

ANGELO DISCENDENTI, GUIDO FRISON, MASSIMO NICOLETTI,
ADRIANO TADDEUCCI

LA TRASGRESSIONE MIOCENICA
NELLA ZONA DI ROCCA DI CAVE (M. PRENESTINI).

CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA - SEDIMENTOLOGICA
E DATAZIONE K-Ar PER MEZZO DELLA GLAUCONITE (*)

RIASSUNTO. — Vengono definiti i caratteri geochimico-sedimentologici dei materiali miocenici (talora anche maestrichtiano-paleocenici) che trasgrediscono sul Cenomaniano nella zona di Rocca di Cave (M. Prenestini, Lazio). Tali materiali si possono classificare come rocce clastiche calcaree, che vanno da calcari detritici a materiali più marcatamente bioclastici. I livelli basali della trasgressione sono caratterizzati da un intenso fenomeno di fosfatizzazione, mentre un notevole processo di dolomitizzazione sembra avere interessato gli strati che giacciono più in alto, rispetto a quelli propriamente trasgressivi.

L'elevato tenore in fosforo dei livelli basali trova riscontro nella presenza di abbondanti « fecal pellets », cui si accompagnano notevoli quantità di granuli costituiti da carbonato-apatite (francolite), o da glauconite, o da entrambi i minerali. L'analisi diffrattometrica ai raggi X ha mostrato che la frazione argillosa del residuo insolubile è essenzialmente rappresentata da interstratificazioni irregolari di montmorillonite e illite, che potrebbero essere responsabili della genesi della glauconite.

Le caratteristiche giacaturali con cui in genere si presenta questo minerale nei materiali analizzati, sono tali da farla ritenere sicuramente autigena: si è quindi tentato di effettuarne la datazione con il metodo del potassio-argon.

I risultati ottenuti, sebbene la loro interpretazione sia complicata da evidenti fenomeni di ossidazione presentati dalla glauconite, consentono di stabilire che la trasgressione è di età langhiana (21 M. A.), in accordo con quanto presupposto sulla base di correlazioni biolitostratigrafiche ad ampio raggio.

ABSTRACT. — The materials representing the mioecnic (and the maestrichtian-paleocenic) transgression in the area of Rocca di Cave (Prenestini Mtns., Latium) have been searched for their geochemical and sedimentological characters. They can be classified as clastic, calcareous rocks, ranging from detrital limestones to more markedly bioclastic materials. The basal levels are characterized by a strong

(*) Lavoro svolto nell'ambito dei programmi del Centro di Studio per la Geochimica applicata alla stratigrafia recente, del C.N.R.

phosphatization, whereas on the higher layers acted an intensive process of dolomitization. The high phosphorous content in the basal level is in agreement with the abundance of fecal pellets and carbonate-apatite (francolite) granules. Granules of glauconite, that sometimes is mixed with carbonate-apatite have also been found. According to several authors, the genesis of the glauconite seems to be related to the composition of the clay minerals identified in the fine fraction of the insoluble residue: in fact they are mainly represented by montmorillonite and illite, that appear as a random mixed layer association.

Owing its characteristic features, our glauconite has certainly to be considered authigenic, and appears reliable for K-Ar age determination, though the interpretation of the results is fairly complicated by the oxidation that sometimes affects the glauconite. However it has been possible to calculate the age of the transgression in about 21 M. Y. (Langhian), in agreement with the age estimated on the ground of several paleontological, stratigraphic and lithological correlations.

Introduzione.

Nell'appennino laziale-abruzzese, in facies di shelf, a prevalente sedimentazione carbonatica, il Miocene si presenta con una prima fase in facies calcaree, spesso biogene, prevalentemente trasgressive sul Mesozoico (Accordi et al., 1967). I termini basali sono in genere rappresentati dalla facies a « calcari a briozoi e litotamni », solo raramente da breccie calcaree o altri sedimenti detritici grossolani; talora, come a Rocca di Cave, questi ultimi sono caratterizzati dalla presenza di glauconite più o meno abbondante, ed è appunto su tale materiale che abbiamo tentato di effettuare una prima serie di datazioni con il metodo del K-Ar. Infatti, la determinazione dell'età di questa trasgressione nelle diverse zone interessate non è sempre possibile su basi paleontologiche, ma è per lo più legata a correlazioni lito-stratigrafiche a largo raggio.

Su suggerimento dei Colleghi A. Angelucci, A. Praturlon e G. Sirna, dell'Istituto di Geologia e Paleontologia dell'Università di Roma, abbiamo pertanto preso in considerazione la zona di Rocca di Cave (Foglio 150 I.G.M., I SE, Palestrina) sita all'estremità meridionale dei Monti Prenestini (MAXIA, 1954), circa 40 Km ad Est di Roma; tale zona fa parte del fascio più esterno dell'arco umbro-sabino.

La serie comprendente i livelli trasgressivi è esposta particolarmente bene nella zona sottostante il cimitero dell'abitato di Rocca di Cave, dove si presenta con termini calcarei di scogliera e periscogliera di età cenomaniana (POLSAK et Al., 1970), sui quali trasgredisce di-

rettamente il Miocene, salvo intercalazioni di minuscoli lembi residui di « scaglia » maestrichtiano-paleocenica (vedi Fig. 1). Le formazioni mioceniche sono rappresentate da un calcare bioelastico con frammenti di briozoi, echinodermi, foraminiferi, litotamni, ecc. intercalato da puddinghe e breccie calcaree ad elementi eterogenei, più frequenti nella parte basale della trasgressione, ritenuta langhiana già da MAXIA (1954). Sono presenti anche intercalazioni marnose ricche di spicole di spugna (PANSERI 1953). I livelli basali di questa trasgressione sono abbastanza ricchi in glauconite, la cui abbondanza tende a diminuire procedendo verso i livelli più alti della formazione miocenica. All'altezza di 20 o 30 metri al di sopra del livello trasgressivo la glauconite si rinviene soltanto sporadicamente.

1. - I materiali analizzati.

Il prelevamento dei materiali è stato effettuato con il criterio di ottenere una campionatura significativa del livello di base della trasgressione. I campioni C1, C2, C3 e C5 distano un centinaio di metri l'uno dall'altro e rappresentano la parte basale della trasgressione stessa.

Il C4 proviene invece da un ristrettissimo lembo residuale della formazione maestrichtiana-paleocenica (l'unico che mostrasse la presenza di glauconite) immediatamente sottostante il C5. Il prelevamento di questa roccia è risultato particolarmente difficoltoso a causa della limitata estensione del lembo stesso (poche decine di centimetri) e della sua scarsa definibilità stratigrafica, sul terreno. Non si può essere certi che assieme al materiale maestrichtiano-paleocenico prelevato, non sia associato anche del materiale proveniente dal sovrastante strato miocenico. Questa incertezza è giustificata anche dalle osservazioni che verranno fatte in molti dei paragrafi seguenti.

