

GIORGIO BELLUOMINI, MASSIMO NICOLETTI e ADRIANO TADDEUCCI

GEOCHIMICA DEI PROCESSI DI AUTOMETAMORFISMO
NELLE FORMAZIONI DEL TUFO GIALLO NAPOLETANO
E DEL TUFO GRIGIO CAMPANO (*)

RIASSUNTO. — Viene studiato il comportamento di alcuni elementi (B, F, Rb, Sr, K e Ca) nei termini che rappresentano i diversi stadi dei processi autometamorfici che hanno interessato due formazioni piroclastiche: quella del « tufo giallo napoletano » (pozzolana → mappamonte → tufo giallo napoletano s.s.), caratterizzata da un graduale processo di zeolitizzazione, e quella del « tufo grigio campano » (cinerazzo → tufo → tufo pipernoide → piperno), in cui prevalgono fenomeni di sanidinizzazione.

Le abbondanze del boro e del fluoro mostrano una sensibile tendenza ad una graduale diminuzione durante la zeolitizzazione delle pozzolane.

Al procedere della sanidinizzazione che ha interessato la formazione del tufo grigio campano, la concentrazione del potassio si mantiene costante, mentre lo stronzio ed il calcio tendono a decrescere; un leggero incremento del tenore in rubidio è solo modestamente significativo.

Queste osservazioni sono in accordo con quanto constatato da alcuni autori a proposito dei processi di autometamorfismo che hanno operato sulle formazioni del tufo giallo napoletano e del tufo grigio campano.

ABSTRACT. — The behavior of several elements (B, F, Rb, Sr, K and Ca) has been studied in the different stages of the autometamorphic processes involving two pyroclastic formations: a) the « Neapolitan yellow tuffs » and b) the « Campanian grey tuffs ».

Within the « Neapolitan yellow tuffs » one can identify three lithologic terms: the first one (the pozzolana) is the originally deposited pyroclastic material, glassy and incoherent; a gradual zeolitization process acted on it originating a more coherent rock, the « mappamonte » and finally a highly coherent, lithoidie yellow tuff, i.e. the « Neapolitan yellow tuff s.s. ».

(*) Il presente studio è stato reso possibile grazie ai contributi finanziari del Consiglio Nazionale delle Ricerche, nell'ambito dei programmi del gruppo di ricerca per la Geochimica e del gruppo di ricerca per lo studio dei vulcani dell'Italia centro-meridionale.

In the « Campanian grey tuffs », the autometamorphic process acted in terms of sanidinization. The originally deposited pyroclastic was the « cinerazzo » (glassy, incoherent grey tuff) which with the increasing sanidinization became more and more hard and compact; the two intermediate stages of this process are represented by the « tuff » and the « piperno-like tuff », whereas the final stage is the « piperno ». This rock is a very coherent grey tuff, characterized by the maximum tensile stress and volume weight.

The results of our research indicate that boron and fluorine concentrations show a remarkable trend to decrease with the zeolitization of the pozzolanas.

At the same rate with the sanidinization involving the campanian grey tuff, potassium concentration remains constant, whereas strontium and calcium decrease; a light increase of rubidium is not strictly significant.

These observations agree with the Authors remarks regarding the autometamorphic processes that involved the « Neapolitan yellow tuffs » and the « Campanian grey tuffs » formations.

Introduzione.

Scopo del presente lavoro è lo studio della differenziazione geo-chimica che ha interessato alcuni elementi minori come boro, fluoro, rubidio, stronzio nonchè i rapporti rubidio-potassio e stronzio-calceio nei processi di autometamorfismo che hanno operato nelle formazioni del tufo giallo napoletano e del tufo grigio campano.

Infatti in un precedente lavoro di Taddeucci A. [19] l'autore aveva notato un notevole impoverimento in boro ed in misura minore in fluoro nei « tufi gialli napoletani » e nei prodotti flegrei che presentano analoghe caratteristiche di colore e compattezza.

Al fine di controllare quali relazioni intercorrano fra le abbondanze di questi (e altri) elementi ed i processi di zeolitizzazione che hanno condotto alla formazione dei tufi gialli napoletani [13], [17], [18] sono stati presi in esame i prodotti piroclastici flegrei rappresentati dalla serie pozzolana → mappamonte → tufo giallo napoletano s.s. .

Inoltre come è noto, altri prodotti piroclastici che hanno subito un processo di autometamorfismo, seppure diverso dal precedente, sono costituiti dalla serie del tufo grigio campano (cinerazzo → tufo → tufo pipernoide → piperno) [7].

Abbiamo quindi ritenuto opportuno estendere la nostra ricerca a questi materiali, allo scopo di ampliare le nostre conoscenze relative

alle abbondanze ed alla distribuzione degli elementi studiati nei materiali in questione e di fornire dati utilizzabili ai fini della ricostruzione degli eventi che portarono all'attuale situazione geolitologica.

Formazione del « tufo giallo napoletano ».

La serie pozzolana → mappamonte → tufo giallo s.s. è ascrivibile secondo il Rittmann A. [14] al quarto periodo del secondo ciclo eruttivo flegreo. I tre termini della serie si susseguono di regola dall'alto verso il basso ma non mancano i passaggi laterali.

Il mappamonte rappresenta nei confronti del tufo giallo s.s. un materiale meno coerente, di colore grigio, solo parzialmente cementato e costituisce un passaggio alle pozzolane, di colore grigio chiaro, incoerente. Secondo Scherillo A. [17], Norin E. [13] e Sersale R. [18], il tufo giallo s.s. ed il mappamonte derivano dalla pozzolana per un processo di autometamorfismo per zeolitizzazione dove il mappamonte rappresenta un termine intermedio della trasformazione.

Gli agenti del metamorfismo si possono individuare nelle sostanze volatili liberatesi dalle ceneri stesse a partire dal momento della deposizione.

L'alto contenuto in H_2O nel tufo giallo s.s. è legato alla presenza dei materiali zeolitici di neoformazione.

La possibilità di trasformazione di una pozzolana in tufo ed i processi di zeolitizzazione sono stati ampiamente messi in evidenza da Sersale R. [18].

Formazione del « tufo grigio campano ».

Sulla genesi della formazione del tufo grigio campano, la cui origine è attribuita dal Rittmann A. e collaboratori [14] all'esplosione del vulcano « Archiflegreo » esiste una ricca letteratura geologica-vulcanologica-petrografica. Rimandiamo pertanto per una dettagliata descrizione ai lavori di Ferrero L. O. [9], Scacchi A. [16], Dell'Erba L. [5], Franco P. [10], De Lorenzo G. [6], Zambonini F. [26] e Rittmann A. e Coll. [14].

Secondo un recente lavoro di Di Girolamo P. [7] le facies cinerazzo, tufo, tufo pipernoide e piperno ⁽¹⁾, vengono considerate come altrettante fasi di un particolare processo di autometamorfismo che si estrinseca con una estesa sanidinizzazione. La trasformazione fino a piperno si verifica piuttosto raramente; il piperno si rinviene infatti in zone di limitata estensione. Nella stessa formazione inoltre, in differenti condizioni chimico-fisiche, e accanto al processo di sanidinizzazione è stato attivo localmente anche un processo di zeolitizzazione causato dall'azione dei vapori contenuti nella stessa coltre piroclastica, della cui sfuggita sono ancora testimoni le cosiddette « carie ». Il prodotto finale di un tale processo è una varietà gialla del tufo campano.

La trasformazione cinerazzo → tufo → tufo pipernoide → piperno, porta alla formazione di materiali sempre più compatti e cristallini con incremento notevole del carico di rottura e del peso specifico.

Materiali esaminati.

I campioni sono stati prelevati seguendo il criterio di poter disporre di dati sperimentali legati il più possibile con i processi di autometamorfismo che hanno interessato le formazioni del tufo giallo napoletano e del tufo grigio campano; pertanto abbiamo scelto di preferenza (quando ciò è stato possibile) quegli affioramenti dove tutte le facies di transizione erano rappresentate.

Abbiamo anche raccolto un campione della varietà gialla del tufo campano, due campioni delle « carie » contenute nei tufi campani e, a scopo di confronto, uno del tipico piperno flegreo (Pianura).

Tali materiali non rientrano però nell'obbiettivo delle ricerche da noi effettuate per cui ci limiteremo ad esporre i dati analitici (v. Tab. I A e Tab. I B) ad essi relativi a puro titolo informativo.

(¹) Col termine di piperno si vuole in questo caso indicare quelle facies del tufo grigio campano che presenta caratteri simili a quelli del tipico « piperno » flegreo di Soceavo e di Pianura.

a) FORMAZIONE DEL TUFO GIALLO NAPOLETANO.

Pozzolana.

- 1 - Ponti Rossi (periferia di Napoli). F 184 I SO Napoli. 1°48'57" E, 40°52'17" N.
- 2 - Ponti Rossi. Id.
- 3 - Ponti Rossi. Id.
- 4 - Ponti Rossi. Id.
- 5 - Via Petrarca (Napoli). F 184 II NO Napoli SUD. 1°45'47" E, 40°49'21" N.
- 6 - Via Petrarca. Id.

