le intercalazioni langhiane dell'Emilia e delle Marche*. Miner. Petrogr. Acta, 15, 9-34.
- MEZZETTI R., MORANDI N. & PINI G.A. (1980) - *Studio mineralogico delle porzioni pelitiche nelle « Marne di Antognola » della zona di Zocca (Modena)*. Miner. Petrogr. Acta, 24, 57-75.
- MEZZETTI R. & OLIVIERI R. (1964) - *Intercalazioni cineritiche di età oligocenica e miocenica dell'Appennino centro-settentrionale*. Miner. Petrogr. Acta, 10, 129-147.
- PEARCE J.A. (1973) - *Some relationship between geochemistry and tectonic setting of basic volcanic rocks*. D. Thesis, Univ. East Anglia.
- PERRY E.A. jr. (1972) - *Diagenesis and the validity of the boron paleosalinity technique*. Amer. Journ. Sci., 272, 150-160.
- POTTER P.E., SHIMP N.F. & WITTERS J. (1963) - *Trace elements in marine and fresh-water argillaceous sediments*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 17, 669-694.
- WEAVER C. & POLLARD L.D. (1973) - *The chemistry of clay minerals*. Elsevier, Amsterdam, 213 pp..
- WEDHEPOL H.K. Exec. Edit. (1969) - *Handbook of Geochemistry*. Springer Verlag, Berlin.
- WEZEL F.C. (1976) - *Widespread manifestations of Oligocene-Lower Miocene volcanism around western Mediterranean*. International Symposium on the structural history of the Mediterranean basins. Split (Yugoslavia), 25-29 october 1976. (B. Biju-Douval and L. Montadert eds.), Editions Technip, Paris.
- WINCHESTER J.A. & FLOYD P.A. (1977) - *Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements*. Chem. Geol., 20, 325-343.