Abbiamo ritenuto opportuno infine studiare anche i materiali prelevati a diversi livelli nell'ambito della formazione miocenica, al di sopra della trasgressione: i campioni C6, C7 e C8 si trovano rispettivamente a 5, 15 e 25 metri direttamente sopra il C5.

Ad un sommario esame di campagna tutte le rocce prelevate hanno l'aspetto di breccie calcaree, più o meno arricchite in glauconite e « fecal pellets » (coproliti). Nel risalire la serie si può notare una graduale diminuzione dell'abbondanza della glauconite ed un aumento della com-

ROCCA DI CAVE

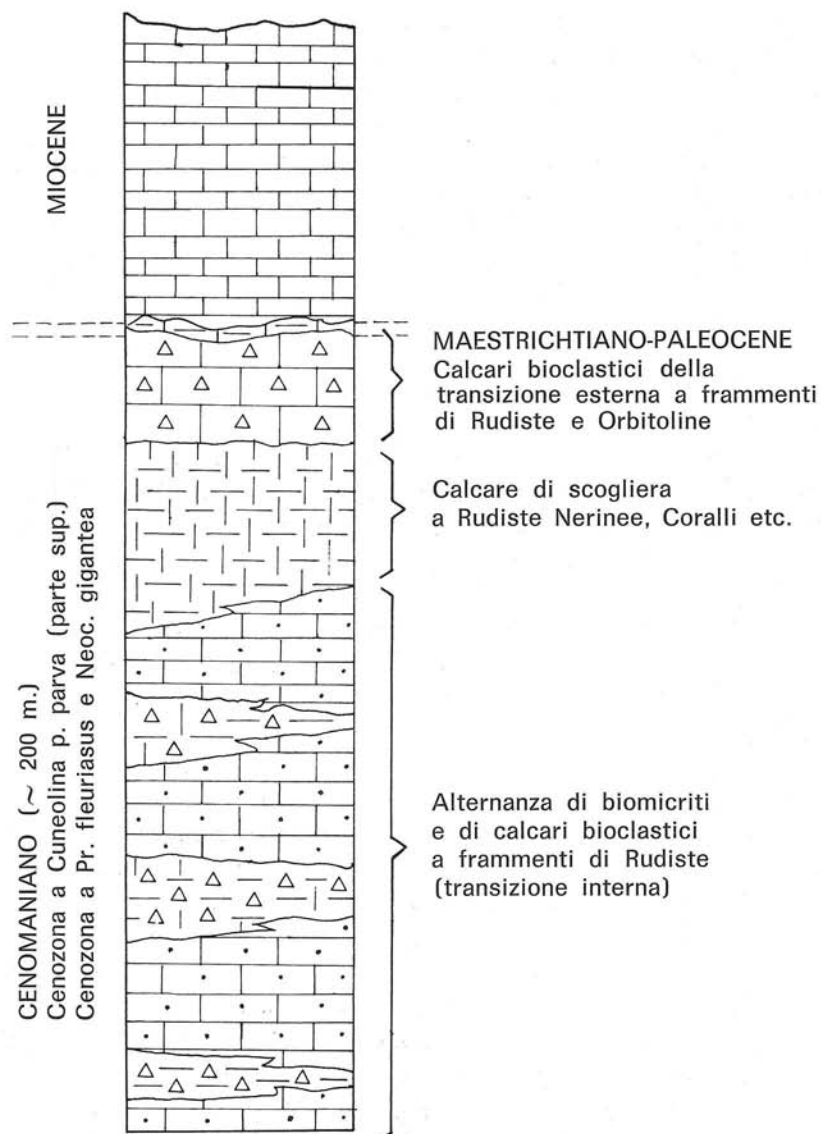


Fig. 1. — Sezione schematica della serie mesocenozoica di Rocca di cave.
Figura estratta da A. Polsak et al. 1970.

ponente bioclastica, cui fa riscontro una maggiore compattezza del materiale.

- C1 - Struttura elastica con grana grossolana e aspetto breccioide. Consistenza mediocre a frattura irregolare. Colore verde grigiastro. La glauconite è abbondante e talora appare concentrata in bande. Scarse le « fecal pellets ».
- C2 - Grana grossolana e frattura irregolare; struttura elastica, colore grigio verde, glauconite abbastanza abbondante, in granuli sparsi. Sono presenti radioli di echinidi, denti di pesce e « fecal pellets ».
- C3 - Compatto, frattura irregolare. Colore d'insieme rossastro. Struttura elastica, a grana grossolana. Glauconite poco abbondante, presente sotto forma di granuli sparsi, raramente più concentrata in letti. Sono presenti radioli di echinidi e poche « fecal pellets ».
- C4 - (Lembo residuale maestrichtiano-paleocenico). Grana grossolana, frattura irregolare, aspetto breccioide. Struttura elastica e colore verdastro. Glauconite abbondante ma molto ossidata.
- C5 - Materiale molto compatto a frattura irregolare. Struttura elastica, aspetto brecciato. Colore marrone chiaro. Si notano radioli di echinidi. La glauconite è presente in granuli sparsi, anche di dimensioni notevoli.
- C6 - Consistenza media e frattura secondo il piano di sedimentazione. Aspetto brecciato. Glauconite scarsa.
- C7 - Materiale poco compatto a frattura irregolare, di colore grigiastro. Struttura elastica con assoluta prevalenza di bioclasti (radioli di echinidi e briozoi). Rara la glauconite.
- C8 - Materiale assai simile al C7.

2. - Caratteristiche geochimiche e sedimentologiche.

2.1. - *Analisi fisico-meccanica.*

La disgregazione delle rocce è avvenuta mediante attacco con CH_3COOH al 2% in volume, al fine di disciogliere la componente carbonatica, lasciando al tempo stesso il più possibile inalterato il materiale glauconitico e le fecal pellets (TADDEUCCI, 1967), (DALL'ANNA, 1964). La suddivisione granulometrica del residuo insolubile è stata

effettuata con i tradizionali metodi di sedimentazione frazionata. Le frazioni ottenute sono: sabbia ($\varnothing > 0,02\text{mm}$), limo ($0,02\text{mm}-0,002\text{mm}$), limo fine ($0,002\text{mm} - 0,0005\text{mm}$) e argilla ($\varnothing < 0,0005\text{mm}$). In Tab. I dove sono riportate le percentuali delle diverse frazioni del residuo insolubile si può notare una diminuzione del complesso insolubile, par-

TABELLA I.

Campioni	Sabbia %	Limo %	Limo fine %	Argilla %	Insol. somma %
C4	3,97	3,83	1,84	3,31	12,95
C1	19,55	4,65	1,05	1,05	26,30
C2	10,74	2,55	0,73	0,90	14,92
C3	9,90	3,7	0,97	0,40	14,97
C5	11,47	2,88	3,76	2,82	20,93
C6	4,26	4,39	1,81	1,52	11,98
C7	1,92	2,7	0,76	0,82	6,2
C8	3,47	2,42	0,39	0,29	6,57

Percentuale delle frazioni del complesso insolubile rispetto al campione in toto.

ticolarmente esplicantesi nella frazione sabbiosa, via via che ci si sposta verso i termini più alti della serie. La distribuzione granulometrica della frazione sabbiosa è riportata in Tab. II e, i relativi istogrammi sono riportati in fig. 2. La distribuzione di frequenza relativa ai cam-

TABELLA II.