Mappamonte.

- 1 - Ponti Rossi. F 184 I SO Napoli. 1°48'57" E, 40°52'17" N.
- 2 - Ponti Rossi. Id.
- 3 - Ponti Rossi. Id.
- 4 - Ponti Rossi. Id.
- 5 - Via Petrarca (Napoli). F 184 II NO Napoli SUD. 1°45'47" E, 40°49'21" N.
- 6 - Via Petrarca. Id.

Tufo giallo napoletano s.s.

- 1 - Ponti Rossi. F 184 I SO Napoli. 1°48'57" E, 40°52'17" N.
- 2 - Ponti Rossi. Id.
- 3 - Ponti Rossi. Id.
- 4 - Via Petrarca (Napoli). F 184 II NO Napoli SUD. 1°45'47" E, 40°49'21" N.
- 5 - Via Petrarca. Id.

b) FORMAZIONE DEL TUFO GRIGIO CAMPANO.

Cinerazzo.

- 1 - San Prisco - Fra il cimitero e la Masseria d'Aiala. F 172 II NO Capua. 1°49'33" E, 41°06'00" N.
- 2 - San Prisco. Id.

Tufo.

- 1 - Tuoro di Teano. F 172 IV NO Teano. 1°35'24" E, 41°16'07" N.
- 2 - Puccianiello - Cava del Marchese. F 172 II NE Castel Morrone. 1°53'03" E, 41°05'45" N.
- 3 - San Prisco - Masseria d'Aiala. F 172 II NO Capua. 1°49'33" E, 41°06'00" N.
- 4 - Piedimonte di Casolla. F 172 II NE Castel Morrone. 1°54'17" E, 41°05'44" N.
- 5 - San Marco Evangelista (Maddaloni). Tufo in facies grigia. F 172 II SE Caserta. 1°54'33" E, 41°02'11" N.
- 6 - San Marco Evangelista (Maddaloni). Tufo in facies gialla. Id. 6 carie. Id.
- 7 - San Prisco - Masseria d'Aiala. F 172 II NO Capua. 1°49'33" E, 41°06'00" N. 7 carie. Id.

Tufo pipernoide.

- 1 - Tuoro di Teano. F 172 IV NO Teano. 1°35'24" E, 41°16'07" N.
- 2 - Id.
- 3 - San Prisco - Masseria d'Aiala. F 172 II NO Capua. 1°49'33" E, 41°06'00" N.
- 4 - Piedimonte di Casolla. F 172 II NE Castel Morrone. 1°54'17" E, 41°05'44" N.
- 5 - Piedimonte di Casolla. Id.
- 6 - Puccianiello - Cava del Marchese. F 172 II NE Castel Morrone. 1°53'03" E, 1°05'45" N.
- 7 - Puccianiello - Cava del Marchese. Id.

Piperno.

- 1 - Tuoro di Teano. F 172 IV NO Teano. 1°35'24" E, 41°16'07" N.
- 2 - Tuoro di Teano. Id.
- 3 - Piedimonte di Casolla. F 172 II NE Castel Morrone. 1°54'17" E, 41°05'44" N.
- 4 - Pianura (tipico piperno flegreo). F 184 IV SE Marano di Napoli. 1°44'08" E, 40°51'28" N.

Metodi Analitici.

La determinazione del boro e del fluoro è stata eseguita mediante spettrografia ottica di emissione servendoci dello spettrografo Hilger Mod. E 742 con ottica in vetro per il fluoro ed in quarzo per il boro.

Per le tecniche usate rimandiamo ai precedenti lavori di Taddeucci A. [19], [20] e Taddeucci e Coll. [21].

La determinazione del rubidio e dello stronzio è stata eseguita mediante spettrometria di fluorescenza da raggi X servendoci di uno spettrometro Philips.

Generatore	PW 1010/75
Spettrometro	PW 1540
Goniometro	PW 1080
Equipaggiamento di misura	PW 1352/1353

Per quanto riguarda le condizioni sperimentali e la tecnica usata rimandiamo ai lavori di Barbieri M. e Coll. [1], Taddeucci A. e Barbieri M. [22] e Barbieri M. e Coll. [2] dove sono dettagliatamente descritti.

La determinazione del potassio e del calcio è stata eseguita mediante spettrometria di fluorescenza da raggi X servendoci dello stesso spettrometro Philips. La tecnica usata permette la determinazione contemporanea dei due elementi usando come standard interno il vanadio sotto forma di V_2O_5 in matrice di Al_2O_3 . I particolari del metodo saranno esposti in un prossimo lavoro. Le condizioni operative erano le seguenti:

Generatore	PW 1140/00
Spettrometro	PW 1540
Goniometro	PW 1080
Equipaggiamento di misura	PW 1352/1353
Anticattodo di Cr eccitato a 35 KV e 60 mA	
Collimatore: « Coarse »	
Cristallo analizzatore: LiF	
Righe analitiche: K $2\theta = 106,73$; V $2\theta = 49,92$; Ca $2\theta = 83,15$	
Rivelatore: tipo « Flow-counter »	
Conteggio dei colpi a tempo prefissato: 10".	

L'acqua è stata determinata per analisi termogravimetrica servendoci di una elettrobilancia Cahn RG. con forno e programmatore Fisher Mod. 260 F e 260 P. Registratore Speedomax della Leeds e Northrup.

L'esame diffrattometrico dei materiali è stato eseguito con un roentgengoniometro della ditta Seifert; radiazione $\text{CuK}\alpha$.

Risultati sperimentali.

In Tab. I A e I B sono riportati i risultati delle analisi riguardanti il fluoro, il boro, il rubidio, lo stronzio, il potassio ed il calcio nonchè i rapporti $\text{Rb}\%/\text{K}\%$ e $[\text{Sr}\%/\text{Ca}\%] \cdot 10^3$.

L'analisi dei risultati contenuti in queste tabelle è però resa ardua dall'abbondanza dei dati sperimentali e dalla complessa presentazione.

Riteniamo quindi opportuno esporre la trattazione geochimica di questi risultati nell'ambito di ciascuno elemento e di coppie di elementi qualora si possano prevedere tra loro delle correlazioni. Le osservazioni che si trarranno nel corso della esposizione saranno comunque sempre trattate in termini probabilistici, entro il rigore dell'analisi statistica.

Nelle Tab. II-III-IV vengono presentati i dati riguardanti i valori medi e le deviazioni standard relative alle concentrazioni degli elementi ricercati e dei rapporti calcolati. Dall'esame di queste tabelle si possono trarre le osservazioni che esponiamo qui appresso.

FLUORO.

Il valore medio relativo alla concentrazione di questo elemento nella formazione del tufo giallo napoletano ammonta a 0,33%F, mentre quello relativo ai prodotti campani è pari allo 0,30%⁽²⁾.

Nell'ambito di ciascuna serie sembra si possano individuare alcune differenziazioni nel senso che sia nella formazione del tufo giallo napoletano che in quella del tufo grigio campano il contenuto in

⁽²⁾ Quest'ultimo valore è in accordo con quelli misurati da Di Girolamo P. [7] in materiali analoghi.

TABELLA I A. — *Formazione del « tufo giallo napoletano »: risultati delle analisi.*

LOCALITÀ	Campione	F%	B ppm	Rb ppm	Sr ppm	Ca%	K%	$\frac{K\%}{Rb\%}$	$\frac{Sr\%}{Ca\%} \times 10^3$
Ponti Rossi (Napoli)	Poz. 1	0,12	39	280	500	1,4	7,3	261	34,9
Ponti Rossi (Napoli)	Poz. 2	0,62	26	250	660	1,6	7,0	279	40,2
Ponti Rossi (Napoli)	Poz. 3	0,36	40	220	330	1,3	7,4	336	25,4
Ponti Rossi (Napoli)	Poz. 4	0,38	23	250	750	1,6	7,2	289	45,7
Via Petrarca (Napoli)	Poz. 5	0,83	40	250	780	2,3	7,0	282	33,6
Via Petrarca (Napoli)	Poz. 6	0,78	42	190	790	2,9	5,4	284	27,0
Ponti Rossi (Napoli)	Map. 1	0,32	32	215	640	1,9	6,8	317	33,2
Ponti Rossi (Napoli)	Map. 2	0,32	23	280	830	2,6	7,0	249	31,8
Ponti Rossi (Napoli)	Map. 3	0,22	18	270	705	1,9	6,8	252	36,5
Ponti Rossi (Napoli)	Map. 4	0,21	16	280	880	2,0	7,0	249	44,0
Via Petrarca (Napoli)	Map. 5	0,42	40	225	780	2,1	6,8	303	36,4
Via Petrarca (Napoli)	Map. 6	0,36	38	260	805	1,9	6,7	258	41,9
Ponti Rossi (Napoli)	T.G. 1	0,07	12	270	700	2,0	7,6	283	35,0
Ponti Rossi (Napoli)	T.G. 2	0,08	8	210	540	1,9	7,8	369	28,0
Ponti Rossi (Napoli)	T.G. 3	0,05	12	230	610	2,1	8,0	346	29,5
Via Petrarca (Napoli)	T.G. 4	0,26	8	220	730	1,9	6,7	305	37,8
Via Petrarca (Napoli)	T.G. 5	0,26	< 3	250	720	2,0	7,3	292	36,0

Poz. = Pozzolana; Map. = Mappamonte; T.G. = Tufo Giallo s.s.

