

GIOVANNI COCCO

CONTRIBUTI ALLA CONOSCENZA DELLA GENESI DEL GRANITO ELBANO: GEOCHIMICA DELLO STRONZIO E DEL BARIO

Riassunto. — In alcuni campioni di granito elbano sono state eseguite determinazioni quantitative di Sr e Ba per via spettrografica, di Ca, Fe, Ti e Mg per via chimica. Dai valori ottenuti risulta che il granito ha una composizione abbastanza uniforme e non ha assimilato le rocce dell'immediato contatto. I valori delle concentrazioni ed il rapporto Sr/Ba fanno presumere che il granito o non ha avuto origine da un magma granitico vero e proprio, oppure il magma stesso ha interagito in profondità con sedimenti carbonatici.

Summary. — In some samples of granite from the island of Elba there have been ascertained by spectrographical means the quantities of Sr and Ba, and by chemical means the quantities of Ca, Fe, Ti and Mg. From the values obtained it results that granite has a fairly uniform composition, and has not assimilated the rocks of its immediate contact. The values of the concentrations and the ratio Sr/Ba let us assume that the granite either has not originated from a real granitic magma, or the magma itself has reacted in depth with sediments of carbonates.

Zusammenfassung. — In einigen Mustern von Granit aus der Insel Elba wurden Sr und Ba auf spectrographischem Wege, und Ca, Fe, Ti und Mg auf chemischem Wege genau festgestellt. Aus den so erhaltenen Wertungen geht hervor, dass der Granit eine ziemlich gleichförmige Beschaffenheit hat und nicht das Gestein seines allernächsten Kontakts assimilierte. Die Werte der Konzentrationen und das Verhältniss Sr/Ba lassen annehmen, dass der Granit entweder keinen Ursprung aus einem granitischen Magma im wahren Sinne des Wortes gehabt hat, oder das Magma selbst in der Tiefe mit Sedimenten von Karbonaten reagiert hat.

Introduzione.

Delle rocce magmatiche dell'Elba si sono occupati nel passato molti Autori (3) (8) (11) (21) (22) che hanno dato delle descrizioni petrografiche accurate e delle interpretazioni non sempre concordi. Manca invece uno studio moderno, che tratti ed applichi a queste interessanti formazioni le attuali teorie e vedute sulla genesi e sulla messa in posto delle masse granitiche. Molti problemi sono quindi sempre aperti, molte interpretazioni oscure e non soddisfa-

centi; perciò sono state intraprese una serie di ricerche negli Istituti di Mineralogia delle Università di Pisa e di Firenze.

La scopo fondamentale del presente lavoro, parte delle ricerche su menzionate, è quello di portare un contributo alla conoscenza della genesi del granito elbano; il problema è stato affrontato determinando il contenuto in stronzio e bario su diversi campioni prelevati sia all'interno della massa eruttiva sia ai contatti con i diversi tipi litologici.

Il granito elbano.

La parte occidentale dell'isola d'Elba è essenzialmente costituita da un grande ammasso granitico culminante nella cima del monte Capanne. Qui il granito forma un ellissoide con i due assi, le cui proiezioni orizzontali sono rispettivamente di 8 e 10 Km, incrociandosi quasi esattamente sulla proiezione del vertice del monte. L'aspetto generale della roccia è quello caratteristico delle formazioni di analoga struttura petrografica. La vegetazione si arresta a circa 6-700 m.; al di sopra i fianchi della montagna appaiono rudemente modellati in un susseguirsi di sottili creste e torrioni quando la roccia è compatta, in coni rotondeggianti ed in cupole quando presenta delle fratture generalmente subparallele.

Gli agenti atmosferici attaccano la roccia ora corrodendola, per produrvi delle singolari cavernosità — i ben noti tafoni — ora riducendola in grossi blocchi ovoidali; questi talvolta restano attaccati alla massa formando dei pilastri in forma di iperboloidi.

La superficie del granito si presenta generalmente alterata; immediatamente al disotto si trova però la roccia fresca, biancastra con puntini neri, del tutto simile a quella che si estrae dalle numerose cave disseminate nella formazione.

Nel suo insieme l'aspetto della cupola granitica di M. Capanne è essenzialmente quella di una massa plutonica che abbia sollevato e scardinato le formazioni autoctone, delle quali non rimangono adesso che lembi isolati intorno alla cupola stessa. Essa potrebbe considerarsi — ammesso che successive ricerche lo confermino — come una delle numerose grosse estrusioni di un unico batolite sottostante di cui fanno parte Gavorrano, Campiglia, le isole del Giglio e di Monte Cristo e forse la base profonda della zona di Larderello.

L'anello metamorfico, relativamente poco esteso se si tien conto della considerevole massa granitica dalla quale è stato prodotto, è costituito (22) da scisti diasprigni, ftanitici, con pirite e vene granitiche, scisti micaceo-arenacei, scisti variegati manganeseiferi e scisti ardesiaci macchiettati, calcari compatti e ceroidi a lastre, calcari e cipollini saccaroidi per lo più grigi o verde chiaro. Altrove affiorano rocce verdi in parte trasformate. Al disopra di questo anello metamorfico ofiolitifero, particolarmente evidente ad est del M. Capanne, si trova un complesso costituito da (32) una fitta alternanza di calcare grigio, talora scurissimo, con marne e marne argillose e strati di arenarie. Tale complesso appartenente ad un'unica formazione — flysch — è considerata (5) di età oligocenica e per i suoi termini superiori forse miocenica; esso non presenta alcun segno di metamorfismo. Alla periferia del M. Capanne la formazione ofiolitifera è fittamente intersecata da una rete di filoncelli di porfido granitico, granito porfirico ed aplitico. Il flysch invece contiene unicamente filoni, spesso interstratificati, di porfido granitico a volte in quantità preponderante sulla roccia sedimentaria. Questo porfido forma anche degli ammassi di notevoli dimensioni sia nella parte centrale dell'isola che nel versante Nord dell'anello periferico. Il porfido, che talvolta viene a contatto col flysch, genera in questo scarsi fenomeni metamorfici. I fatti fin qui esposti inducono a precisare che il flysch già intersecato dai filoni-strato e dagli ammassi di porfido granitico sia scivolato gravitativamente (33) in un periodo successivo all'intrusione granitica. L'età del granito quindi non può essere anteriore al cretaceo e all'eocene in quanto attraversa la formazione ofiolitica che appartiene a questi livelli; ammessa poi la quasi identità fra graniti e porfidi, l'età dei primi deve essere compresa tra l'oligocene ed il miocene, dato che la formazione del flysch interessata dalle manifestazioni magmatiche è di questa età.

Dal punto di vista mineralogico-petrografico la granitite di M. Capanne è una roccia a grana media costituita essenzialmente da quarzo, plagioclasio, ortoclasio e biotite con accessori apatite, zircono e subordinatamente titanite e talvolta tormalina. Nella massa sono disseminati sporadicamente grossi cristalli di ortoclasio inglobanti gli stessi elementi del granito, specialmente la biotite e il plagioclasio. Frequenti sono le concentrazioni melanocrate ricche di biotite. La massa della roccia è attraversata da nume-

rosi filoni sia di tipo aplitico, tormalinifero o no, sia di tipo porfirico con fenocristalli di ortoclasio, plagioclasio, quarzo e mica (6).

Tra le rocce porfiriche si possono distinguere tre tipi fondamentali: i porfidi granitici a grossi fenocristalli prevalentemente di ortoclasio — talvolta di quarzo — con pasta fondamentale granulitica; porfidi granitici normali con fenocristalli egualmente sviluppati, di ortose e di quarzo con massa fondamentale molto compatta; apfite porfirica tormalinifera nota col nome improprio di "eurite". Quest'ultima è bianca, compattissima a struttura decisamente aplitica con piccoli fenocristalli di quarzo e feldspati e con addensamenti tormaliniferi.

Infine, tenendo presenti le poche analisi riportate dalla letteratura (23) (4) (9) (10) e le formule magmatiche per esse calcolate dal Burri (7), si può asserire che il granito normale appartiene ad un magma granodioritico adamellitico; i filoni porfirici sono derivabili da un magma compreso fra l'aplitico-granitico e l'aplitico-granitico-alciano. I porfidi invece rientrano tra le formule magmatiche rapachivitica e aplitico-granitica. Il granito elbano quindi è, almeno dal punto di vista magmatico, strettamente legato ai graniti delle isole del Giglio e di Montecristo e a quelli, di Gavorrano e di Campiglia. Volendo estendere tali considerazioni si potrebbe arrivare ad affermare che anche le rocce effusive della Toscana — Roccastrada, Capraia, Radicofani e Amiata — entrano nel quadro magmatico generale in cui sono comprese le rocce granitiche elbane.