Dimensioni dei granuli in mm.	C4	C1	C2	C3	C5	C6	C7	C8
sabbia grossolana $\left\{ \begin{array}{l} > 1 \\ 1-0,5 \end{array} \right.$	34,91	1,34	1,83	6,17	7,96	0,28	0,37	0,00
sabbia media 0,5-0,25	8,15	19,86	26,17	25,64	16,67	9,59	8,82	2,64
sabbia fine 0,25-0,125	6,12	17,86	14,74	5,13	16,32	12,15	10,29	3,39
sabbia finissima $\left\{ \begin{array}{l} 0,125-0,074 \\ 0,074-0,05 \\ 0,05-0,02 \end{array} \right.$	4,20	2,23	3,66	23,17	20,8	8,51	12,87	0,56
	18,09	25,67	17,6	8,55	9,26	19,98	15,26	8,95
	17,32	28,35	26,51	22,79	23,56	48,81	51,47	84,18

Calibratura delle sabbie: percentuale delle singole frazioni riferite al totale della sabbia.

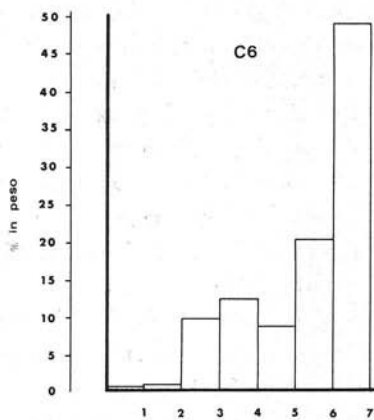
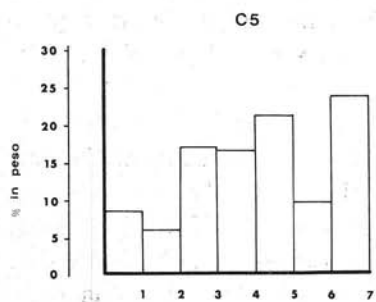
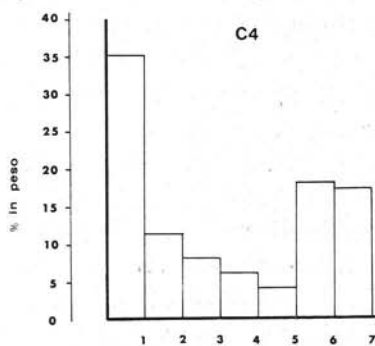
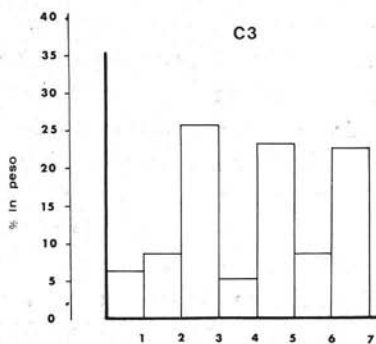
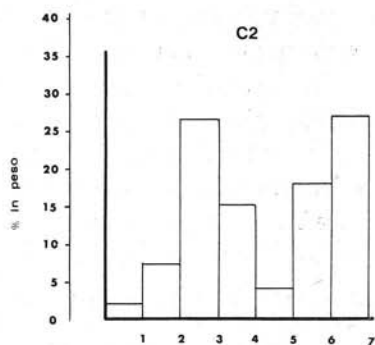
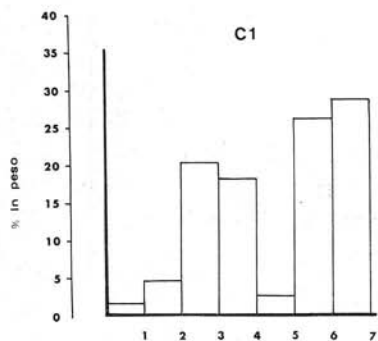
pioni basali mostra un aspetto di tipo bimodale che si riscontra anche nel lembo residuo paleocenico (C4): ciò potrebbe essere connesso a due diversi apporti nel bacino di sedimentazione.

In connessione con la succitata evoluzione del sedimento verso un carattere più marcatamente carbonatico, tale bimodalità si attenua nei termini più alti della serie. L'incremento della frazione carbonatica è da imputare, sulla base dell'osservazione dei materiali in sezione sottile, ad un notevole aumento della componente bioclastica.

2.2. - *Composizione mineralogica delle sabbie.*

La glauconite è presente nel residuo sabbioso di tutte le rocce esaminate, ma la sua abbondanza decresce mano a mano che si sale nella serie. Essa si presenta in genere sotto forma di granuli, talvolta parzialmente ricoperti da patine rossastre di goethite (TADDEUCCI, 1967), (TAPPER e FAMING, 1968) che le conferiscono un aspetto terroso rossiccio. Quando è inalterata il suo colore varia dal verde chiaro al verde scuro, fino quasi al nero. Indagini diffrattometriche hanno mostrato che i granuli di colore chiaro sono costituiti da glauconite associata a carbonato apatite (v. § 2.6.2). Spesso la glauconite si trova a riempimento di gusci di microfossili. In associazione con la glauconite si rinvencono sovente pirite e marcasite, rivelate sia dall'esame in sezione lucida che mediante diffrazione a raggi X. Anche l'ematite è stata rilevata nelle frazioni sabbiose. Un altro minerale presente nelle sabbie è la carbonato apatite, che si rinviene sia in granuli che non mostrano particolare morfologia, sia come costituente le fecal pellets. Queste sono assenti nel materiale del lembo residuo paleocenico-maestrichtiano (C4) mentre risultano abbondanti nei materiali basali, tendendo poi a diminuire nei termini più alti della serie. La loro abbondanza non è mai troppo elevata ed è peraltro sempre subordinata a quella della glauconite, e si rinviene preferenzialmente nelle classi granulometriche 0,5 - 0,25 mm e tra 0,25 - 0,125 mm.