TABELLA I B. — *Formazione del « tufo grigio campano »: risultati delle analisi.*

LOCALITÀ	Campione	F%	B ppm	Rb ppm	Sr ppm	Ca%	K%	$\frac{K\%}{Rb\%}$	$\frac{Sr\%}{Ca\%} \times 10^3$
S. Priseo	Cin. 1	0,63	50	305	300	1,6	6,4	209	19,1
S. Priseo	Cin. 2	0,58	36	280	280	1,6	6,4	228	17,8
Tuoro di Teano	T.C. 1	0,58	50	290	200	1,6	6,1	209	12,7
Puccianello	T.C. 2	0,48	40	340	210	1,6	6,3	185	13,4
S. Priseo	T.C. 3	0,20	70	290	200	1,6	6,2	214	12,7
Piedimonte di Casolla	T.C. 4	0,18	85	360	160	1,4	6,4	177	11,2
S. Marco Evangelista	T.C. 5	0,22	32	250	560	2,3	6,8	272	24,0
S. Marco Evangelista	T.C. 6 (*)	0,18	4	250	470	2,9	6,5	259	16,4
S. Priseo	T.C. 7	0,22	80	340	260	1,8	7,0	207	14,6
Carie a Cinerazzo in T.C. 6	T.C. 6 Carie	0,48	36	210	480	1,6	6,6	316	29,3
Carie in T.C. 7	T.C. 7 Carie	0,30	40	240	610	2,7	7,5	311	22,2
Tuoro di Teano	T.P. 1	0,13	48	325	65	1,1	7,0	214	5,7
Tuoro di Teano	T.P. 2	0,09	52	300	80	1,2	7,1	238	6,6
S. Priseo	T.P. 3	0,22	48	280	160	1,4	6,6	237	11,2
Piedimonte di Casolla	T.P. 4	0,24	60	340	150	1,4	6,1	178	11,0
Piedimonte di Casolla	T.P. 5	0,78	75	350	115	1,8	5,8	166	6,5
Puccianello	T.P. 6	0,23	70	330	195	1,4	6,3	191	13,6
Puccianello	T.P. 7	0,20	55	320	100	1,2	5,7	179	8,3
Tuoro di Teano	PIP-1	0,08	50	425	35	0,9	6,7	158	3,8
Tuoro di Teano	PIP-2	0,15	70	410	50	1,0	6,6	161	5,0
Piedimonte di Casolla	PIP-3	0,26	87	325	40	1,4	6,0	184	2,9
Pianura	PIP-flegreo	0,90	70	340	25	1,0	6,0	176	2,5

(*) Facies gialla.

Cin. = Cinerazzo; T.C. = Tufo; T.P. = Tufo pipernoide; PIP = Piperno.

TABELLA II. — Valori medi del contenuto in boro ed in fluoro.

Formazione del « tufo giallo napoletano »			
PRODOTTI		ppm B	% F
Pozzolane	\bar{x}	35	0,51
	S	8,2	0,27
Mappamonte	\bar{x}	28	0,31
	S	10	0,08
Tufo giallo s.s.	\bar{x}	8,6	0,15
	S	4,0	0,10
TOTALE	\bar{x}	25	0,33
	S	13	0,22
Analisi con la varianza	F	15,65	6,02
	P	<0,1%	1 ÷ 5%

Formazione del « tufo grigio campano »			
PRODOTTI		ppm B	% F
Cinerazzo	\bar{x}	43	0,61
	S	10	0,03
Tufo (a)	\bar{x}	59	0,31
	S	22	0,17
Tufo pipernoide	\bar{x}	58	0,27
	S	11	0,23
Piperno (b)	\bar{x}	69	0,16
	S	18	0,08
TOTALE	\bar{x}	59	0,30
	S	17	0,20
Analisi con la varianza	F	1,07	2,34
	P	>5%	>5%

(a) Escluse le carie ed il N. 6 (facies gialla).

(b) Escluso il piperno flegreo.

fluoro diminuisce col progredire del processo di autometamorfismo. Mentre però la differenza riscontrata fra i diversi termini della serie relativa al tufo grigio campano non è significativa ($F = 2,34$; $P > 5\%$) risulta invece significativa in quelli della serie relativa al tufo giallo napoletano ($F = 6,02$; $P = 1 \div 5\%$).

Dall'esame di Fig. 1 si può notare come l'impovertimento in fluoro col progredire del processo di autopneumatolisi non è significativo nello stadio pozzolana \rightarrow mappamonte mentre lo è nel passaggio da mappamonte a tufo giallo s.s. A maggior ragione tale differenza risulta significativa nel confronto tra la pozzolana e il tufo giallo s.s.

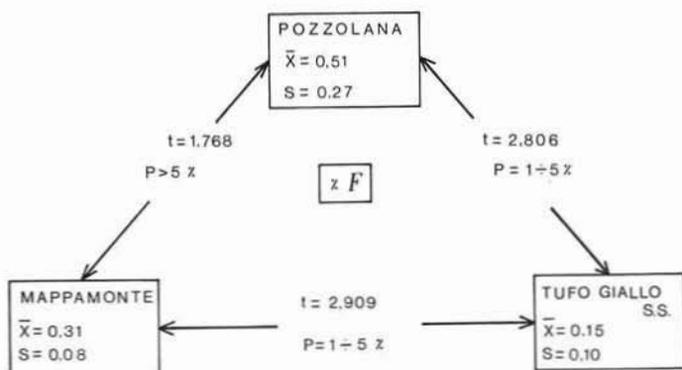


Fig. 1. — Rapporti tra le diverse facies del tufo giallo napoletano esaminate. Significatività delle differenze tra i contenuti medi in fluoro.

Si può quindi notare un graduale impoverimento in fluoro nel corso del processo di zeolitizzazione che conduce alla formazione del tufo giallo s.s.

Per quanto si riferisce alla formazione del tufo grigio campano, abbiamo già fatto notare come l'impovertimento in fluoro riscontrato fra i diversi termini della serie non sia significativo; non sarebbe pertanto lecito avanzare ipotesi circa il comportamento di questo elemento durante i processi di sanidinizzazione. Si può solo osservare come la distribuzione di frequenza riportata in Fig. 2 mostri una notevole asimmetria ad eccesso negativo; questo fatto sarebbe in

accordo con l'ipotesi che il fluoro sia presente nei materiali campani sotto forma di concentrazioni sporadiche, piuttosto che uniformemente disperso.

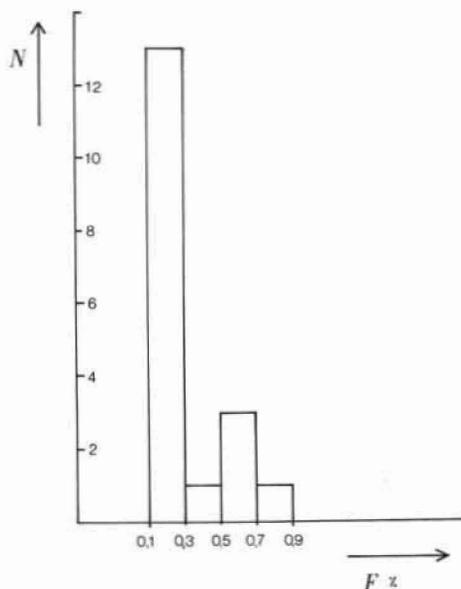


Fig. 2. — Distribuzione di frequenza del fluoro nel tufo grigio campano. $N = 18$; $\bar{x} = 0,3$; $S = 0,2$.

Desideriamo infine far notare che, come risulta dall'ispezione dei dati esposti in Tab. I B, la concentrazione in fluoro nel tipico piperno flegreo di Pianura (0,90%) è notevolmente elevata rispetto al valore medio calcolato per la facies «piperno» del tufo grigio campano (0,16%), mentre nessuna differenza rilevabile si osserva per gli altri elementi.

Boro.

Il contenuto medio in boro della formazione del tufo giallo napoletano è pari a 25 ppm e quello della formazione del tufo grigio campano ammonta a 59 ppm. Analogamente a quanto accade nel caso del fluoro, anche il boro sembra venire allontanato durante il processo di zeolitizzazione. Infatti l'indice «F» di Fischer calcolato

fra i valori corrispondenti alle pozzolane, al mappamonte ed al tufo giallo s.s. è significativo al livello di $P < 0,1\%$ ($F = 15,65$) e dall'esame della Fig. 3 si osserva un impoverimento notevole e significativo nel passaggio da mappamonte a tufo giallo s.s.