Geochimica dello stronzio e del bario.

Stronzio e bario pur essendo noti come elementi poco diffusi in natura e considerati fra gli elementi in tracce della litosfera, vi sono tuttavia presenti in quantità non indifferente e di gran lunga superiore a quella di altri che essendo localizzati in pochi punti della crosta terrestre sembrano più abbondanti.

Stronzio e bario sono invece diluiti nella maggior parte delle rocce, sia eruttive che sedimentarie, ma solo raramente formano minerali propri.

Il loro comportamento geochimico dipende essenzialmente dalle dimensioni del raggio ionico; infatti, quanto minore è il raggio tanto più stabile è il legame fra gli ioni nella struttura cristallina e quindi più elevato il punto di fusione dei minerali che per ciò

crystallizzano per primi, mentre il residuo fuso si arricchisce degli elementi a raggio ionico sempre maggiore. Questa regola seppur generale non sempre si verifica; vi sono infatti elementi che non la seguono affatto: ciò dimostra che il raggio ionico non è il solo fattore determinante la distribuzione dei minerali nelle rocce.

Stronzio e bario, elementi a grande raggio ionico, seguono questa legge: essi sono assenti fra i minerali del primo stadio della differenziazione magmatica, mentre si trovano in quelli del secondo, chiamato "essenziale", dal Sahama (29), al quale appartiene la serie delle rocce eruttive: gabbri, dioriti e graniti.

In queste rocce, sono presenti non con composti propri ma come vicarianti in altri minerali di elementi di raggio e di carica tali da permettere la sostituzione isomorfofgena.

Gli elementi che per il loro raggio e la loro carica ionica possono essere rispettivamente sostituiti da stronzio e bario sono il calcio ed il potassio che rappresentano anche gli elementi tra i più diffusi nelle rocce eruttive. Stronzio e bario possono inoltre sostituirsi reciprocamente e lo stronzio può sostituire il piombo nei suoi minerali.

Tenendo presenti i raggi ionici in \bar{A} degli elementi considerati:

Ca	1,06
Sr	1,27
K	1,33
Ba	1,43

risulta chiaro che, se è possibile la sostituzione Sr-Ca nei minerali a grande tolleranza reticolare (26), molto difficile è quella Ba-Ca, essendo notevole la differenza di grandezza dei loro raggi. Stronzio e bario possono invece sostituire l'ione K, e tale sostituzione di un ione monovalente con uno bivalente viene a realizzarsi facilmente poichè tanto maggiore è la carica, tanto maggiore è il campo di attrazione coulombiana che viene a stabilirsi in seno al reticolo (14) mentre contemporaneamente l'equilibrio elettrico viene mantenuto da sostituzioni in altri punti del reticolo. In questo caso si dice che l'ione bario o stronzio è catturato dal minerale di potassio (25).

Questi cenni sulla possibilità di sostituzione isomorfofgena dei due elementi ci permettono di supporre la loro presenza, convalidata dai dati analitici, nei minerali contenenti calcio e potassio formatisi durante le prime fasi di cristallizzazione magmatica, e quindi nelle rocce che da quei minerali sono prevalentemente costituite.

Da questo punto di vista, particolare interesse offrono fra i silicati: l'ortoclasio, il plagioclasio e le miche, in quanto sono i principali portatori di stronzio e bario nelle rocce eruttive.

La struttura dell'ortoclasio ospiterà facilmente l'uno e l'altro; quella dei plagioclasii lo stronzio poichè l'entrata del bario richiederebbe un allargamento del reticolo del 35 % circa (27); fenomeno analogo si ha nelle miche dove la biotite, per la presenza del potasio, conterrà notevoli quantità di stronzio e bario, mentre la flogopite e la muscovite, per la presenza del calcio, conterranno quasi esclusivamente stronzio.

Stronzio e bario formano silicali isomorfi col feldspato potassico, confrontando però le concentrazioni di questi due elementi raggiunte nell'ortoclasio si nota un valore più alto per il bario. Questo fatto si può spiegare tenendo presente che i plagioclasii, in genere idiomorfi rispetto all'ortose, sottraggono dalla massa fusa una grande quantità di stronzio — vicarianza stronzio-calcio —, che quindi è impoverito nei minerali di successiva cristallizzazione.

Esiste in natura un feldspato baritico: la celsiana, ottenuto anche sinteticamente (15) che forma cristalli misti con l'ortoclasio il quale può esservi presente nella misura massima del 29 %.

Da ricerche effettuate risulta che, essendo la temperatura di fusione della celsiana pura più elevata di quella dei cristalli misti col 29 % di ortoclasio, essa cristallizza per prima lasciando il residuo fuso sempre più povero di bario; che ciò avvenga anche in natura è dimostrato dal fatto che i feldspati di prima cristallizzazione, esempio sanidino, sono più ricchi in bario di quelli formati durante la fase pegmatitica.

Le analisi di Engelhardt (14) danno un contenuto di 2700-9000 g/ton di bario in un feldspato di prima cristallizzazione, 170 g/ton nell'amazonite della pegmatite granitica e 470 g/ton nel feldspato di una pegmatite ditroitica.

Se consideriamo il rapporto BaO/K_2O questo andrà diminuendo sempre più col procedere della cristallizzazione dato che la quantità assoluta di bario è talmente piccola che si esaurisce nelle primissime fasi del consolidamento magmatico.

Oltre la biotite già ricordata, la leucite e la nefelina, che contengono sensibili quantità di bario, ci sono ancora altri minerali, quali olivina, granati, epidoti, apatiti, pirosseni ed anfiboli, in cui esso è presente se pure in quantità estremamente piccola. In

alcuni di essi la presenza del bario può essere attribuita ad un loro inquinamento, dato che cationi a piccolo raggio come Fe, Mg e Ca, ivi presenti, non possono essere sostituiti dal bario o per lo meno molto difficilmente.

Anche lo stronzio, data la sua analogia di comportamento col bario, rimane incluso nei minerali formatisi durante i primi stadi della consolidazione magmatica. I minerali da esso preferiti sono ancora fra i feldspati: ortoclasio e plagioclasio; fra le miche: flogopite e muscovite, benchè possa trovarsi anche nella biotite.

La piccola quantità di stronzio, che può essere rimasta dopo la formazione dei minerali della fase magmatica, non compare in quelli della fase pegmatitica e pneumatolitica, comunque solo raramente; stronzio e bario si trovano invece tra i prodotti della fase idrotermale talora anche con minerali propri.

Un esempio di questo fatto è costituito dal noto arricchimento di stronzio e bario nelle zeoliti. Questi minerali infatti, oltre ad avere un reticolo a maglie assai larghe — quindi con elevata tolleranza reticolare — cristallizzano nella fase idrotermale a bassa temperatura e quindi hanno modo di trattenere tutti quegli elementi che si accumulano nei residui della cristallizzazione. Ne sono esempi la heulandite, che può contenere fino al 25 % di bario; la brewsterite, l'armotomo, la welsite e la cabasite. Si conoscono ancora numerosi minerali di stronzio e bario formatisi durante la fase idrotermale: stronzianite, celestina e molti fosfati e carbonati complessi piuttosto rari.

Inoltre lo stronzio può sostituire il calcio nell'aragonite, nella calcite e nella fluorite dei filoni idrotermali; alcune bariti contengono piccole percentuali di stronzio. I minerali idrotermali di bario comprendono: barite, witerite, spesso associata nei filoni mineralizzati a blenda e galena, jalofane comune nella dolomite, barylite, eddingtonite, celsiana ed altri ancora.

Possiamo supporre che il bario presente in questi minerali sia come vicariante, sia con minerali propri, provenga dall'azione dissolvvente delle soluzioni idrotermali sulle rocce circostanti dalle quali verrebbe estratto.

Un esempio di ciò viene dato dalle adularie degli scisti alpini contenenti bario (14). In queste soluzioni aumenta il rapporto Ba/K e parallelamente aumenta quella Ca/Na; questo perchè nella serie celsiana-ortose-plagioclasio il componente a punto di

fusione più elevato viene più facilmente attaccato e disciolto. A differenza dello stronzio il bario non può entrare nei minerali idrotermali di calcio, però può formare in questa fase minerali propri: si conosce infatti l'alstonite: sale doppio di bario e calcio.