Sono presenti scarsi frammenti detritici di sanidino e andesina, poco o niente alterati. Nelle sabbie C1 e C4 si rinvencono sporadici pacchetti di biotite anch'essa non alterata. Il quarzo è sempre presente, in piccola percentuale in tutte le sabbie esaminate. Esso si presenta in frammenti trasparenti a spigoli vivi. La varietà « chert » è presente nelle sabbie C4, C5, C6, C7. La presenza di « chert » è forse da ricollegare alle abbondanti spicole di spugne, come sembra dimostrare la



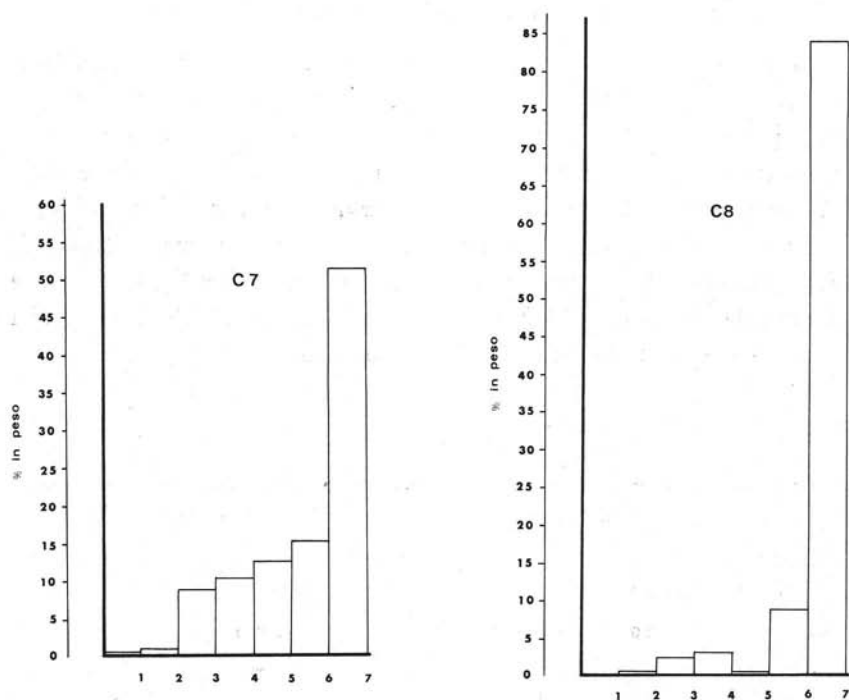


Fig. 2. — Distribuzione granulometrica di frequenza delle sabbie. In ordinate la percentuale in peso di ogni singola classe; in ascisse le classi granulometriche.

- 1: Classe dei granuli aventi dimensioni 1 mm.
- 1-2: Classe dei granuli aventi dimensioni fra 1 e 0,5 mm.
- 2-3: Classe granulometrica fra 0,5 e 0,25 mm.
- 3-4: Classe granulometrica fra 0,25 e 0,125 mm.
- 4-5: Classe granulometrica fra 0,125 e 0,074 mm.
- 5-6: Classe granulometrica fra 0,074 e 0,05 mm.
- 6-7: Classe granulometrica fra 0,05 e 0,002 mm.

particolare morfologia reticolare e dendroide. La sua abbondanza decresce passando dal campione C5 al C7. Per quanto riguarda il C4 la presenza di chert è molto scarsa e probabilmente è dovuta a contaminazione da parte del materiale soprastante (C5).

2.3. - *Composizione mineralogica delle frazioni fini.*

L'esame delle frazioni fini del residuo insolubile (limo, limo fine, argilla) è stato effettuato mediante la diffrazione ai raggi X su aggregati orientati. E' stato impiegato un roentgengoniometro di Berthold con contatore G. M. La radiazione usata nella totalità dei casi è stata la Cu K α (filtro Ni). In Tab. III è riportata la composizione del limo e del limo fine nei diversi materiali studiati. La componente tipica di queste frazioni è il quarzo ma nel limo e nel limo fine del C4, nonché nel limo del C6 e del C8 è presente anche la carbonato-apatite. Nel limo del C8 è stata rinvenuta anche la dolomite.

TABELLA III.

	Limo	Limo fine
C1	quarzo	quarzo
C2	quarzo	quarzo
C3	quarzo	quarzo
C4	quarzo carbonato-apatite	quarzo carbonato-apatite
C5	quarzo	quarzo
C6	quarzo carbonato-apatite	quarzo
C7	quarzo	quarzo
C8	quarzo, dolomite carbonato-apatite	quarzo

Minerali presenti nel limo e nel limo fine. In fig. 11 è riportata schematicamente la composizione mineralogica della frazione argillosa dei nostri campioni.

Ciò è in accordo con i risultati dell'analisi chimica (v. 2.5.1. e 2.5.2.) che mostrano come la dolomite sia arricchita nel materiale C8 (10,22% MgCa(CO₃)₂), e la carbonato-apatite nel C4 (5,25% P₂O₅). In Tab. IV sono riportate le distanze basali delle frazioni argillose da noi esaminate come appaiono sugli aggregati orientati naturali, dopo

TABELLA IV. — *Analisi diffrattometrica ai raggi X delle frazioni argillose. Sono riportate le distanze basali osservate sul materiale orientato naturale, dopo riscaldamento a 550°C per 30', e dopo glicerolazione.*

Cam- pione	Aggregato orientato naturale	Riscaldato a 550°C per 30'	Glicerolato	Minerali presenti
C1	12,6 bd		16 bd	Illite, poca montmorillonite interstratificata irregolarmente con illite.
	10,65 bd	9,9 f	9,8 ff	
C2	14,7		16,5 bdd	Illite, poca montmorillonite.
	10,65 f	9,9 ff	9,9 f	
C3	15,0 f		17,8 f	Montmorillonite, illite con poca montmorillonite irregolarmente interstratificata.
	11,5 d	9,9 ff	9,8 f	
C4	16,0 d		17,5 d	Poca montmorillonite, illite con poca montmorillonite irregolarmente interstratificata.
	11,0	9,9 ff	9,8 f	
C5	14,0 bf		16 bd	Poca montmorillonite parzialmente interstratificata irregolarmente con illite, e illite, parzialmente interstratificata irregolarmente con montmorillonite.
	10,60 f	9,9 ff	9,8 f	
C6	16,0 ff		17,5 ff	Montmorillonite e illite subordinata.
	10,2 d		9,9 f	
C7	11,8 bff	9,9 ff	14,7 bf	Strati misti irregolari di illite con montmorillonite e poca illite.
			9,9 f	
C8	14,7 bf		17,5 ff	Montmorillonite subordinatamente, e illite in parte interstratificata con montmorillonite.
	12,8 d	9,9 ff	9,9 m	

b = banda; d = debole; dd = debolissimo; m = medio; f = forte; ff = fortissimo.

trattamento termico, dopo glicerolazione. Dall'esame di tali riflessioni e del loro comportamento a seconda dei vari trattamenti, si può rilevare come illite e montmorillonite siano gli unici costituenti identificabili delle argille analizzate. Nella maggior parte dei casi queste due fasi formano degli strati misti ad interlaminazione irregolare che potrebbero essere i responsabili, secondo le osservazioni di BURST (1958), HOWER (1961, 1962), MANGHANI e HOWER (1964) e CIMBALNIKOVA (1971) della formazione della glauconite. L'assenza di caolinite testimonierebbe inoltre secondo TADDEUCCI (1967) lo scarso contributo della sedimentazione da parte di un fine apporto terrigeno.