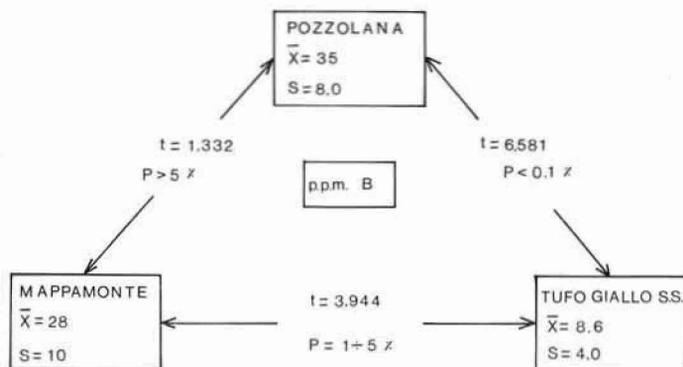


Fig. 3. — Rapporti fra le diverse facies del tufo giallo napoletano esaminate. Significatività delle differenze fra i contenuti medi in boro.

Nell'ambito della formazione del tufo grigio campano ci limitiamo a far osservare che la distribuzione di frequenza del boro (v. Fig. 4) è simmetrica, come se questo elemento risultasse uniformemente disperso nei materiali esaminati.

Rapporti tra il boro ed il fluoro.

Già da precedenti lavori di Taddeucci A. [19], [20] e Taddeucci e Coll. [21] una notevole interdipendenza fra la distribuzione di questi elementi era stata riscontrata in alcune formazioni piroelastiche dell'Italia centro-meridionale. Nel caso dei materiali oggetto del presente studio, tale interdipendenza non si verifica per le formazioni del tufo grigio campano ($\chi^2 = 1,38$; $P > 5\%$) mentre sussiste in misura significativa per la formazione del tufo giallo napoletano. In questo caso l'indice χ^2 (calcolato mediante le tavole a 4 caselle) ammonta a 4,7, corrispondente ad un valore probabilistico compreso tra 1 e 5%; il coefficiente di correlazione lineare è pari a 0,613 ed i parametri della

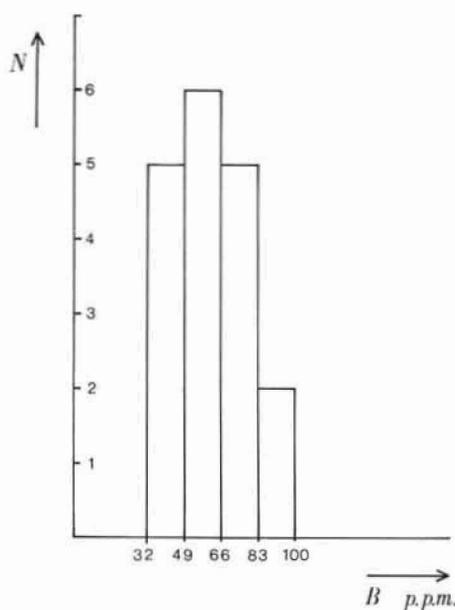


Fig. 4. — Distribuzione di frequenza del boro nel tufo grigio campano. $N = 18$; $\bar{x} = 59$; $S = 17$.

retta di regressione riportata in Fig. 5 sono: $F \text{ ppm} = 790 + 103 \times B \text{ ppm}$. Se si tiene conto che la fase vetrosa costituente il termine iniziale della serie, cioè la pozzolana, può ospitare sia il boro che il fluoro (Taddeucci A. [20], Taddeucci e Coll. [21]) si può ammettere che questi elementi vengano ambedue allontanati col progredire del processo di zeolitizzazione che porta alla costituzione del termine finale, vale a dire il tufo giallo napoletano s.s. Tale processo di zeolitizzazione, ben noto attraverso i lavori di Norin E. [13], Scherillo A. [17], Sersale R. [18], è stato da noi ulteriormente confermato con l'ausilio delle analisi roentgenografiche e termogravimetriche; si è così evidenziata la comparsa dei picchi corrispondenti a zeoliti di tipo herschelite e gismondina nei diffrattogrammi e negli spettri Debye-Sherrer relativi ai tufi gialli s.s.; inoltre tre determinazioni del contenuto in acqua nei materiali studiati hanno dato i seguenti risultati:

Pozzolana (Ponti Rossi)	5,0% H_2O
Mappamonte (Ponti Rossi)	8,5% »
Tufo giallo s.s. (Ponti Rossi)	13,6% »

Desideriamo inoltre sottolineare che anche il campione T.C.6 (tufo campano in facies gialla, proveniente da S. Marco Evangelista) presenta un contenuto in boro (4 ppm) ed in fluoro (0,18%) notevole-

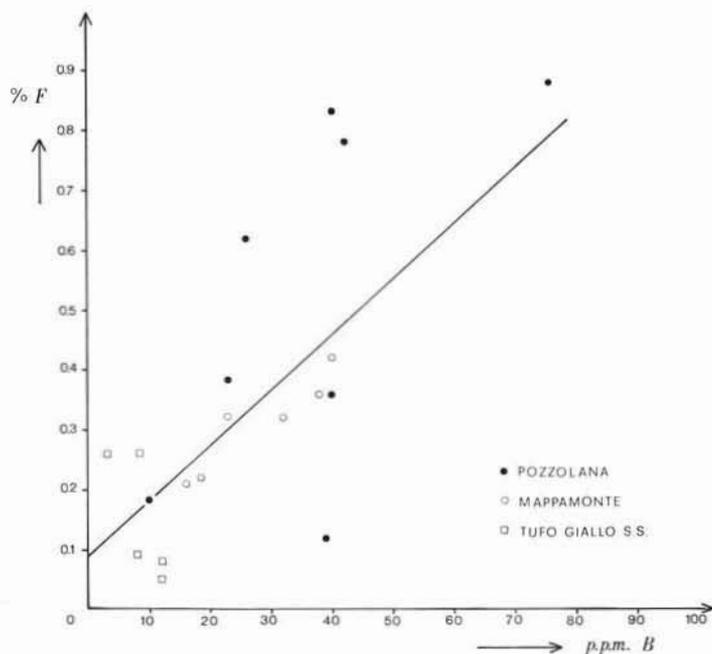


Fig. 5. — Rapporti fra boro e fluoro nel tufo giallo napoletano: retta di regressione.

mente inferiore a quello di altri campioni della stessa formazione (v. Tab. I B). Ciò sembra confermare quanto su esposto ed è in accordo con le osservazioni di Di Girolamo P. [7] e Di Girolamo P. e Franco E. [8] a proposito dell'autometamorfismo per zeolitizzazione riscontrato nel tufo campano nella zona di pianura orientale del casertano.

RUBIDIO.

Dall'osservazione di Tab. III si può rilevare che il tenore medio in rubidio nella formazione del tufo giallo napoletano ammonta a 244 ppm e nella formazione del tufo grigio campano a 325 ppm.

TABELLA III. — Valori medi del contenuto in potassio, in rubidio e del rapporto K/Rb.

Formazione del « tufo giallo napoletano »				
PRODOTTI		%K	ppm Rb	$\frac{\%K}{\%Rb}$
Pezzolane N = 6	\bar{x}	6,9	240	288
	S	0,74	31	25
Mappamonte N = 6	\bar{x}	6,8	255	271
	S	0,12	28	30
Tufo giallo s.s. N = 5	\bar{x}	7,5	236	319
	S	0,51	24	37
TOTALE N = 17	\bar{x}	7	244	291
	S	0,57	28	35
Analisi con la varianza	F	2,44	0,76	3,34
	P	>5%	>5%	>5%

Formazione del « tufo grigio campano »				
PRODOTTI		%K	ppm Rb	$\frac{\%K}{\%Rb}$
Cinerazzo N = 2	\bar{x}	6,4	293	218
	S	0,0	18	13
Tufo (a) N = 6	\bar{x}	6,5	312	211
	S	0,35	42	33
Tufo pipernoide N = 7	\bar{x}	6,4	321	200
	S	0,55	24	29
Piperno (b) N = 3	\bar{x}	6,4	387	168
	S	0,38	54	14
TOTALE N = 18	\bar{x}	6,4	325	200
	S	0,40	44	30
Analisi con la varianza	F	0,07	3,76	1,94
	P	>5%	≥5%	>5%

(a) Escluse le carie ed il N. 6 (facies gialla).

(b) Escluso il piperno flegreo.

Questi valori non si discostano molto da quelli comunemente osservati in analoghe formazioni dell'Italia centrale (Barbieri M. e Coll. [2]) nè sono sensibilmente diversi dai valori medi accettati per le rocce ignee.

Nell'ambito della serie cinerazzo \rightarrow piperno sembrerebbe che sussista una tendenza all'arricchimento in rubidio col procedere della sanidinizzazione; l'analisi statistica conferisce però a tale osservazione una significatività alquanto modesta ($F = 3,76$; $P \geq 5\%$).