Numerosi sono i dati che la letteratura ci fornisce circa la distribuzione dello stronzio e del bario nelle rocce eruttive e sedimentarie. I dati più significativi sono quelli riportati dal Noll (26), da Hevesy e Wurstlin (18), Engelhardt (14) e Sahama (30); da essi si ricava che il contenuto di bario e stronzio varia da un valore minimo nelle rocce basiche ad un massimo in quelle acide: fra queste le sieniti e le nefelinsieniti ne sono le più ricche; esse hanno infatti quale costituente fondamentale un feldspato alcalino, generalmente ortoclasio, a cui può talora associarsi un plagioclasio sodico-calcico. C'è però da tener presente, — fissato un valore medio per il rapporto Ba/Sr —, che questo rapporto è fortemente spostato verso il bario nelle rocce acide, verso lo stronzio in quelle basiche.

Esaminando ora la distribuzione dello stronzio e del bario nelle rocce sedimentarie, occorre accennare contemporaneamente al loro ciclo esogeno, vedere cioè come essi migrano durante il dilavamento dei materiali provenienti dall'alterazione delle rocce e, come, una volta giunti al mare, vengano depositi. Ambedue vanno in soluzione come bicarbonati, cloruri e solfati e come tali trasportati dalle acque continentali possono giungere al mare, però diverso è il loro destino; il rapporto medio Sr/Ba che nelle rocce magmatiche è 0,6 nell'acqua del mare è 260; lo stronzio è qui fortemente arricchito. Solo una piccola quantità viene utilizzata come solfato da alcuni radiolari per il loro guscio, mentre la maggior parte si deposita nei sedimenti calcarei, gessosi e dolomitici.

Lo stronzio si trova solo nei minerali di calcio — calcite, aragonite, gesso, anidrite, dolomite — non essendo possibile la sostituzione nei minerali di potassio (26). Però anche nei sedimenti calcarei la percentuale di stronzio presente non raggiunge gli alti valori delle rocce magmatiche, essendo più difficili a bassa temperatura gli scambi ionici. Fra i minerali sopra ricordati, solo anidrite ed aragonite contengono una sensibile quantità di stronzio; l'alta percentuale, che talora viene trovata nel gesso e nella calcite, è attribuita a celestina presente come impurità. Nelle arenarie ed argille la quantità di stronzio presente è trascurabile. La celestina,

insieme alla stronzianite, rappresenta il principale minerale di stronzio formatosi durante il ciclo esogeno, la prima è sempre associata a calcari, gesso, dolomite o comunque a rocce di deposito salino, dove forma granuli e cristalli, la seconda a rocce esclusivamente calcaree.

Si è cercato di spiegare questo accumulo di celestina nelle rocce sedimentarie considerandola come proveniente da stronzio che, liberatosi nei sedimenti durante la trasformazione anidrite-calcite, si è allontanato come solfato. Secondo Dinger (12) invece lo stronzio, migrato come carbonato, avrebbe reagito, col gesso per formare celestina. Lo stesso minerale potrebbe anche formarsi a spese di soluzioni saline contenenti stronzio.

La celestina è poi sempre associata con fossili a guscio aragonitico; lo stronzio presente nell'aragonite, quando questa si trasforma in calcite, passa in soluzione e viene successivamente precipitato nei fossili come solfato.

Anche il bario può migrare, durante il dilavamento come carbonato e solfato e dare origine, una volta depositatosi, a depositi di barite. Del tutto diverso è il suo comportamento nel ciclo esogeno in relazione a quello dello stronzio, a causa della differenza dei raggi ionici e della densità di carica che tanta importanza ha nei processi di assorbimento.

Le rocce argillose sono le più ricche in bario, poichè lo ione bario più elettropositivo e di grande raggio, viene adsorbito dalle particelle della melma e solo, in piccola quantità, è capace di giungere al mare. L'argilla rossa contiene un massimo di 0,022 % di BaO contro lo 0,047 % delle argille prelevate da vari punti di Europa. Solo in qualche raro caso i depositi marini hanno un considerevole contenuto di bario, tali sono quelli ricchi in manganese.

Le particelle colloidali di $Mn(OH)_4$ cariche negativamente, attraggono gli ioni positivi di bario; molti psilomelani contengono dal 10 al 20 % di BaO. Al contrario le bauxiti, formate originariamente dal colloide positivo $Al(OH)_3$, contengono poco bario.

Le arenarie, data la diversa quantità di materiale argilloso presente, danno contenuti diversi, in media 0,019 % di BaO.

Nelle rocce calcaree il contenuto di bario è molto basso, in media 0,013 % di BaO unicamente dovuto alla presenza di materiale argilloso. Questa povertà di bario nelle rocce calcaree può spiegarsi tenendo presenti due ordini di fatti: in primo luogo, per

il suo raggio ionico troppo grande, la sostituzione isomorfogena con lo ione calcio, già difficile alla temperatura di formazione delle rocce magmatiche, è addirittura impossibile a quella di formazione dei sedimenti. Secondariamente perchè le argille, per il loro forte potere adsorbente, lo asportano completamente.

Tracce di bario, alcuni decimillesimi percentuali di BaO attribuibili ad impurezza da materiale argilloso, si trovano nell'anidrite e nel gesso ed in generale nei sedimenti di evaporazione. Questa percentuale è del resto in accordo con la quantità di bario trovata in tre campioni di acqua marina: $BaO = 0,0001 - 0,0003 \%$.

Determinazione spettrografica dello stronzio e del bario.

Il dosaggio dello stronzio e del bario nei campioni di granito elbano studiati, è stato effettuato a mezzo di analisi spettrografiche. Nel presente lavoro è stato usato il metodo delle righe omologhe modificato; in tal modo è possibile risalire alla concentrazione dal rapporto di intensità fra una o più righe, opportunamente scelte, dell'elemento incognito e una o più di un elemento di riferimento. È stato usato il lantanio, il quale è stato aggiunto sotto forma di La_2O_3 , esente da stronzio e bario, sia nei campioni sia nella miscela base per le scale, naturalmente nelle stesse proporzioni. Il lantanio infatti volatilizza difficilmente come il bario e lo stronzio ed ha uno spettro molto ricco di righe per cui è possibile trovarne alcune di debole intensità, che per forti concentrazioni di lantanio e basse di bario e stronzio rispettivamente, siano confrontabili con le righe di maggiore intensità di questi ultimi.

Dovendosi prendere in esame delle rocce granitiche, la miscela base avrebbe dovuto essere costituita dai seguenti ossidi: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO ; K_2O e Na_2O . Però, essendo stato osservato nel corso di ricerche analoghe (14), che l'influenza degli alcali e degli alcalino terrosi viene eliminata mediante introduzione nella miscela di NaCl nella proporzione del 60%, questi non vi sono stati aggiunti. La stessa quantità di NaCl è stata aggiunta anche nei campioni da esaminare. Come silice si è usata quella lavata del commercio che, in una ripresa spettrografica, è risultata esente da bario e stronzio. Invece l'allumina e l'ossido di ferro commerciali, anche i più puri, contenevano gli elementi che si dovevano determinare. Per ottenere Al_2O_3 purissima si è sciolto dell'alluminio elettrolitico in HCl, si è proceduto alla precipitazione di una prima parte di essa, precipitazione che aveva lo scopo

di trascinare tracce di elementi estranei; la seconda parte del precipitato è risultata purissima allo spettrografo. L'ossido di ferro è stato preparato invece, estraendo, con una soluzione satura di HCl in etere solforico, il cloruro ferrico da una soluzione che lo conteneva. È stato quindi precipitato l'idrossido e questo successivamente calcinato. Un controllo spettrografico ci ha assicurati della sua purezza.

Le sostanze così ottenute sono state unite in modo da avere una miscela contenente il 60 % di SiO_2 , 30 % Al_2O_3 e 10 % Fe_2O_3 ; questa è stata poi mescolata in mortaio di agata nel rapporto 1:1 con NaCl contenente il 28 % di La_2O_3 .