2.4. - *Esame in sezione sottile.*

Esaminati in sezione sottile, tutti i materiali si possono classificare come rocce elastiche calcaree. Il C4, in particolare, è una biomicrite. Eccezion fatta per il C1, che è una bioclastite con una importante componente calcarea non bioclastica, si può osservare, nella serie, una graduale variazione da termini calcarei detritici (sempre accompagnati da una componente clastica organogena) verso materiali più marcatamente bioclastici, pur essendo sempre presente una componente clastica calcarea non biogena. Quest'ultima è rappresentata da clasti micritici che alla base della serie (C1, C2 e C3) presentano forme sia arrotondate che spigolose. Ciò lascia presumere due apporti diversi al bacino di sedimentazione, in accordo con quanto traspare dall'esame granulometrico delle frazioni sabbiose di questi stessi materiali. Nella parte alta della serie sono invece presenti solamente forme spigolose.

A questa evoluzione corrisponde un generale aumento dell'indice di energia, un aumento della componente carbonatica, ed una diminuzione dell'abbondanza di glauconite.

L'apporto di materiali silicatici (decisamente detritici) è sempre assai scarso; in particolare i rarissimi femici presenti (essenzialmente biotite) risultano praticamente non alterati.

Le pellets, già descritte in un paragrafo precedente, presentano talvolta al loro interno del materiale di probabile natura organica, in accordo con la loro presunta origine coprolitica (ZALAFFI, 1963). Queste possono ritenersi coeve al sedimento; in effetti non sono mai stati riscontrati clasti contenenti pellets, e ne sono state trovate alcune deformate plasticamente da altri clasti, a testimoniare il loro stato plastico

al momento della deposizione. La loro abbondanza, mai troppo elevata nei nostri materiali, decresce gradualmente salendo nella serie, parallelamente all'aumento dell'indice di energia, fino ad essere quasi nulla nel C8. Esse sono poi assenti nel lembo residuale maestrichtiano-paleocenico C4.

La glauconite si presenta di un colore da verde brillante a verde quasi nero. Essa può essere parzialmente ossidata (specie nei campioni C3, C6, C7 e C8) sia internamente che all'esterno dei granuli, e le parti ossidate corrispondono in genere a fratture riempite da calcite.

E' assai importante notare che questa glauconite si mostra in genere con l'aspetto di plaghe interstiziali, sicuramente non elastiche, ed a riempimento di microfossili. Queste osservazioni ci permettono di stabilire con certezza il carattere autigeno della glauconite, di fondamentale importanza ai fini della datazione con il metodo del K-Ar. E' però doveroso indicare che questo minerale presenta talvolta, ma assai raramente, un carattere detritico; ciò si può osservare sporadicamente nei materiali C5, C6, C7 e C8. In particolare, nel C5 sono stati reperiti sporadici clasti glauconitizzati contenenti faune fossili identiche a quelle caratteristiche del lembo maestrichtiano-paleocenico (C4). Ricordiamo anche che in una sezione sottile della roccia C4 (lembo residuo) si osservano fossili glauconitizzati sia miocenici che paleocenici. Ciò conferma, come già detto, che il prelevamento del materiale non è avvenuto esclusivamente nel livello paleocenico, data la non buona definibilità di campagna della trasgressione miocenica sul paleocene nel caso in esame. L'abbondanza della glauconite decresce notevolmente salendo nella serie; il processo di glauconitizzazione non ha interessato soltanto i fossili, ma anche clasti micritici di tipo « scaglia », di età cretatico-paleogenica e pertanto evidentemente rimaneggiati.

Nell'ambito dei fossili, tale processo ha investito di preferenza i microfossili, meno gli echinodermi, poco o nulla i briozoi. Sono spesso evidenti, nei materiali esaminati, fenomeni di « pressure-solution », di stilolittizzazione, di sostituzione della calcite da parte di glauconite.

2.5. - *Composizione chimica.*

2.5.1. - Il magnesio.

La presenza degli effetti di diffrazione della dolomite nel limo fine del campione C8 ci ha indotto a determinare il magnesio nei materiali

esaminati, mediante spettrofotometria di assorbimento atomico. In Tab. V sono riportati i dati riguardanti la percentuale di $MgCO_3$, di dolomite, nonché i rapporti molecolari $MgO/(CaO + MgO)$.

TABELLA V.

Campioni	% $MgCO_3$	% Dolomite	$\frac{MgO}{MgO + CaO} \times 1000$
C4	1,27	2,77	17,64
C1	1,40	3,07	21,75
C2	1,66	3,63	22,02
C3	1,47	3,21	19,57
C5	1,30	2,84	18,38
C6	2,15	4,7	27,58
C7	3,26	7,13	39,54
C8	4,67	10,22	55,19

Percentuale di $MgCO_3$, di dolomite e rapporti molecolari $MgO/(CaO + MgO)$ dei materiali esaminati.

Da una ispezione di questa tabella, si può notare un aumento della percentuale di dolomite nell'ambito della frazione carbonatica, mano a mano che si sale nella serie. Ciò è confermato dal diagramma di fig. 3, che riporta il rapporto molecolare $MgO/(CaO + MgO)$ in funzione dell'altezza dei campioni rispetto al lembo residuo C4. Si può assumere una correlazione lineare e si vede anche che i punti corrispondenti ai materiali basali C1, C2, C3, C4 e C5 hanno la stessa posizione nel diagramma. La distribuzione della dolomite nelle rocce in questione è stata studiata esaminando le sezioni sottili trattate con Alizarina S. Essa si presenta con abito romboedrico e risulta prevalentemente interstiziale lungo le superfici di contatto fra i fossili, che risultano erosi. La dolomite riempie le cavità di frattura, e da queste alimenta attraverso una fitta rete di canalicoli, la crescita di cristalli impiantati all'interno dei fossili, lasciando intravedere, localmente, una parvenza di struttura «pavimentosa». Esistono grossi cristalli che mostrano un processo avanzato di dedolomitizzazione.

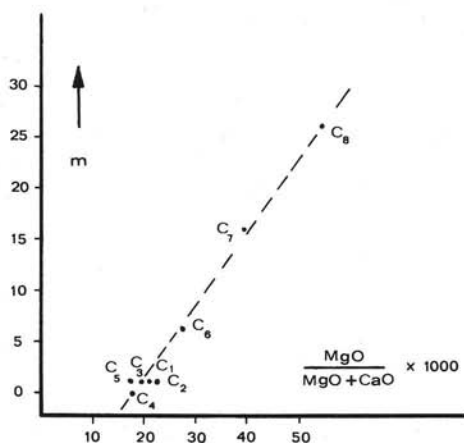


Fig. 3. — Rapporto molecolare $\frac{\text{MgO}}{\text{MgO} + \text{CaO}} \times 10^3$
in funzione dell'altezza dei campioni rispetto al C4.

2.5.2. - Il fosforo.