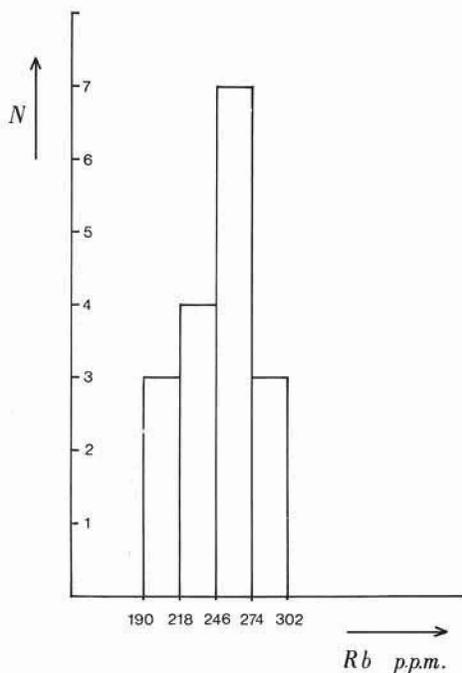


Fig. 6. — Distribuzione di frequenza del rubidio nel tufo giallo napoletano. $N = 17$; $\bar{x} = 244$; $S = 28$.

La distribuzione di frequenza relativa a questo elemento nella formazione del tufo giallo napoletano è riportata nella Fig. 6 e risulta pressochè simmetrica. Questo fatto trova la sua logica spiegazione se si tiene presente che il rubidio sostituisce essenzialmente il potassio e che quest'ultimo è un componente principale delle fasi che costituiscono le rocce studiate.

POTASSIO.

I dati relativi al tenore medio in potassio nelle rocce analizzate sono riportati nella stessa Tab. III.

Si può osservare che nel caso della formazione del tufo giallo napoletano si ha un valore pari al 7,0% K (8,5% K_2O) mentre per la formazione del tufo grigio campano questo ammonta a 6,4% K (7,8% K_2O); quest'ultimo valore è significativamente più basso del primo ($t = 3,85$; $P < 0,1\%$). Notiamo che il contenuto medio in potassio da noi misurato nella formazione del tufo grigio campano non si discosta da quello riportato da Di Girolamo P. [7] per materiali analoghi.

L'apparente incremento in potassio che si potrebbe osservare nei tufi gialli s.s. nei confronti della pozzolana e del mappamonte non risulta statisticamente significativo ($F = 2,44$; $P > 5\%$); ancora più omogenea dal punto di vista del contenuto in potassio si presenta la formazione del tufo grigio campano in accordo con quanto esposto da Di Girolamo P. [7] secondo il quale il processo di sanidinizzazione non è accompagnato da apporto di materiale.

Rapporti K/Rb.

In Fig. 7 sono riportati nel diagramma logaritmico di Ahrens, modificato da Taylor [24] i punti rappresentativi dei singoli campioni della formazione del tufo giallo napoletano, relativa ai valori del rapporto K/Rb. I limiti entro cui oscillano i dati relativi al tenore in K ed in Rb sono piuttosto ristretti, risultando compresi tutti, ad eccezione di uno, fra 6,7 e 8,0% K e fra 210 e 280 ppm Rb. Il punto relativo al campione pozzolana N° 6 proveniente da Via Petrarca (Napoli) presenta tenori notevolmente più bassi sia in potassio (5,4% K) che in Rb (190 ppm), ma il valore del rapporto K/Rb risulta pari a 284, assai simile quindi al valore medio calcolato per questa serie ($K/Rb = 291$) (v. Tab. III). Possiamo però far notare a questo proposito che detto campione presenta un contenuto in calcio notevolmente più elevato (2,9% Ca) rispetto a quello medio relativo agli altri materiali della stessa formazione (2% Ca).

Nell'ambito di questa serie non è stata riscontrata alcuna variazione significativa del rapporto in esame tra le diverse formazioni.

Prendendo ora in considerazione la formazione del tufo grigio campano, possiamo osservare che il valore medio del rapporto K/Rb ($\bar{x} = 200$) (v. Tab. III) è significativamente inferiore a quello spettante alla formazione del tufo giallo napoletano ($\bar{x} = 291$) ($t = 8,23$; $P < 0,1\%$) e ciò dipende come è ovvio dal più basso tenore in potassio e dal più alto contenuto in rubidio presentati da questi materiali.

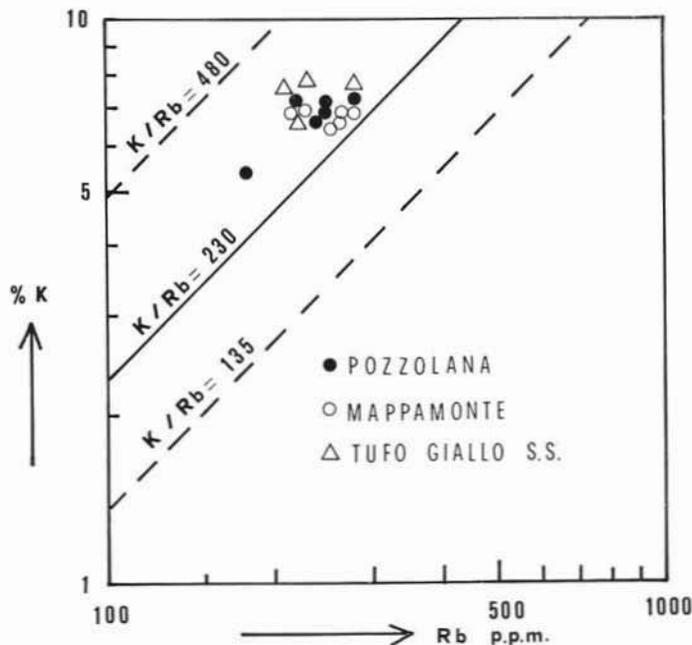


Fig. 7. — Relazione K-Rb nel tufo giallo napoletano.

Come abbiamo in precedenza esposto, nel caso dei materiali della formazione del tufo grigio campano, il rubidio presenta un incremento col procedere della sanidinizzazione, sia pure modestamente significativo, mentre i contenuti in potassio restano pressochè costanti.

Si potrebbe quindi supporre che il sanidino di neoformazione, presente negli stadi più avanzati del processo di autometamorfismo, abbia potuto ospitare rubidio in quantità superiore a causa della capacità da parte di questo elemento di arricchirsi nelle fasi gassose [2][3][11] che dovevano essere presenti nel corso della trasformazione.

La dispersione dei punti rappresentativi è riportata in Fig. 8; come si può osservare in questo caso, come nel caso precedente dei prodotti della formazione del tufo giallo napoletano, tutti i punti si

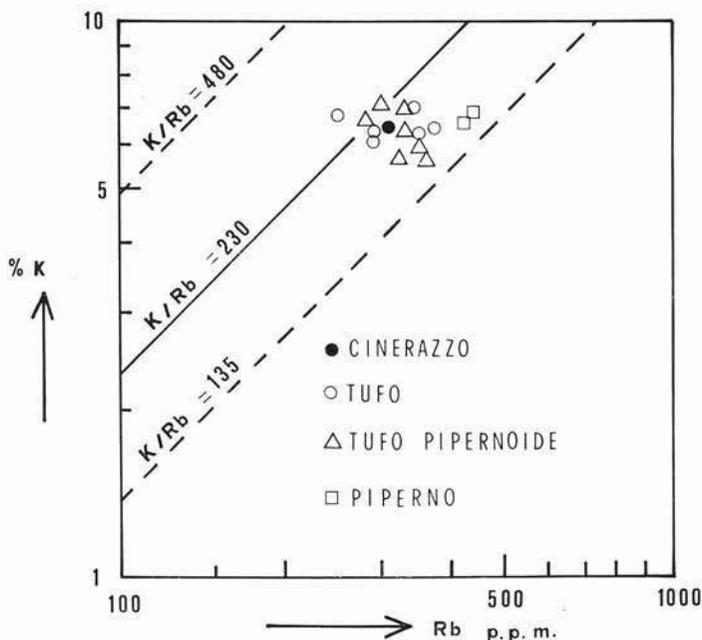


Fig. 8. — Relazione K-Rb nel tufo grigio campano.

addensano intorno alla retta corrispondente ad un rapporto $K/Rb = 230$ che rappresenta il valore medio di detto rapporto per le rocce ignee proposta da Taylor [23] [24].

STRONZIO.

Il contenuto in stronzio nella formazione del tufo giallo napoletano ammonta a 691 ppm (v. Tab. IV). Tale valore medio risulta sensibilmente più elevato di quelli proposti da diversi autori per le rocce ignee e per la crosta terrestre (Vinogradov A. P. [25], Taylor S. R. [23] Horn M. K. e Adams J. A. [12]) e compresi fra le 340 e le 465 ppm Sr. Esso non raggiunge però le concentrazioni, valutabili nell'ordine di grandezza delle migliaia di ppm, rinvenute nelle formazioni vulcaniche dei Colli Albani [1]. Il tenore in stronzio non presenta alcuna varia-

TABELLA IV. — Valori medi del contenuto in calcio, in stronzio e del rapporto Sr/Ca.