Engelhardt (14) suggerisce una concentrazione del 14 % di La_2O_3 , però questa percentuale non è risultata sufficiente per ottenere righe abbastanza intense da poter confrontare con quelle ottenute con concentrazioni anche molto basse di BaO. Come NaCl abbiamo usato quello preparato nelle saline di Volterra, il quale è esente da Ba e Sr, mentre quello preparato dalle diverse ditte è risultato inquinato da questi elementi. Nell'esecuzione pratica delle scale, di cui sono stati preparati sei termini sia per il Ba sia per lo Sr, abbiamo usato, anzichè miscele solide, soluzioni a contenuto noto degli elementi da dosare. Su vetrini da orologio sono stati pesati g. 0,5 di miscela base per ciascun termine, quindi a ciascuno di essi è stato aggiunto, usando una microburetta divisa in centesimi di cc., la soluzione titolata di BaCl_2 , contenente mg. 0,3957 per cc., secondo la tabella seguente :

termine della scala	cc. di soluzione	mg. Ba	Ba %
S_0	2/10	0,07914	0,0158
S_1	3/10	0,11871	0,0237
S_2	6/10	0,23742	0,0474
S_3	1,2	0,47484	0,0947
S_4	2,4	0,94968	0,1895
S_5	4,8	0,89936	0,3784

A parte è stata fatta la scala contenente contemporaneamente Ba e Sr. Anche per questa è stata preparata una soluzione titolata la quale conteneva mg. 0,05102 di SrCl_2 per cc. Questa è stata

sgocciolata secondo il procedimento prima descritto, su g. 0,2 di miscela base secondo la tabella seguente :

termine della scala	cc. di soluzione	mg. Sr	Sr % ₀
S' ₀	2/10	0,010204	0,00510
S' ₁	3/10	0,015306	0,00765
S' ₂	6/10	0,020612	0,01530
S' ₃	1,2	0,061224	0,03060
S' ₄	2,4	0,122448	0,06118
S' ₅	4,8	0,244886	0,12230

I termini così preparati, dopo essiccamento in stufa, sono stati omogeneizzati mescolandoli per un'ora in mortaio di agata, lavato in precedenza con SiO₂ pura, incominciando da quello con percentuale minore di elemento da dosare.

Per la ripresa, i materiali da esaminare — campioni e scale —, sono stati posti in elettrodi di grafite, esenti da Ba, Sr e La, come è risultato da saggi di purezza eseguiti. I carboncini con la sostanza funzionano da anodo e sono stati torniti all'uopo come è illustrato nella fig. 1. In ciascuno di essi è stato praticato un foro profondo 3 mm. su un diametro di 1,8 mm. e con spessore di 0,3 mm. Nella cavità di ogni carboncino è stata introdotta una quantità di sostanza, oscillante intorno ai 5-7 mg. I catodi sono piatti con diametro di circa 6 mm. Durante la ripresa gli elettrodi sono stati tenuti ad una distanza di 3 mm.; la loro centratura è stata eseguita, a fenditura schermata, mediante una lampadina elettrica ed una lente addizionale di vetro, che riportava la loro immagine sul diaframma bianco posto dinanzi al secondo condensatore.

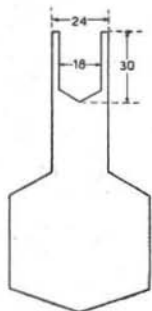


Fig. 1 - Forma e dimensioni (in dmm.) dell'elettrodo di grafite.

Per quanto riguarda la ripresa, essa è stata eseguita mettendo a fuoco sulla fenditura la parte immediatamente sottostante al catodo, questo per due motivi: in primo luogo perchè in tal caso la forma delle righe è nettamente parallela; secondariamente perchè non si vedono le particelle di carbone o di sostanze incandescenti che possono schizzare e che darebbero sullo spettro un fondo con-

tinuo. Per ogni spettro abbiamo stabilito un tempo di posa di 15", infatti da prove preliminari effettuate, risultava che la quasi totalità del bario volatilizza, nelle condizioni di ripresa in cui abbiamo lavorato, nei primi 5-10 secondi; la riga ultima, che però non interessava per le determinazioni fotometriche, permane con intensità debolissima, anche fino a 20". Il lantanio volatilizza completamente

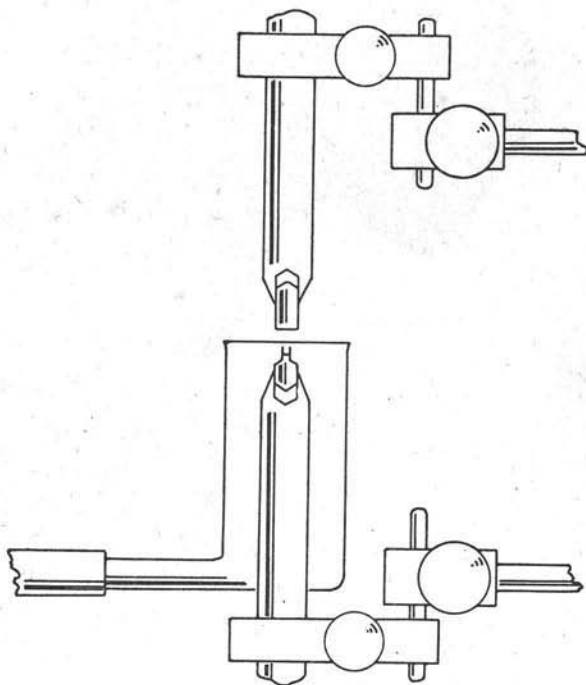


Fig. 2 - Dispositivo sperimentale per la ripresa spettrografica in corrente di ossigeno.

entro i primi 5", tanto che scompaiono anche le righe ultime; lo stronzio entro i primi 10". L'arco elettrico era azionato da una tensione di 90-100 volt; nel circuito passava una corrente di 19-21 amp. La ripresa degli spettri dei campioni analizzati è stata fatta con lo spettrografo Zeiss Qu 24. La messa a fuoco dell'apparecchio, anziché con la lastra intera, situata nell'apposito chassis è stata determinata con un terzo di lastra 6×24 , perchè la lastra intera, essendo il suo supporto di vetro di spessore notevole, non si adagia perfettamente sui piedini del sostegno e non assume la

posizione lievemente curva, necessaria per la esatta messa a fuoco per tutte le lunghezze d'onda. Con questo sistema si è ottenuta una messa a fuoco quasi perfetta fra 4400 e 4700 Å, zona dello spettro che a noi interessava. La larghezza della fenditura è di 10 micron.

Nel corso delle riprese eseguite si è cercato inoltre di eliminare dagli spettri le bande del cianogeno, particolarmente intense

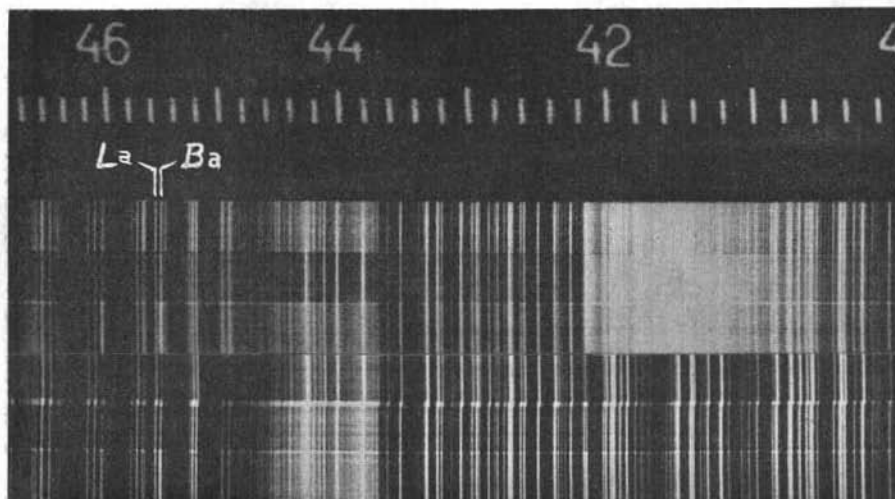


Fig. 3 - Porzione della lastra spettrografica fra 4000 e 4700 Å. I primi tre spettri, su tre termini della scala per il bario e lo stronzio, sono stati ripresi in condizioni normali, gli altri per gli stessi campioni in corrente di ossigeno. Le bande del cianogeno fra 4000 e 4200 Å sono completamente scomparse. Ugualmente avviene per tutte le altre bande del cianogeno. Le righe dello stronzio e del lantano: 4215 e 4217 Å, per la determinazione dello stronzio, sono all'estremo limite delle bande del cianogeno e non sarebbero visibili senza l'eliminazione di queste ultime.

nella zona dello spettro ove trovansi le righe analitiche degli elementi presi in considerazione. L'atmosfera di CO_2 , consigliata da alcuni autori per la ripresa in arco ed in arco strappato (13) (20), ha dato risultati assolutamente negativi. Si è pensato allora di usare una corrente di ossigeno ottenendo risultati soddisfacenti. Le condizioni sperimentali sono rappresentate nella figura 2. Il dispositivo illustrato è costituito da una campana di rame capovolta, con un tubo laterale, da cui proviene il gas alla pressione di circa 1,5 atmosfere, con una velocità di efflusso di circa 1 litro

al minuto. La campana ha un foro nella parte inferiore entro cui può scorrere, per la regolazione in altezza, il porta elettroni - anodo. La figura 3 è una chiara dimostrazione dei risultati ottenuti.

Risultati sperimentali.