La presenza nei materiali esaminati di « fecal pellets », denti di pesce e altri resti organici ci ha indotto a ritenere valida un'analisi del contenuto in fosfati dei campioni « in toto » mediante spettrofotometria di assorbimento. I risultati sono esposti in Tab. VI e mostrano che il tenore in P_2O_5 decresce gradualmente, astrazione fatta per il C4 (lembo residuo). Se ricordiamo che il contenuto medio in P_2O_5 delle rocce carbonatiche è pari allo 0,04%, notiamo che anche il tenore più basso da noi trovato supera di tre volte tale valore. Osserviamo poi che i campioni basali mostrano il più alto contenuto in fosforo, e ciò è da mettere in relazione con gli innumerevoli casi, riportati in letteratura, di concentrazioni fosfatiche in conglomerati basali su antiche superfici di erosione. Non ci deve quindi neanche stupire l'eccezionale contenuto in fosforo mostrato dal materiale C4 che rappresenta appunto un'antica superficie di erosione.

TABELLA VI.

Campioni	% P ₂ O ₅	% Ca ₃ (PO ₄) ₂
C4	5,25	11,47
C1	0,90	1,97
C2	0,90	1,97
C3	0,54	1,17
C5	0,23	0,51
C6	0,15	0,32
C7	0,14	0,31
C8	0,13	0,27

Contenuto in fosforo dei materiali di Rocca di Cave.

2.6. - *Analisi diffrattometrica ai raggi X.*

2.6.1.

Come è stato già riferito, nelle frazioni sabbiose dei materiali analizzati è frequente il rinvenimento di carbonato-apatite presente sia in forma di « fecal pellets », sia di aggregati chiari, privi di morfologia particolare. Questo minerale è anche presente nel limo e nel limo fine, a testimoniare quanto sia stata profonda l'azione di fosfatizzazione dei sedimenti. La natura carbonato-apatitica delle pellets, degli aggregati chiari e della frazione limosa della roccia C4 è stata appurata mediante la diffrazione ai raggi X; più in particolare, da un confronto diretto della posizione e delle intensità delle righe di diffrazione, si è potuto accertare che il materiale in esame è da attribuire al tipo francolitico (GRUNER e McCONNELL, 1937), caratterizzato anche da un riflesso 2,24 Å che compare sempre nei nostri campioni.

Ci sembra interessante sottolineare che la carbonato-apatite si presenta sempre nella varietà francolite sia nelle pellets, sia negli aggregati, sia nelle frazioni limose; ciò indicherebbe che un identico processo di fosfatizzazione ha investito le diverse componenti delle rocce esaminate.

Secondo AMES (1959), un tale processo di fosfatizzazione potrebbe verificarsi in natura qualora l'ambiente si presentasse nelle seguenti condizioni: *a*) scarsa sedimentazione, *b*) presenza di sedimenti calcarei, *c*) pH uguale o superiore a 7, *d*) concentrazione dello ione PO₄⁻³ superiore a 0,1 ppm.

2.6.2. - La glauconite.

Si è detto che i granuli glauconitici presenti nelle frazioni sabbiose presentano un colore variabile da un verde molto chiaro fino ad un verde scuro. Abbiamo quindi ritenuto opportuno investigare se vi fossero eventuali differenze mineralogiche e/o strutturali fra i granuli di diverso colore; tale indagine è stata compiuta mediante l'analisi diffrattometrica ai raggi X. I risultati di queste analisi ci consentono di stabilire che le righe di diffrazione dei materiali esaminati corrispondono bene a quelle riportate per la glauconite dalla scheda ASTM 9-439. E' da far rilevare però che i valori delle distanze basali d_{001} relativi ai granuli di colore chiaro sono compresi fra 10,28 e 10,68 Å (media = 10,45 Å), mentre i granuli di colore verde scuro presentano valori notevolmente più bassi, risultando compresi fra 10,10 e 10,38 Å (media = 10,21 Å). La differenza fra le medie risulta significativa ad un livello probabilistico inferiore allo 0,1% ($t = 3,46$; $g = 14$).

I granuli di colore chiaro mostrano inoltre sempre, sia pure in modo più o meno pronunciato, le righe di diffrazione proprie della carbonato-apatite, che sono invece assenti negli spettri dei granuli scuri. In questi ultimi si può al massimo osservare appena la riga a 2,78 Å, che è la più intensa della carbonato-apatite. E' dunque possibile che l'incremento del valore relativo alla distanza basale nei granuli chiari sia da connettere con il loro contenuto in fosfati. E' infatti provato (GRIM, 1968) che i minerali argillosi possono fissare i fosfati, e si può pensare che il loro adsorbimento da parte delle strutture argillose « degradate » che costituiscono il materiale di origine nel processo di glauconitizzazione (BURST, 1958), (CIMBALNIKOVA, 1971), (HOWER, 1961 e 1962), (MANGHANI e HOWER, 1964), impedisca o rallenti l'ulteriore sviluppo di tale processo.

Secondo la classificazione proposta da BENTON e KASTNER (1965) le glauconiti scure da noi esaminate dovrebbero venire collocate nella « prima classe », dato che, sia pure deboli, sono sempre presenti i riflessi (112) e (11 $\bar{2}$). Un esame diffrattometrico eseguito su un aggregato orientato ha però mostrato che i riflessi principali sono asimmetrici e allargati alla base; è quindi opportuno classificare questo materiale nel tipo 1Md. I granuli chiari presentano un valore troppo elevato di d_{001} per appartenere alla stessa classe: questi ultimi possono venire classificati nel tipo « interstratificato ».

Sulla base di queste considerazioni e di quelle esposte nei paragrafi riguardanti l'esame delle frazioni sabbiose e delle sezioni sottili, ai fini della datazione col metodo del K-Ar ci si è serviti unicamente dei granuli glauconitici scuri, separati manualmente dalle frazioni sabbiose, al microscopio binoculare.

3. - Datazione della glauconite col metodo del K-Ar.

3.1. - Possibilità di datazione con la glauconite.

Come è noto la glauconite viene usata nella datazione di rocce sedimentarie solamente quando si hanno motivi sufficienti da ritenerla una componente autigena del sedimento; solo in tal caso, come dimostrano le numerose datazioni con essa eseguite, i risultati che si ottengono sono concordi con i dati paleontologici. L'esistenza però di risultati che forniscono per le rocce esaminate età minori di quelle previste, ha fatto ipotizzare una serie di cause che potrebbero essere responsabili di tale ringiovanimento. Tali cause, che discuteremo brevemente, rimandando alla letteratura dell'argomento, possono essere riassunte nei punti che seguono:

Effetto dei processi di alterazione.

Scambio ionico del potassio.

Diffusione termica dell'argon.

Effetti dovuti alla pressione.

3.1.1. - Effetto dei processi di alterazione.

KAZAKOV nel 1967, nei suoi studi sui processi di alterazione delle glauconiti ha mostrato che l'ossidazione può produrre effetti notevoli sull'età K-Ar di questo materiale. Un'ossidazione anche se lenta e a bassa temperatura può determinare la distruzione del reticolo cristallino e la conseguente perdita di ^{40}Ar radiogenico.

Lo stesso Kazakov ha mostrato che le glauconiti che si presentano arrossate, presentano un'età notevolmente ridotta.

3.1.2. - Scambio ionico.