Formazione del « tufo giallo napoletano »				
PRODOTTI		%Ca	ppm Sr	$\frac{\%Sr}{\%Ca} \times 10^3$
Pozzolane	\bar{x}	1,8	635	34,4
N = 6	S	0,62	184	7,7
Mappamonte	\bar{x}	2,1	773	37,2
N = 6	S	0,27	87	4,7
Tufo giallo s.s.	\bar{x}	2,0	660	33,3
N = 5	S	0,08	82	4,3
TOTALE	\bar{x}	2,0	691	35,1
N = 17	S	0,39	137	5,8
Analisi con la varianza	F	0,43	1,95	0,69
	P	>5%	>5%	>5%

Formazione del « tufo grigio campano »				
PRODOTTI		%Ca	ppm Sr	$\frac{\%Sr}{\%Ca} \times 10^3$
Cinerazzo	\bar{x}	1,6	290	18,4
N = 2	S	0,0	14	0,9
Tufo (a)	\bar{x}	1,7	265	14,8
N = 6	S	0,31	148	4,7
Tufo pipernoide	\bar{x}	1,4	124	9,0
N = 7	S	0,23	47	3,0
Piperno (b)	\bar{x}	1,1	42	3,9
N = 3	S	0,23	8	1,0
TOTALE	\bar{x}	1,5	176	11,1
N = 18	S	0,32	126	5,6
Analisi con la varianza	F	4,36	5,57	10,63
	P	1 ÷ 5%	1 ÷ 5%	0,1 ÷ 1%

(a) Escluse le carie ed il N. 6 (facies gialla).

(b) Escluso il piperno flegreo.

bilità significativa fra i termini della serie pozzolana → tufo giallo s.s. ($F = 1,95$; $P > 5\%$). In particolare il tufo giallo s.s. ricco in zeoliti (herschelite, gismondina) [13] [17] [18] non presenta tenori di stronzio sensibilmente più elevati, al contrario di quanto ci si sarebbe potuto aspettare, data la ben nota capacità di tali minerali di poter ospitare questo elemento in concentrazioni anche estremamente alte [1]. Si deve quindi constatare che durante il processo di zeolitizzazione delle pozzolane non vi è stata cessione di stronzio da parte dei materiali che non hanno subito l'autometamorfismo nè un arricchimento in questo elemento dei prodotti zeolitici; vale a dire che il contenuto in stronzio è rimasto costante durante l'evolversi del processo di autometamorfismo.

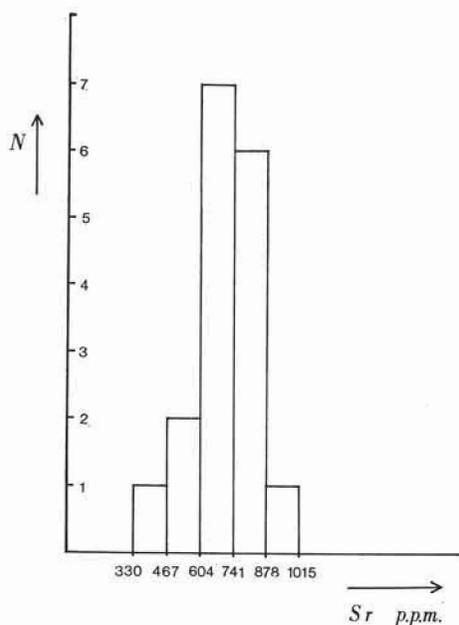


Fig. 9. — Distribuzione di frequenza dello stronzio nel tufo giallo napoletano. $N = 17$; $\bar{x} = 691$; $S = 137$.

In Fig. 9 è riportato l'istogramma relativo alla distribuzione di frequenza nell'ambito della formazione del tufo giallo napoletano. Esso è simmetrico dato che lo stronzio sostituisce il calcio ed il potassio, elementi principali di queste rocce.

Per quanto riguarda l'abbondanza e la distribuzione dello stronzio nella formazione del tufo grigio campano, interessanti osservazioni si possono ricavare dall'ispezione della Tab. IV.

Notiamo in primo luogo che il valore medio calcolato per questi materiali (176 ppm Sr) è assai inferiore a quello riportato dagli autori [25] [23] [12] per le rocce ignee e per la crosta terrestre (340-465 ppm Sr).

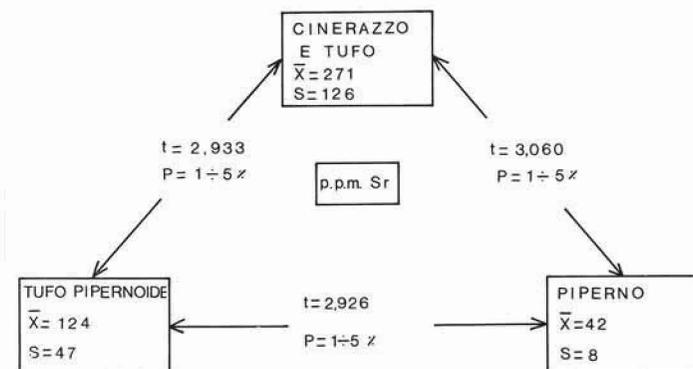


Fig. 10. — Rapporti fra le diverse facies del tufo grigio campano esaminate. Significatività delle differenze tra i contenuti medi in stronzio.

E' opportuno far rilevare che nell'ambito della formazione del tufo grigio campano, il tenore in stronzio decresce in maniera significativa col procedere della sanidinizzazione; infatti l'indice F di Fisher ($F = 5,57$) è risultato significativo ad un livello compreso tra 1 e 5%. Dall'osservazione della Fig. 10 si può inoltre notare una elevata significatività nella differenza fra le medie relative alle diverse facies ⁽³⁾.

CALCIO.

Il contenuto medio in calcio nella formazione del tufo giallo napoletano ammonta al 2,0% Ca (2,8% CaO) in accordo con le precedenti misure di Scherillo A. [17] e si mantiene pressochè costante nel con-

⁽³⁾ In questo calcolo « cinerazzo » e « tufo » vengono considerati come un unico gruppo dato che la differenza fra i contenuti medi in stronzio di queste due formazioni non è risultata significativa.

fronto fra i tre termini della serie. Considerando invece la serie del tufo grigio campano, si osserva che il tenore medio in calcio è più basso, vale a dire 1,5% Ca (2,1% CaO); anche questo valore non si discosta da quelli misurati da Di Girolamo P. [7] in rocce analoghe. Sempre nell'ambito della stessa serie, l'abbondanza del calcio decresce significativamente col procedere della sanidinizzazione ($F = 4,36$; $P = 1 \div 5\%$).

Dall'esame della Fig. 11 si osserva infatti che il piperno risulta impoverito in calcio in misura significativa nei confronti degli altri tre

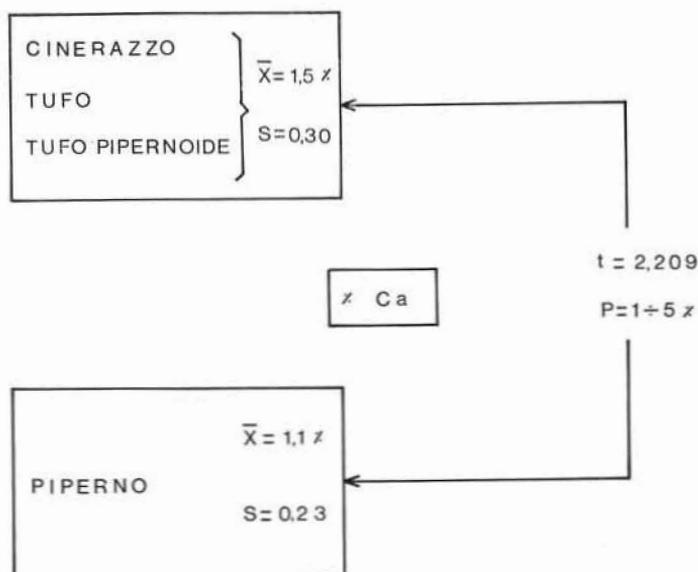


Fig. 11. — Rapporti fra le diverse facies del tufo grigio campano esaminate. Significatività delle differenze fra i contenuti medi in calcio.

termini della serie ($t = 2,21$; $P = 1 \div 5\%$), che possono venire invece considerati come un'unica popolazione, dal punto di vista del loro contenuto in questo elemento ($F = 3,22$; $P > 5\%$).

Si deve quindi ammettere che il calcio (e quindi anche lo stronzio) venga mobilizzato e successivamente rimosso durante il processo di autometamorfismo (sanidinizzazione) che subisce la fase vetrosa.

Rapporti Sr/Ca.