Le riprese sono state eseguite in tre lastre differenti: su ciascuna di esse si trovano registrati oltre la scala delle lunghezze d'onda — nel nostro caso da 5400 a 3200 Å — gli spettri delle miscele a titolo noto in stronzio e bario in doppio e i campioni, anche essi in doppio. Lo sviluppo ed il fissaggio sono stati eseguiti con i metodi consueti: il primo con Rodinal-bromuro di potassio per otto minuti, il secondo con iposolfito sodico per quindici minuti. La lastra lavata a lungo è stata essicata, numerata e catalogata. Il numero totale delle lastre eseguite, per la messa a punto del metodo, la messa a fuoco dello spettrografo, il controllo di purezza delle sostanze impiegate per la miscela base delle scale, ammonta a circa sessanta. Le lastre usate sono la Ferrania Orto a grana finissima per riproduzioni fotomeccaniche.

Considerate le possibilità di risoluzione del nostro spettrografo si sono dovute scartare a priori le righe degli elementi da determinare che coincidevano con righe di altri elementi presenti nei campioni. In tal modo ad esempio non si è potuto fruire della riga 4934,8 Å per il lantanio e 4934,1 Å per il bario che nelle nostre lastre erano praticamente sovrapposte. Nella tabellina seguente sono riportate le lunghezze d'onda adoperate per i singoli elementi e le righe di riferimento del lantanio per ciascuno di essi. Si è preferito in genere usare righe che (17) fossero di alta sensibilità, sufficientemente distanti da righe di altre sostanze e non cadessero nella zona — sebbene limitatissima — delle bande residue del cianogeno.

La	4558,46	Ba	4554,04
La	4217,55	Sr	4214,52
La	3376,33	{ Ca	3351,91
		{ Mg	3336,68

Come si nota dalla tabella precedente, il bario è stato riferito alla riga 4558,46 del lantanio, lo stronzio alla 4217,55 ed il calcio ed il magnesio alla 3376,33.

Le misure fotometriche sono state eseguite con un fotometro Zeiss già illustrato dai diversi autori (28) (24) che hanno eseguito ricerche spettrografiche in questo istituto. Accesa la lampada, alimentata da una batteria di accumulatori, si è aspettato che si stabilizzassero l'intensità ed il potenziale (2 Amp., 12 volts). Il tempo occorrente si aggirava sui 10 minuti. Nel frattempo si sistemava la lastra nell'apposito chassis e si regolava la fenditura della cellula fotoelettrica. Tale apertura era circa la metà della larghezza della riga da determinare; riga che veniva ingrandita dal microscopio del fotometro di circa 20 volte.

Anzichè eseguire le letture delle deviazioni del galvanometro verticalmente — cioè fotometrare successivamente tutte le righe; ad esempio, del lantanio, 4217,55 Å ed in un secondo tempo tutte quelle dello stronzio 4215,52 — si è preferito leggerle orizzontalmente: cioè prima la riga del lantanio e poi quella dello stronzio dello stesso spettro. Naturalmente questi procedimenti, benchè implicassero un tempo di lavoro circa quadruplo rispetto alla lettura verticale, sono particolarmente indicati quando si voglia addivenire ad una maggiore esattezza delle determinazioni, in quanto nessun accorgimento è abbastanza preciso da impedire una deriva nel tempo dell'intensità di illuminazione della lampada del fotometro.

Nella tabella seguente sono riportati i dati determinati e quelli calcolati per la costruzione delle curve di taratura per il bario e per lo stronzio. Nella prima colonna di tale tabella figura il numero di riferimento delle scale, nella seconda i valori della trasparenza del fondo, nella terza e nella quarta quella della riga del lantanio, ed il logaritmo relativo; nella quinta e sesta i valori per la riga del bario ed il suo logaritmo ed infine nella settima i valori del ΔA .

$$\Delta A = - \log \frac{\text{Ba } 4554,04}{\text{La } 4458,46}$$

nell'ottava i logaritmi delle concentrazioni.

N°	fondo	La	log La	Ba	log Ba	ΔA	log K
S ₁	580	86,5	1,937	139,0	2,143	$\bar{1},794$	$\bar{2},375$
S ₂	510	20,0	1,301	14,5	1,161	0,140	2,375
S ₃	530	17,5	1,243	11,5	1,060	0,183	$\bar{2},977$
S ₄	580	43,0	1,633	10,5	1,021	0,612	$\bar{1},278$
S ₅	560	30,5	1,484	10,5	1,021	0,463	$\bar{1},578$

N°	fondo	La	log La	Sr	log Sr	ΔA	log K
S ₀	580	30,5	1,483	205,0	2,312	$\bar{1},171$	3,708
S ₁	530	19,5	1,290	101,0	2,004	$\bar{1},286$	3,884
S ₂	530	24,0	1,380	98,5	1,993	$\bar{1},387$	$\bar{2},185$
S ₃	530	18,5	1,267	24,0	1,380	$\bar{1},887$	$\bar{2},486$
S ₄	450	17,0	1,230	13,5	1,130	0,100	$\bar{2},787$
S ₅	510	22,0	1,342	14,5	1,161	0,181	$\bar{1},087$

Nelle figure 4 e 5 sono riportati i grafici ΔA -log K per il bario e per lo stronzio relativi ai dati della precedente tabella. E' opportuno rilevare che tali grafici sono praticamente delle rette per cui si è dimostrato superfluo apportare la correzione del Kaisers per il fondo (19),

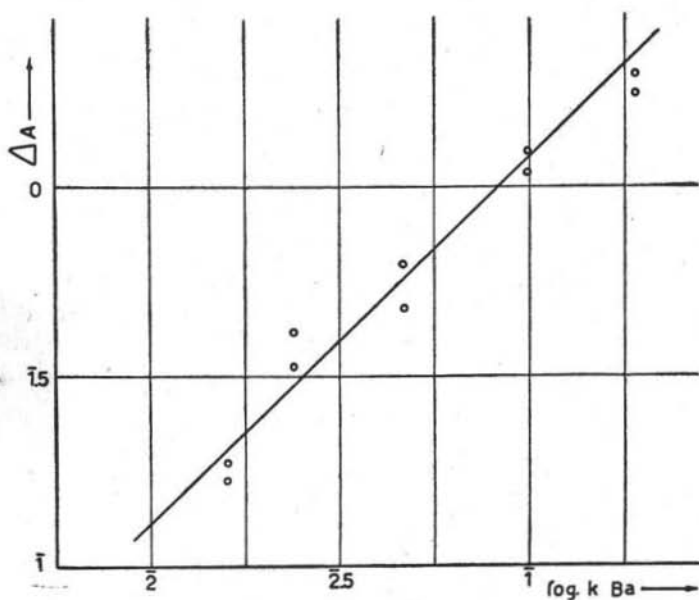


Fig. 4 - Diagramma di taratura per il bario.

Poichè, come si è detto nella parte introduttiva, lo stronzio è vicariante del calcio, si è pensato che sarebbe stato utile conoscere il contenuto in questo elemento nei diversi campioni esaminati. A tale scopo, in cinque dei campioni, il calcio è stato determinato: titolando con permanganato potassico N/10 l'ossalato potassico precipitato nel filtrato del 3° gruppo.

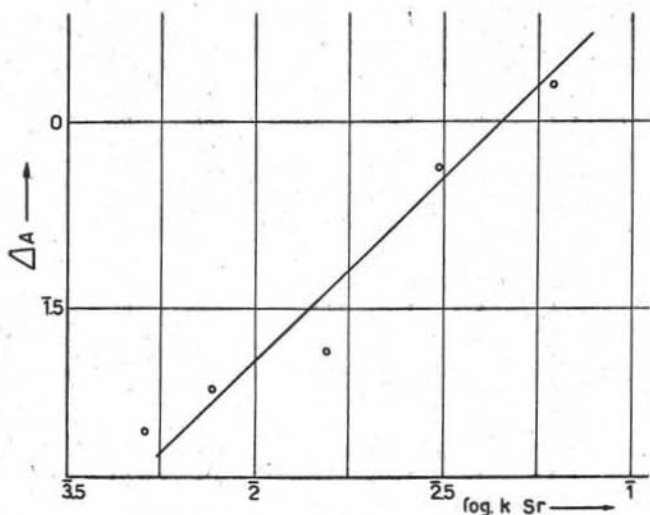


Fig. 5 - Diagramma di taratura per lo stronzio.

Con i risultati ottenuti, si sono calcolati i logaritmi delle concentrazioni che, associati ai $\Delta A = -\log \frac{\text{Ca } 3361,92}{\text{La } 3367,32}$ ricavati dalla lettura delle lastre, ci hanno permesso di costruire un grafico di taratura col quale si sono calcolati i valori della concentrazione del calcio negli altri campioni. La curva di taratura è riportata nella fig. 6. Onde controllare l'attendibilità dei dati spettrografici, si è determinato il calcio in altri quattro campioni. I risultati ottenuti per via chimica sono coincidenti entro la prima cifra decimale con quelli spettrografici.