Molti autori, quali KAZAKOV (1967), MANGHNANI e HOWER (1964), POLEVAYA e MURINA (1961) hanno determinato la capacità di scambio cationico del potassio per la glauconiti. Questa è proporzionale alla

percentuale di strati espandibili e ha un valore abbastanza piccolo (0,7 - 2,5 m eq./100 g.).

Gli autori citati concludono dunque che sia il potassio che l'argon sono abbastanza fortemente fissati nella struttura della glauconite.

3.1.3. - Diffusione termica dell'argon.

Come è noto uno dei più importanti fattori che rendono un minerale adatto a fornire datazioni valide è la sua resistenza alla perdita di argon per riscaldamento. Per quanto riguarda la glauconite la letteratura in proposito è scarsa e contraddittoria. KAZAKOV (1967), sperimentando con glauconiti con differente granulometria e di età molto antica, sostiene che questo minerale indipendentemente dal diametro dei granuli comincia a perdere quantità apprezzabili di argon solamente alla temperatura di 300°C. AMIRKhanov et al. (1961) sostengono invece che si possono avere perdite considerevoli (intorno al 20%) già a 100°C, negli stessi tempi di sperimentazione.

3.1.4. - Effetto della pressione.

Nella grande maggioranza dei casi le glauconiti vengono rinvenute nei sedimenti di piattaforma ed in regioni di miogeosinclinale, KAZAKOV (1967) riporta una serie di datazioni effettuate sulle glauconiti di età albiana-aptiana del versante occidentale del Caucaso, prese sia in superficie che a grande profondità. I risultati mostrano che non vi è nessuna dipendenza fra età fornite e profondità; tali risultati sono però in contraddizione con quelli ottenuti da EVERNDEN et al. (1961) che hanno trovato in una formazione eocenica-oligocenica della California età decrescenti con la profondità del sedimento. Da quanto esposto si può concludere che allo stato attuale delle ricerche la glauconite sembra avere caratteristiche non peggiori di quelle che mostra il feldspato di potassio nelle rocce ignee. I risultati che si ottengono usando questo minerale debbono essere considerati con una certa cautela; le età K-Ar potrebbero essere più giovani delle età del sedimento essenzialmente a causa dell'alterazione chimica e in particolar modo a causa di ossidazioni e per processi termici di diffusione.

3.2. - Metodologia sperimentale.

Il metodo usato per la determinazione dell'argon è quello messo a punto da EVERNDEN e CURTIS (1965), modificato nel nostro laboratorio da NICOLETTI et al. (1970) e infine adattato per operare su glau-

coniti. La fusione sotto vuoto delle nostre glauconiti portava alla liberazione di una notevole quantità di H_2O e di composti gassosi dello zolfo e del fosforo che avrebbero potuto intossicare il getter di titanio e inquinare lo spettrometro di massa. Per superare questo inconveniente abbiamo usato la seguente tecnica:

- 1) Immissione dello standard interno ^{38}Ar .
- 2) Fusione del campione e raccolta del gas su carbone attivo a $-191^{\circ}C$.
- 3) Rilascio dei gas su $Cu-CuO$ a $1000^{\circ}C$.
- 4) Raccolta dei gas condensabili in C_2H_5OH fondente ($-114,5^{\circ}C$) su zeoliti attive.
- 5) Purificazione della frazione incondensabile su titanio a $1000^{\circ}C$.
- 6) Congelamento rapido del titanio.
- 7) Raccolta dell'argon nella fiala di carbone attivo.

L'argon è stato analizzato con lo spettrometro di massa RSS 45'' 60° della Nuclide corporation, il potassio per spettrofotometria di fiamma con lo spettrofotometro CF4 della Optica.

Determinazioni di età sulla muscovite standard P-207 con la tecnica descritta hanno fornito valori di $80,5 \pm 2$ M.A., ben in accordo con quelli prospettati di 81 ± 1 M.A. (DALRYMPLE e LANPHERE 1967).

3.3. - *Età della trasgressione.*

I risultati delle datazioni con il metodo K-Ar sono riportati in Tab. VII. Delle sabbie C7 e C8 non è stato possibile recuperare glauconite in quantità sufficiente per l'estrazione dell'argon, mentre nel caso del C1 e del C5 l'analisi si è potuta duplicare.

Come si può osservare, la percentuale di ^{40}Ar radiogenico è sufficiente a minimizzare il margine di incertezza, che va dal 5% per il C1 fino a circa il 9% per il C3; inoltre la riproducibilità della datazione è buona, come è testimoniato dalle analisi duplicate, che hanno fornito risultati sostanzialmente simili, entro i limiti dell'errore.

Se si fa astrazione dal materiale del lembo paleocenico-maestrichiano (C4), su cui ci soffermeremo in seguito, le età K-Ar delle glauconiti analizzate sembrano decrescere mano a mano che si sale nella serie. La differenza di circa 5 M.A. fra il C1 ed il C6 (superiore al primo di appena 10 metri) ci sembra però eccessiva, e le età calcolate

per i materiali C1, C2 e C3 non sono congruenti, stante il fatto che queste giacciono sullo stesso livello a poca distanza l'una dall'altra.

TABELLA VII. — *Risultati cronologici.*

Cam- pione	% K	Ar ⁴⁰ $\frac{\text{cc STP}}{\text{gr.}}$	% Ar radiog.	t \pm in M. A. (*)	Note
C1	5,12	4,45 10 ⁻⁶	34,5	21,64 \pm 1	Media 21,34 \pm 1
		4,33 10 ⁻⁶	34,2	21,07 \pm 1	
C2	5,42	4,00 10 ⁻⁶	30,4	18,4 \pm 1	
C3	5,36	3,63 10 ⁻⁶	20,27	16,9 \pm 1,5	
C4	5,20	6,35 10 ⁻⁶	44,2	30,3 \pm 1,2	
C5	5,0	3,69 10 ⁻⁶	45,08	18,44 \pm 0,7	Media 17,8 \pm 0,9
		3,44 10 ⁻⁶	25,4	17,16 \pm 1,2	
C6	4,70	3,16 10 ⁻⁶	28,9	16,7 \pm 1,3	

(*) M. A.: Milioni d'anni.

Una spiegazione logica di tali incongruenze discende dalle osservazioni eseguite sulle sezioni sottili di questi materiali. Si è infatti potuto appurare che il grado di alterazione per ossidazione tende ad aumentare risalendo la serie e che, nell'ambito delle rocce C1, C2 e C3 quella che appare meno alterata è la C1. Dobbiamo perciò assumere, in accordo anche con le esperienze di KAZAKOV (1967), che i processi di ossidazione permettono all'argon di sfuggire dalle strutture glauconitiche, causandone un'apparente rinigovanimento « radiometrico ».