Nella formazione del tufo giallo napoletano, il valore medio del rapporto $[\%Sr/\%Ca] \cdot 10^3$ ammonta a 35,1 e non presenta sensibili variazioni nell'ambito dei tre termini della serie (v. Tab. IV). Detto valore risulta superiore a quelli proposti da diversi autori [25] [23] [12] per le rocce ignee e per la crosta terrestre (che sono compresi tra 6,5 e 11,5) ed è anche maggiore di quello calcolato da Barbieri M. e Coll. [1] per le lave dei Colli Albani ($[\%Sr/\%Ca] \cdot 10^3 = 22$).

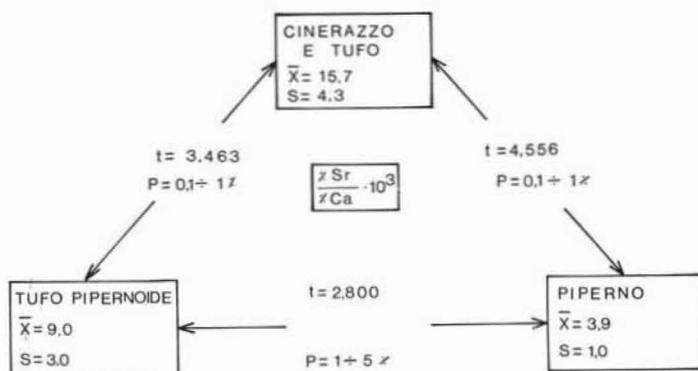


Fig. 12. — Rapporti fra le diverse facies del tufo grigio campano esaminate. Significatività delle differenze fra i valori medi del rapporto $[\%Sr/\%Ca] \cdot 10^3$.

Sempre osservando la Tab. IV, notiamo che il valore medio del rapporto in esame nella formazione del tufo grigio campano risulta pari a 11,1. E' ancora da notare che il rapporto Sr/Ca mostra una notevole tendenza alla diminuzione col procedere della sanidinizzazione ($F = 10,63$; $P = 1 \div 0,1\%$). Si osserva infatti in Fig. 12 che la differenza tra i gruppi esaminati è sempre significativa ⁽⁴⁾.

Questa apparente maggiore sostituibilità dello stronzio nei confronti del calcio nei primi termini della serie potrebbe venire spiegata

⁽⁴⁾ Anche in questo caso è stato necessario considerare il « cinerazzo » e il « tufo » come un unico gruppo.

tenendo conto della elevata temperatura che presiedeva alla loro messa in posto.

Negli ultimi termini della serie dove sono stati attivi processi di temperatura relativamente bassa, la possibilità di vicarianza risulterebbe pertanto sensibilmente diminuita. In altre parole i minerali formati durante il processo di autometamorfismo non sarebbero in grado di ospitare in quantità notevole lo stronzio mobilitatosi durante il processo stesso a causa del minor peso del fattore entropico e della conseguente minore possibilità di sostituzioni energeticamente sfavorevoli dal punto di vista cristallografico (⁵).

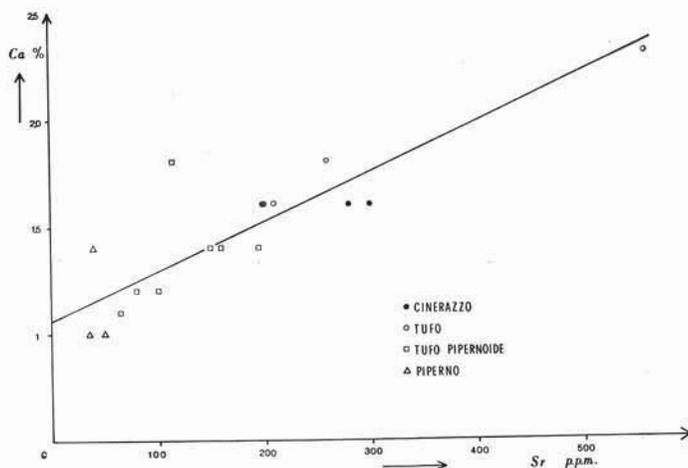


Fig. 13. --- Rapporti fra calcio e stronzio nel tufo grigio campano: retta di regressione.

Contrariamente a quanto si riscontra nella formazione del tufo giallo napoletano, una notevolissima correlazione sussiste fra lo stronzio ed il calcio nei prodotti della serie del tufo grigio campano.

(⁵) Il prodotto dell'autometamorfismo è in questo caso essenzialmente il sanidino. Ora, questo minerale separato da alcune lave del vulcano di Vico, ha mostrato un tenore in stronzio assai elevato (2420 ppm) [1].

Dobbiamo però far presente che tali sanidini sono il prodotto di un processo avvenuto a temperatura senz'altro notevolmente più elevata di quella caratteristica dell'autometamorfismo del piroclastico campano.

L'indice χ^2 ammonta a 7,9, corrispondente ad un livello probabilistico compreso tra 1 e 0,1%. In Fig. 13 sono riportati i punti rappresentativi dei singoli campioni nonchè la retta di regressione; il coefficiente di correlazione lineare è $r = 0,864$, ed i parametri della retta di regressione sono: $\text{Ca}\% = 1,07 + 22,7 \times \text{Sr}\%$.

Conclusioni.

Al termine di questa esposizione è opportuno riassumere i dati geochimicamente più interessanti ottenuti e quindi sottolineare la loro importanza in relazione alle caratteristiche geo-petrologiche dei materiali esaminati.

Per quanto riguarda la distribuzione degli elementi studiati, possiamo fare le seguenti considerazioni riassuntive.

Il contenuto medio in fluoro nella formazione del tufo giallo napoletano ammonta a 0,33%. L'abbondanza di questo elemento presenta una diminuzione sensibile e significativa nel passaggio pozzolana \rightarrow map-pamonte \rightarrow tufo giallo s.s. Per questo motivo non è possibile un confronto diretto di tale valore medio con quello che si riscontra nella formazione del tufo grigio campano (0,30%).

All'apparente diminuzione del contenuto in fluoro nei successivi termini della serie cinerazzo \rightarrow piperno non si può attribuire significatività statistica a causa della forte variabilità all'interno di ciascun termine della serie.

Il contenuto medio in boro nella formazione del tufo giallo napoletano è pari a 25 ppm. Anche per quanto riguarda questo elemento si assiste ad una diminuzione progressiva nella serie pozzolana \rightarrow tufo giallo s.s. col procedere della zeolitizzazione. Per i motivi precedentemente esposti non è lecito istituire confronti fra detto tenore medio in boro e quello che si osserva nella formazione del tufo grigio campano che ammonta a 59 ppm B. Non si osserva in questa formazione alcuna variazione sistematica del contenuto in boro nella serie cinerazzo \rightarrow piperno, vale a dire col procedere del processo di sanidinizzazione.

Premesso, per i motivi accennati, che non è possibile un confronto statistico fra le medie, i prodotti della formazione del tufo grigio campano sembrerebbero più ricchi in rubidio (325 ppm) rispetto a quelli

della formazione del tufo giallo napoletano (244 ppm). Un aumento modestamente significativo del tenore di rubidio è riscontrabile nei successivi termini della serie cinerazzo → piperno della formazione del tufo grigio campano.

Ferme restando le riserve espresse dianzi, la formazione del tufo giallo napoletano appare notevolmente più ricca in stronzio (691 ppm) rispetto alla formazione del tufo grigio campano (176 ppm). Una sensibile diminuzione di questo elemento è stata rilevata in quest'ultima formazione nella serie cinerazzo → piperno, cioè col procedere della sanidinizzazione.

Per quanto riguarda il potassio la formazione del tufo giallo napoletano risulta di poco, ma significativamente più ricca (7,0%) rispetto alla formazione del tufo grigio campano (6,4% K).

In accordo con quanto esposto da Di Girolamo P. [7] viene confermato che il processo di sanidinizzazione non comporta un incremento nella concentrazione del potassio. Per contro detto processo di autometamorfismo sembra aver provocato un allontanamento del calcio col procedere della trasformazione. I valori medi relativi a questo elemento per le due formazioni sono rispettivamente del 2,0% Ca nel tufo giallo napoletano e del 1,5% Ca nel tufo grigio campano.

Il rapporto medio K/Rb della formazione del tufo giallo napoletano ($\bar{x} = 291$) risulta più elevato rispetto alla formazione del tufo grigio campano ($\bar{x} = 200$). Il rapporto $[\%Sr/\%Ca] \cdot 10^3$ raggiunge il valore medio di 35,1 nella formazione del tufo grigio campano. In questi ultimi prodotti si può osservare una diminuzione dello stesso rapporto parallelamente al procedere della sanidinizzazione.