Durante la fase preparatoria per le ricerche oggetto della presente nota si era pensato di usare come elemento di riferimento per le riprese spettrografiche il ferro. Tale accorgimento avrebbe permesso innanzi tutto l'eliminazione del lavoro necessario per la

preparazione delle scale e il mescolamento dei campioni con il cloruro sodico ed il lantano, ed inoltre avrebbe eliminato parte degli errori sperimentali che indubbiamente si sono introdotti nella manipolazione delle sostanze da mescolare. Sennonchè quando già buona parte delle determinazioni chimiche per il ferro erano state eseguite, ci si è accorti che il contenuto in questo elemento nei vari campioni subisce delle variazioni notevoli — dal 0,10 % per il campione 14 a 3,67 % per il campione 21. Poichè è buona regola,

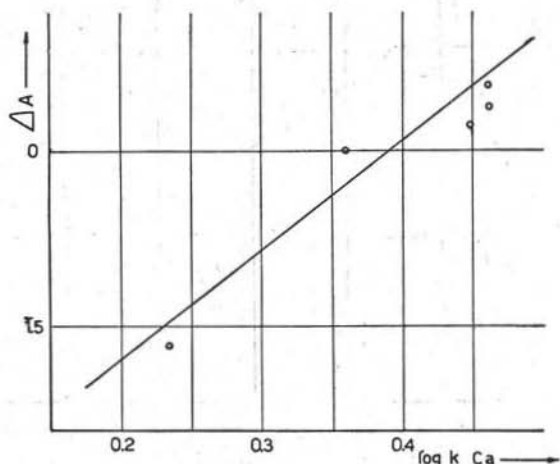


Fig. 6 - Diagramma di taratura del calcio (*).

nelle determinazioni spettrografiche fare in modo che l'intensità di annerimento della riga da determinare sia dello stesso ordine di grandezza dell'intensità dell'elemento di riferimento — punto fisso — si è scartata l'idea di procedere come si era pensato precedentemente e si è ricorso al lantano come elemento base.

Gran parte dei campioni erano comunque analizzati; si aveva la possibilità di usare il terzo gruppo preparato nel corso della ricerca del calcio: si è quindi determinato il ferro anche nei campioni restanti per avere un maggior numero di informazioni sulle rocce studiate.

Il procedimento seguito consta nella riduzione del ferro con

(*) In ascisse sono riportati i valori dei logaritmi delle concentrazioni in CaO.

idrogeno solforato e nella sua titolazione con permanganato potassico N/10 in presenza di soluzione di Ziemmerman.

Nella soluzione del ferro si è quindi determinato colorimetricamente anche il titanio.

Determinato il ferro, era utile avere i dati relativi alla concentrazione del magnesio. In alcuni campioni questo elemento è stato dosato, utilizzando il filtrato del calcio, sotto forma di pirofosfato, nei rimanenti ci si è serviti dei dati spettrografici. La curva di taratura $\Delta A - \log K$, dove $\Delta A = -\log \frac{\text{Mg } 3336,68}{\text{La } 3376,33}$, è riportata nella figura 7.

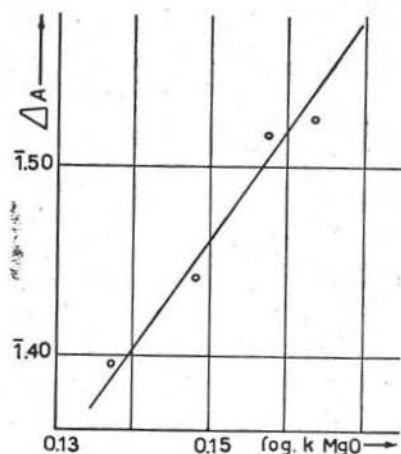


Fig. 7 - Diagramma di taratura del magnesio.

Conclusioni.

Riepiloghiamo innanzi tutto in un'unica tabella i risultati analitici e definiamo la posizione dei campioni in relazione alle rocce incassanti. I campioni sono stati prelevati nelle seguenti località (*):

- 1) sulla strada fra Procchio e Marciana, curva più interna dopo punta dell' Agnone.
 - 2) Bivio S. Piero-S. Ilario.
 - 3) Cava a 200 m. sopra il bivio S. Piero-S. Ilario.
 - 4) Cava Bontempelli, S. Piero.
- 11) Punta Cavoli.

(*) dal Dott. Gottardi che ringrazio.

- 12) Punta Sprizze.
- 13) Cava di Poggio.
- 14) Fenocristallo di Ortose.
- 15) Fra M. Perone e Pietra Acuta, circa a 150 m. sopra quest'ultima.
- 16) Casotti (sotto M. Perone).
- 17) Casotti (sotto M. Perone).
- 18) M. Maolo.
- 19) Vicino a Poggio, sulla strada Poggio-M. Perone sul serrone Castonio.
- 20) Sotto Pietra grossa (Campo alle Serre).
- 21) Punto più alto della strada del Campo alle Serre verso Marciana.
- 22) Sulla strada fra Serra Ventosa e Madonna del Monte.
- m) Campione di granito medio elbano dal Museo di Mineralogia.
- x) Campione di granito elbano di località ignota.

Nella seguente tabella sono riportati i valori medi percentuali delle concentrazioni dei singoli elementi. Gli errori sperimentali per gli elementi determinati spettrograficamente sono indubbiamente legati all'influenza degli altri elementi presenti nei singoli campioni ed assenti nelle scale. Tali errori variano entro il 5 ed il 30 % in errore assoluto. Resta incomprendibile come eccezionalmente qualche autore (1) (2) assicuri, nelle determinazioni spettrografiche, errori entro il 3-8 % mentre la quasi totalità dei ricercatori sia d'accordo (34) nell'ammettere un errore dell'ordine di grandezza di quello da noi trovato.

Riassumendo i campioni possono suddividersi nelle seguenti categorie :

- 1) Nel centro della massa del monte Capanne (21,22).
- 2) In prossimità dei calcari (1,20).
- 3) In prossimità degli scisti (11,12).
- 4) In prossimità dei diabasi (13, 15, 17, 18, 19).
- 5) In prossimità di serpentine (2, 3, 4).

Per rendere visibile la distribuzione di frequenza dei contenuti dei singoli elementi nei diversi campioni sono stati costruiti degli istogrammi.

Per una roccia, considerata come un sistema in equilibrio, il contenuto in ciascun elemento dipende soltanto dalla composizione mineralogica del campione; in tal caso ci si deve aspettare che per

campioni sufficientemente grandi la curva di frequenza dei contenuti di ciascun elemento si avvicini alla gaussiana (fig. 8 A). Infatti in tal caso il contenuto di un elemento è una combinazione lineare dei contenuti dei diversi minerali, combinazione i cui coefficienti non cambiano da campione a campione; la distribuzione statistica di tali contenuti è dunque quella di una media fra quantità singole distribuite secondo la legge binomiale. Come è noto

N°	Ba (*)	K ₂ O (**)	Sr (*)	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO
1	26	6,31	16	2,75	1,38	0,31	1,49
2	25	5,62	14	2,72	1,63	0,29	1,45
3	30	4,12	18	2,87	3,11	0,30	1,63
4	29	5,28	18	2,87	3,59	0,35	1,50
11	19	4,08	8	2,29	1,14	0,30	0,35
12	19	5,24	13	2,81	0,98	0,33	1,44
13	26	5,25	10	2,57	1,71	0,34	1,44
14	132	12,43	28	1,72	0,10	tr.	0,37
15	18	4,95	15	2,66	3,42	0,31	1,46
16	17	4,86	12	2,51	1,17	0,35	1,38
17	19	4,86	16	2,66	3,18	0,35	1,41
18	29	5,67	16	2,68	3,59	0,28	1,48
19	17	4,43	13	2,65	3,34	0,26	1,48
20	—	5,88	—	2,30	2,15	0,12	—
21	19	5,02	15	2,79	3,67	0,18	1,43
22	14	5,06	10	2,61	2,65	0,17	1,38
m	17	—	14	2,64	—	—	1,40
x	28	—	8	2,61	—	—	1,43

(*) I valori relativi al Ba ed allo Sr vanno moltiplicati per 10⁻³.

(**) I dati del potassio sono una anticipazione di un lavoro di G. Gottardi di prossima pubblicazione.

una simile media per campioni « rappresentativi » tende ad essere distribuita normalmente (*).

L'istogramma del bario (fig. 8 C) presenta due massimi compresi entro gli intervalli di concentrazione : 0,013 - 0,020 e 0,023 - 0,031.

Questa suddivisione non trova corrispondenza in due famiglie o aggruppamenti di campioni in relazione ai diversi contatti. Nel primo gruppo sono compresi i campioni 11, 12, 15, 16, 17, 19, 21 e 22; nel secondo i restanti. Confrontando questi raggruppamenti

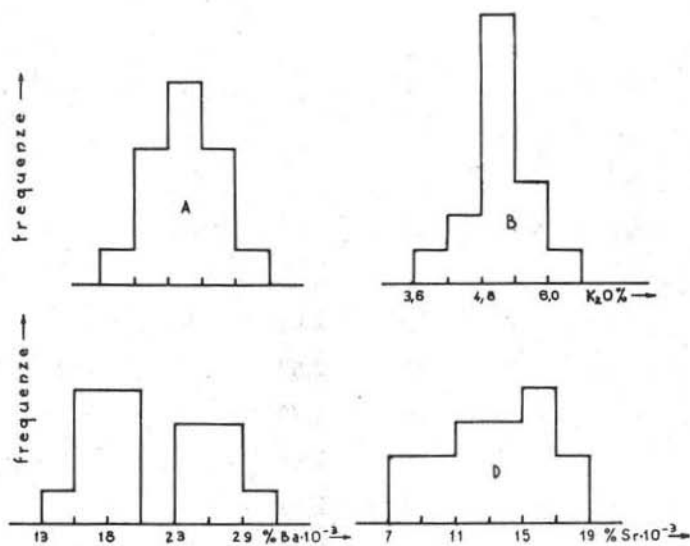


Fig. 8 - Istogramma teorico (A), del potassio (B), del Bario (C), dello stronzio (D).

di campioni con quelli relativi ai diversi contatti, non risultano indizi di una interdipendenza fra ubicazione e contenuto in bario. L'esistenza di due tipi di granito, almeno per quanto riguarda il contenuto in bario, può giustificare la presenza dei due massimi di frequenza.

L'istogramma del potassio (fig. 8 B) è invece molto più vicino al « teorico »; questo fatto è indicativo della bontà del campiona-

(*) Ringrazio il Dr. Franco Tonani per le utili conversazioni sull'argomento. Parte delle considerazioni di cui sopra sono svolte in: « *La Teoria delle probabilità in geochimica* » Rend. Soc. Min. It. 7, (1951).

mento, essendo i fenocristalli di ortose, contenenti il potassio, i più grandi.

Considerazioni analoghe valgono per gli istogrammi degli altri elementi dosati. In nessun caso si ha un indizio di dipendenza dalla ubicazione dei campioni.

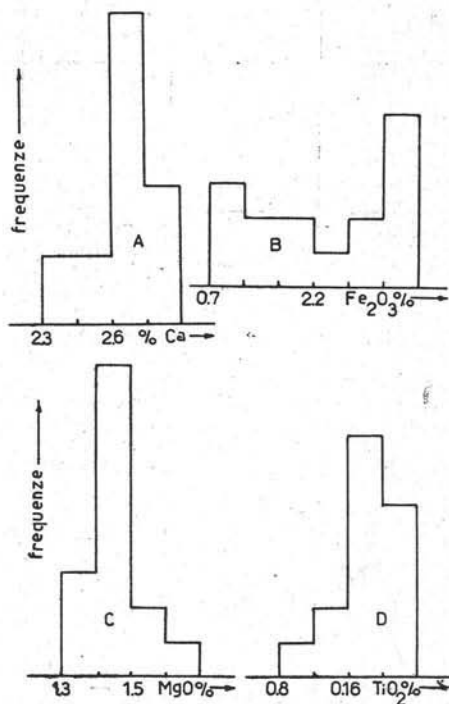


Fig. 9 - Istogrammi del calcio (A) (*), del ferro (B), del magnesio (C) e del titanio (D).

Stabilita quindi l'indipendenza della composizione dai contatti, per meglio chiarire le relazioni intercorrenti fra i diversi elementi si sono eseguite le tavole di correlazione che si riportano qui di seguito.

Se si esclude il diagramma Sr-Ca (fig. 10) nel quale è ancora possibile tracciare una retta, le altre tavole di correlazione (fig. 11, 12 e 13) hanno i punti distribuiti non in modo uniforme ma ad-

(*) In ascisse intendasi CaO anzichè Ca.

densati attorno a dei centri a causa della distribuzione dei valori della concentrazione del bario. In questo caso, invece di una re-

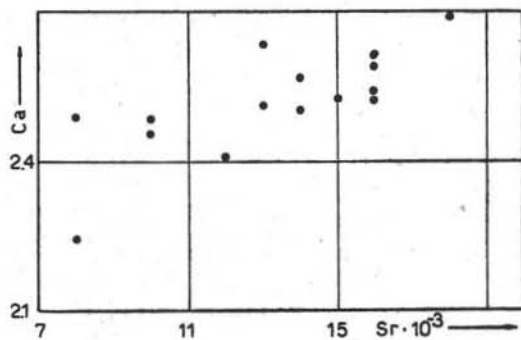


Fig. 10 - Tavola di correlazione Sr-CaO.

lazione funzionale definita si deve parlare soltanto, al più, di non indipendenza.

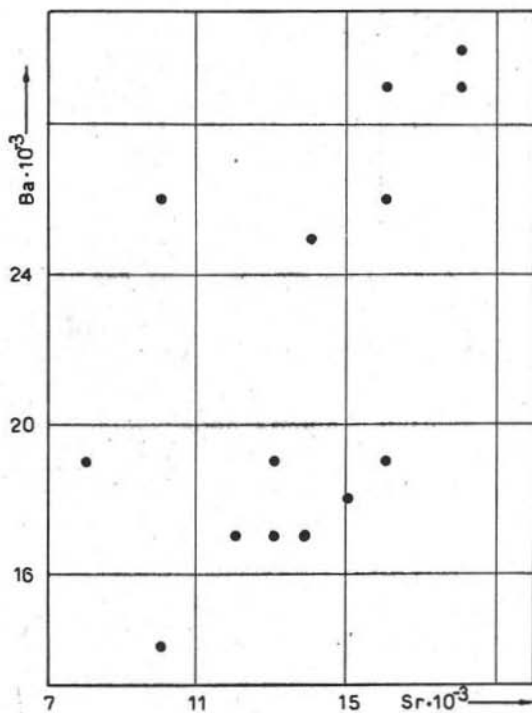


Fig. 11 - Tavola di correlazione Sr-Ba.

Dati di significato meno preciso, ma abbastanza indicativo, ci possono venir forniti dal calcolo dei rapporti esistenti fra le concentrazioni degli elementi che sono considerati normalmente

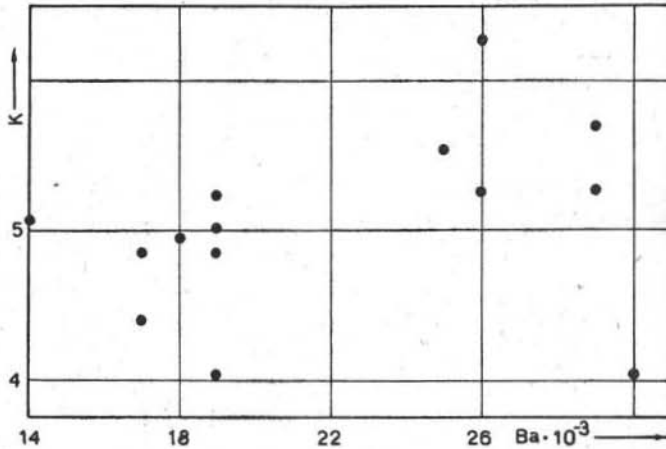


Fig. 12 - Tavola di correlazione Ba-K₂O.

vicarianti; secondo l'uso nella letteratura geochimica. E' intuitivo infatti che ad ogni effetto, il contenuto di bario si comporta come un attributo qualitativo anzichè come una variabile continua.

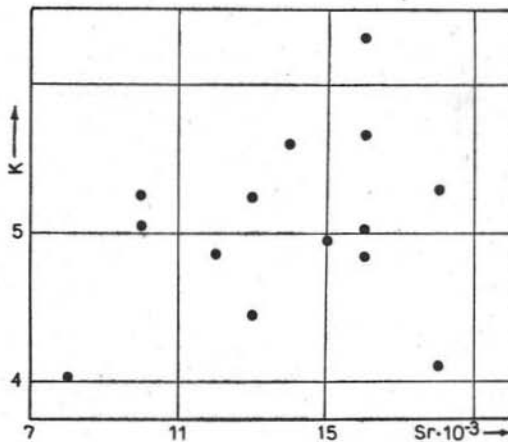


Fig. 13 - Tavola di correlazione Sr-K₂O.