Sulla base di queste osservazioni desideriamo sottolineare come i risultati delle nostre analisi siano in accordo con quanto constatato da Scherillo A. [17], Sersale R. [18] e Norin E. [13] circa l'origine del mappamonte e del tufo giallo s.s. a spese delle pozzolane del secondo periodo flegreo a seguito di un processo di zeolitizzazione e da Di Girolamo P. [7] a proposito del processo di sanidinizzazione che ha trasformato con gradualità il « cinerazzo » in « tufo », in « tufo pipernoide » ed infine in « piperno ». Considerando infatti la serie flegrea (pozzolana → mappamonte → tufo giallo s.s.) possiamo notare come il processo di devettrificazione per zeolitizzazione sia accompagnato da un allontanamento graduale e progressivo del boro e del fluoro. Si può infatti osservare che questi due elementi, ambedue come

è noto ospitati di preferenza nei vetri [19] vengano rimossi con la stessa gradualità che caratterizza la trasformazione delle pozzolane in tufo giallo s.s. Per quanto riguarda poi gli altri elementi (Rb, Sr, K, Ca), una singolare costanza delle loro concentrazioni nei termini della serie lascia supporre che il progresso di zeolitizzazione non abbia implicato scambi di tali elementi con l'esterno.

Se prendiamo ora in considerazione la formazione del tufo grigio campano, osserviamo che fra gli elementi studiati quello che ha fornito dati di massimo interesse è lo stronzio, ed in misura meno significativa, il calcio ed il rubidio; infatti anche in questo caso l'allontanamento dello stronzio e del calcio ed il modesto incremento del rubidio col progredire della sanidinizzazione mostrano le stesse caratteristiche di gradualità e progressività riscontrate per il boro ed il fluoro nella formazione del tufo giallo napoletano. Queste caratteristiche possono dimostrare che i diversi termini della serie cinerazzo→piperno rappresentano i prodotti di diversi stadi di un processo di autometamorfismo che ha interessato il materiale piroclastico originale. Inoltre, la costanza di distribuzione del potassio, del boro e del fluoro, e la diminuzione del contenuto di stronzio non sono in contrasto con le vedute dello stesso autore [7] secondo il quale il processo di sanidinizzazione è avvenuto senza considerevole apporto di materia.

Le presenti ricerche in conclusione hanno posto in evidenza per i due processi di zeolitizzazione e di sanidinizzazione che caratterizzano rispettivamente le formazioni del tufo giallo napoletano e del tufo grigio campano dei lineamenti geochimici del tutto caratteristici e fondamentalmente diversi.

Come si è avuto occasione più volte di sottolineare, nel processo di zeolitizzazione gli elementi maggiormente interessati sono il boro ed il fluoro. Questi due elementi vengono sistematicamente e gradualmente rimossi col procedere del fenomeno. Tale rimozione corrisponde ad una perdita dei due elementi da parte della fase vetrosa, mentre i minerali di neoformazione non mostrano una particolare ricettività nei loro confronti.

Il processo di sanidinizzazione interessa viceversa maggiormente elementi quali lo stronzio, il calcio ed il rubidio. Stronzio e calcio diminuiscono sistematicamente col progredire del fenomeno, come se venissero esclusi dai minerali di neoformazione e nella ricristallizzazione a temperature successivamente più basse rispetto a quella di deposito.

Il leggero arricchimento in rubidio che si può osservare in questo processo può essere imputabile ad un eccesso di rubidio, elemento pneumatofilo, nelle fasi gassose presenti all'atto dell'eruzione [2] [3] [11].

Non deve stupire la persistenza del boro e del fluoro durante il processo di sanidinizzazione, dato il carattere pneumatofilo di questi elementi e la loro tendenza ad arricchirsi nei prodotti pneumatolitici.

Potrà essere istruttivo a questo proposito ricordare quanto già posto in evidenza da Scacchi A. [16], da Zambonini F. [26] e da Di Girolamo P. e Franco E. [8] circa la presenza del fluoro nella formazione del tufo grigio campano e dei suoi prodotti; mentre la presenza del boro in questa formazione è testimoniata fra l'altro dalla recente identificazione della nocerina con la fluoborite [4].

Ringraziamenti.

Gli autori desiderano esprimere i loro ringraziamenti al Prof. Mario Fornasari, Direttore dell'Istituto di Geochimica dell'Università di Roma, che li ha costantemente seguiti e consigliati durante il lavoro.

Sono altresì grati ai dottori Luisa Conforto e Angelo Discendenti per l'aiuto fornito nel corso della sperimentazione.

Esprimono infine un sentito ringraziamento al Prof. Antonio Scherillo, Direttore dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Napoli, ed ai suoi Collaboratori, Dr. Enrico Franco e Pio Di Girolamo, per la preziosa assistenza fornita durante l'impostazione del lavoro e la raccolta dei materiali.

Roma, Istituto di Geochimica dell'Università, ottobre 1970.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BARBIERI M., MITSAKI V., PENTA A. - *Una provincia geochimica ricca in stronzio: i Colli Albani. Contenuto in stronzio e fenomeni di zeolitizzazione delle piroclastiti.* Per. di Min. Roma, 38, 117, 1969.
- [2] BARBIERI M., FORNASERI M., PENTA A. - *Rubidio e potassio nelle vulcaniti dei Colli Albani, di Vico e del Cimino.* Per. di Min. Roma, 37, 243, 1968.
- [3] COSSA A. - *Rend. Accad. Naz. Lincei, Sez. III. 2; Gazzetta Chimica Italiana*, 232, 1878.
- [4] BRISI C., EITEL W. - *Identity of nocerite and fluoborite.* Am. Miner., 42, 288, 1957.
- [5] DELL'ERBA L. - *Considerazioni sulla genesi del piperno.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, 4, 1890.
- [6] DE LORENZO G. - *L'attività vulcanica nei Campi Flegrei.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, serie III, 10, 1904.

- [7] DI GIROLAMO P. - *Petrografia dei tufi campani: il processo di pipernizzazione* (Tufo → Tufo pipernoide → Piperno). Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, serie IV, 35, 1968.
- [8] DI GIROLAMO P., FRANCO E. - *Ralstonite nelle fratture fumarolizzate del tufo campano di S. Prisco (Caserta)*. Memorie Geomineralogiche sull'Italia centro-meridionale, n. 3. Atti Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, serie III, 7, n. 1, 1968.
- [9] FERRERO L. O. - *Esposizione regionale di Caserta. Contribuzioni allo studio del materiale litologico della provincia*. Caserta 1879.
- [10] FRANCO P. - *Il tufo giallo della Campania*. Boll. Soc. Nat., Napoli, 14, 1900.
- [11] HEIER K. S. - *Geochemistry of the nepheline syenite on Stjernøy*. North Norway Norsk Geol. Tidss., 44, 205 (1964) da Earth and Planetary Science Letters, 2, 289, 1967.
- [12] HORN M. K., ADAMS J. A. S. - *Computer-derived geochemical balances and element abundances*. Geochim. et Cosmochim. Acta 30, 279, 1966.
- [13] NORIN E. - *The mineral composition of the napolitan yellow tuff*. Geolog. Rundschau 43, 526, 1955.
- [14] RITTMANN A., FALINI F., NICOTERA P., VENTRIGLIA U., VIGHI L. - *Rilievo geologico dei Campi Flegrei*. Boll. Soc. Geol. Ital. 69, 117, 1950.
- [15] RINGWOOD A. E. - *Chemical evolution of terrestrial planets*. Geochim. et Cosmochim. Acta 30, 41, 1966.
- [16] SCACCHI A. - *La regione vulcanica fluorifera della Campania*. Atti Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, serie II, 2, 1887.
- [17] SCHERILLO A. - *Petrografia chimica dei tufi flegrei II. Tufo giallo, mappa-monte, pozzolana*. Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, serie IV, 22, 1955.
- [18] SERSALE R. - *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano*. Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, serie IV, 25, 1958.
- [19] TADDEUCCI A. - *Il boro e il fluoro nei prodotti vulcanici dei Campi Flegrei*. Per. di Min. Roma, 37, 845, 1968.
- [20] TADDEUCCI A. - *Il boro e il fluoro nelle regioni vulcaniche dei Colli Albani, del Cimino e di Vico*. Per. di Min. Roma, 33, 73, 1964.
- [21] TADDEUCCI A., ULIARI L. L. - *Il boro ed il fluoro nei prodotti vulcanici dell'Isola d'Ischia*. Per. di Min. Roma, 35, 959, 1966.
- [22] TADDEUCCI A., BARBIERI M. - *Note sulla determinazione di rubidio e stronzio nelle rocce mediante spettrometria di fluorescenza da raggi X*. La Metallurgia Italiana, 58, 281, 1966.
- [23] TAYLOR S. R. - *Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table*. Geochim. et Cosmochim. Acta 28, 1273, 1964.
- [24] TAYLOR S. R. - *Occurrence of alkali metals in some gulf of Mexico sediments: amended rubidium values and K/Rb ratios*. J. Sediment Petrology 30, 317, 1960.
- [25] VINOGRADOV A. P. - *Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the earth's crust*. Geochemistry 7, 641, 1962.
- [26] ZAMBONINI F. - *Il tufo pipernoide della Campania e i suoi minerali*. Memorie per servire alla descrizione della Carta Geologica d'Italia. 7, parte II, Roma, 1919.