Come si nota dalla seguente tabella, si può desumere che i rapporti Sr/Ba, Sr/Ca, e Ba/K, fatta qualche rara eccezione, sono pressochè costanti; mentre lo sono un pò meno quelli Sr/K e Ba/Ca.

Questi fatti erano naturalmente prevedibili in quanto le sostituzioni isomorfe avvengono proprio per quegli elementi che nel nostro caso hanno i rapporti pressochè costanti.

N°	Sr/Ba	Sr/K ₂ O	Sr/CaO	Ba/K ₂ O	Ba/CaO
1	62	25	58	41	95
2	56	25	51	44	92
3	60	44	63	73	105
1	62	34	63	55	101
11	42	20	35	46	83
12	68	25	46	36	68
13	38	19	39	49	101
14	21	23	163	106	76
15	83	30	56	36	68
16	70	25	48	35	68
17	84	33	60	39	71
18	55	28	60	51	108
19	76	29	50	38	64
21	84	32	57	38	68
22	71	20	38	28	54
m	82	—	53	—	63
x	29	—	31	—	107

Un fatto particolarmente interessante è dato dalla variazione dei rapporti, per il campione numero 14, costituito da un grosso fenocristallo di ortoclasio: Sr/Ba = 21 mentre la media valori della precedente tabella è 63; Sr/CaO = 163, (media 51), Ba/K₂O = 106 (media 44).

Dall'esame complessivo dei dati trovati si può concludere quindi che il granito elbano ha una composizione abbastanza costante in tutti i suoi punti. Esso non ha avuto — per quanto risulta dai campioni studiati — una interazione diretta, rilevabile per via chimica, con le rocce immediatamente incassanti la massa mag-

matica. Per quanto riguarda il contenuto in stronzio e bario, ma soprattutto per il rapporto fra le concentrazioni di questi due elementi — come risulta dalla seguente tabella — il granito elbano appare diverso dai graniti di altre località studiati da altri Autori. Infatti mentre ha un contenuto in stronzio normale o quasi, è invece assai povero in bario, e per conseguenza presenta un elevato rapporto Sr/Ba.

Roccia	g/ton		Sr/Ba
	Sr	Ba	
Granito elbano	140	222	0,63
Graniti (26)	90		
» (18)	12		
» (14)		430	
» antichi (31)	250	670	0,34
» recenti (31)	90	630	0,14

A questo riguardo possono formularsi le due ipotesi seguenti, l'attendibilità delle quali è, almeno per ora, difficilmente valutabile. La roccia esaminata non corrisponde esattamente ad un magma granitico; infatti sia i contenuti sia il rapporto Sr/Ba sono assai più vicini a quelli di un magma più basico di quanto non lo siano ai dati degli altri graniti. Oppure il magma granitico — sempre che sia lecito usare questa espressione per il materiale da cui generalmente ha origine un granito — ha interagito in profondità con rocce carbonatiche. Queste con il loro alto rapporto Sr/Ba avrebbero potuto determinare appunto un arricchimento notevole in stronzio. Questa seconda ipotesi viene suggerita dal fatto che la massa granitica deve aver necessariamente attraversato la formazione mesozoica toscana, costituita in prevalenza da rocce carbonatiche, e alla cui base si trovano strati alternati di anidrite e calcari dolomitici. Queste rocce con il loro alto rapporto Sr/Ba avrebbero determinato appunto un arricchimento notevole di stronzio ed uno modestissimo in bario sulla massa sialica che all'atto della consolidazione ha dato luogo al granito.

*Firenze, Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università.
Centro di studi per la Geochimica del C. N. R. (1952).*

BIBLIOGRAFIA

- (1) AHRENS L. H., *Quantitative spectrochemical analysis of silicate rocks, silicate minerals and allied material*. Spectr. Acta IV, 302 (1951).
- (2) AHRENS L. H., *Spectrochemical analysis*. Cambridge (1950).
- (3) ALOISI P., *Rocce granitiche negli scisti della parte orientale dell'isola d'Elba*. Atti Soc. Tosc. Scien. Nat. XXVI (1910).
- (4) ARTINI E., *Le rocce*. Milano (1941).
- (5) BENDO E., TREVISANI L., *I lineamenti tettonici dell'isola d'Elba*. Boll. Uff. Geol. Ital. LXVIII (1943).
- (6) BONATTI S., MARINELLI G., *Appunti di litologia elbana*. (man.) (1951).
- (7) BURRI C., NIGGLI P., *Die lungen Eruptivegesteine des mediterranen Orogens*. Zurigo (1945).
- (8) CIAMPI A., *L'escavazione del granito nell'isola d'Elba*.
- (9) D'ACCHIARDI A., *Metamorfismo sui contatti fra calcare e granito al porto dei Cavoli presso S. Piero in Campo (Elba)*. Atti Soc. Tosc. Scien. Nat. XIX (1902).
- (10) D'ACCHIARDI A., *Cenni su una anfibolite orneblendica nel granito di S. Piero in Campo (Elba)*. Proc. Verb. Soc. Tosc. Scien. Nat. (1904).
- (11) DE STEFANI C., *Le cave di granito dell'isola d'Elba*.
- (12) DINGER K., *Ueber die Herkunft des Strontiums in den Schichten des unseren Muschelkalks und des Röt in der Umgebung von Jena*. Chem. D. Erde IV, 167 (1930).
- (13) EMERY R. S. J., *An apparatus for quantitative spectrographic analysis in controlled atmospheres*, Spectr. Acta IV, 513 (1952).
- (14) ENGELHARDT W., *Die geochemie des Bariums*. Chem. d. Erde X, 187 (1936).
- (15) ESKOLA P., *The silicates of strontium and barium*. Am. J. Scien. IV, 331 (1922).
- (16) GOTTARDI G., *Studi sulla distribuzione del sodio e del potassio nella granodiorite elbana*. (in elab.).
- (17) HARRISON G. R., *Wavelengths Tables*. N. Y. (1939).
- (18) HEVESY G., WÜRSTLIN K., *Die Häufigkeit des Strontiums*. Z. Au. Chem. CCXVI, 312 (1935).
- (19) KAISER H., *Der Einfluss des Untergrunds auf die Gestalt spektrochemischer Eichkurven*. Spectr. Acta III, 297 (1947-49).
- (20) KINGSBURY G. W. J., TEMPLE R. B., *A new electrodeholder for running a carbon arc in inert atmosphere*. Spectr. Acta IV, 473 (1952).
- (21) LOTTI B., *Descrizione geologica dell'isola d'Elba*. Boll. Uff. Geol. It. (1886).
- (22) LOTTI B., *Carta Geologica dell'isola d'Elba scala: 1:25.000*. (1886)*.
- (23) MANASSE E., *Su alcune rocce della Crocetta presso S. Piero in Campo (Elba)*. Proc. Ver. Soc. Tosc. Scien. Nat. (1901).
- (24) MINGUZZI C., *Dosatura spettrografica dell'oro in piriti italiane*. Atti Soc. Tosc. Scien. Nat. Mem. A 57 (1951).
- (25) MASON B., *Principles of Geochemistry*. N. Y. (1951).

- (26) NOLL W., *Geochemie des Strontiums mit Bemerkungen zur Geochemie des Bariums*. Chem. d. Erde VIII, 507 (1934).
- (27) PAULING L., *La natura del legame chimico*. Roma (1947).
- (28) PIEUCCINI R., *Contributo allo studio della geochimica delle formazioni serpentinosi*. Atti Soc. Tosc. Scien. Nat. Mem. A 56 (1949).
- (29) RANKAMA K., SAHAMA G., *Geochemistry*. Cicago (1949).
- (30) SAHAMA G., *Spurenelemente der Gesteine in Südlighen Finnish-Lappand*. Bull. Comm. Géol. Fin. (1945).
- (31) SAHAMA G., RANKAMA K., *Preliminary notes on the geochemical properties of the Maarianvara granite*. Compt. Soc. Géol. Fin (1939).
- (32) SAHAMA G., *On the chemistry of the east Fennoscadinan Rapakivi granites*. Comt. Soc. Géol. Fin. (1945).
- (33) TREVISAN L., *L'Elba orientale e la sua tettonica di scivolamento per gravità*. Mem. Ist. Geol. Un. Padova (1938).
- (34) WAGER L. R., MITCHELL R. L., *The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma further study of the Skaergaard intrusion, East Greenland*. Geoch. Acta I, 129 (1951).