Sembra quindi lecito assumere la data di circa 21 M.A., mostrata dalle glauconiti della roccia C1, come « età minima » per la trasgressione miocenica esposta nella zona di Rocca di Cave. Secondo la Phanerozoic Time Scale tale età corrisponde alla parte superiore del mio-

cene inferiore (Langhiano) ed è in accordo con l'età presunta della trasgressione miocenica sulle aree bordiere dello shelf carbonatico, determinata mediante correlazioni biolitostratigrafiche ad ampio raggio. Un'età langhiana era già stata assegnata da MAXIA (1954) alla trasgressione miocenica dell'area in esame ⁽¹⁾.

Riprendendo ora in considerazione la data calcolata per glauconiti del lembo residuo C4 (circa 30 M.A.) si può constatare come questa non sia in accordo con l'età paleocenica di tali materiali (circa 60 M.A.).

Abbiamo però già riferito come l'identità di tale lembo ricco di glauconite non sia stratigraficamente ben definita sul terreno. Infatti l'analisi in sezione sottile ha mostrato come siano presenti fossili glauconitizzati sia paleocenici che miocenici (PRATURLON, comunicazione personale). E' dunque ovvio che l'età radiometrica misurata risulti ringiovanita in maniera abnorme rispetto a quella stratigrafica; i risultati del campione C4 sono pertanto da ritenere solo approssimativi o da scartare.

Gli autori desiderano ringraziare il prof. Mario Fornaseri, Direttore dell'Istituto di Geochimica dell'Università di Roma, per avere reso possibile il presente lavoro e per averne seguito con attenzione lo svolgimento e la compilazione. Ringraziamo vivamente il prof. Antonio Praturlon, dell'Istituto di Geologia e Paleontologia dell'Università di Roma, che ha proposto il tema della ricerca e che ha costantemente fornito preziose indicazioni sugli aspetti geologici, stratigrafici e paleontologici del problema sia durante la fase di sperimentazione che durante la compilazione. Siamo grati anche ai colleghi Antonello Angelucci e Giuseppe Sirna dello stesso Istituto di Geologia e Paleontologia, per l'aiuto prestato durante la ricognizione sul terreno e il prelevamento dei materiali. Ringraziamo infine il Sig. Carlo Trudu, tecnico coadiutore, il Sig. Mario Dante, tecnico esecutivo dell'Istituto di Geochimica dell'Università di Roma ed il soffiatore di vetro Sig. Osvaldo Fogù per aver assolto con solerzia e competenza all'oneroso compito di mantenere in funzione le apparecchiature per le analisi spettrometriche di massa.

Istituto di Geochimica dell'Università di Roma.

⁽¹⁾ Studi litostratigrafici in corso sui M.ti Prenestini tendono a correlare i livelli trasgressivi di Rocca di Cave con i corrispondenti livelli delle serie continue affioranti a N-NO, soprattutto nella serie di Guadagnolo. E' interessante inoltre, come in quest'ultima serie sia presente un livello glauconitico più recente (corrispondente all'inizio della sedimentazione delle « marne ad orbulina ») la cui datazione assoluta fornirebbe un secondo importante elemento della stratigrafia locale e regionale.

BIBLIOGRAFIA

- ACCORDI B., DEVOTO G., LA MONICA G. B., PRATURLON A., SIRNA G. e ZALAFFI M. (1967) - *Il Neogene nell'Appennino-Laziale-Abruzzese*. Giornale di Geologia (Bologna) 35, 235-265.
- AMES L. L., JR. (1959) - *The genesis of carbonate-apatite*. Econ. Geol. 54, 829-840.
- AMIRKHANOV K. I., BRANDT S. B., BARTNITSKY E. N. (1961) - *Radiogenic argon in minerals and its migration*. Am. N. Y. Acad. Sci. 91, 235-275.
- BELLUOMINI G., DISCENDENTI A., MALPIERI L. e NICOLETTI M. (1970) - *Studi sulle ossidiane italiane II - Il contenuto in ^{40}Ar radiogenico e possibilità di datazione*. Period. Mineral. (Roma) 39, 469-479.
- BENTOR Y. K. e KASTNER M. (1965) - *Notes on the mineralogy and origin of glauconite*. J. Sediment. Petrol. 35, 155-165.
- BURST J. F. (1958) - «*Glauconite*» pellets: their mineral nature and applications to stratigraphic interpretations. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 42, 310-327.
- BURST J. F. (1958) - *Mineral heterogeneity in «Glauconite» pellets*. Amer. Mineral. 43, 481-497.
- CIMBALNIKOVA A. (1971 a) - *Chemical variability and structural heterogeneity of glauconites*. Amer. Mineral. 56, 1385.
- CIMBALNIKOVA A. (1971 b) - *Influence of 10A/14A interlayering on the layer change of glauconites*. Amer. Mineral. 56, 1393.
- DALL'ANNA L. (1964) - *La glauconite nei sedimenti calcarei della penisola salentina*. Period. Mineral. (Roma) 33, 521-550.
- EVERNDEN J. F., CURTIS G. H., OBRADOVICH J. e KISTLER R. (1961). *On the evolution of glauconite and illite for dating sedimentary rocks by the potassium-argon method*. Geochim. et Cosmochim. Acta 23, 178-99.
- EVERNDEN J. F. e CURTIS G. H. (1965) - *Potassium-argon dating of late cenozoic rocks in east Africa and Italy*. Current Antropol. 6, 343-385.
- GRIM E. R. (1968) - *Clay mineralogy*, 2ª edizione, McGraw-Hill.
- GRUNER J. W. e MCCONNELL D. (1937) - *The problem of carbonate apatite. The structure of francolite*. Z. Kristallogr. 97, 208-215.
- HOWER J. (1961) - *Some factors concerning the natura and origin of glauconite*. Amer. Mineral. 44, 19-32.
- HOWER J. (1962) - *Relationship between structure and composition in mixed layer mica-montmorillonoids (abstract)*. Geol. Sci. Am. Abstracts for 1962. New York 1963.
- KAZAKOV G. A. (1967) - *Research on the possibility of absolute dating of sedimentary rocks using glauconites*. In «Chemistry of Earth's Crust» (editor A. P. Vinogradov), 2, 577-591.
- LANPHERE M. A. e DALRYMPLE G. B. (1967) - *K-Ar and Rb-Sr measurements on P-207, the U.S.G.S. interlaboratory standard muscovite*. Geochim. Cosmochim. Acta 31, 1091-1094.

- MAXIA C. (1954) - *Lineamenti stratigrafici e tettonici dei Monti Prenestini (Lazio)*. La Ricerca Scientifica 24, 1232-1237.
- MANGHNANI M. H. e HOWER J. (1964) - *Glauconites: cation exchange capacities and infrared spectra*. Amer. Mineral. 49, 586-598.
- PANSERI C. (1953) - *Sul ritrovamento di spugne silicee nelle marne langhiane di Rocca di Cave*. Pubbl. Ist. Geologia e Paleontologia, Roma 6, 3.
- POLEVAYA N. I., MURINA G. A. e KAZAKOV G. A. (1961) - *Utilization of glauconite in absolute dating*. Amm. N. Y. Acad. Sci. 91, 298-310.
- POLSAK A., PRATURLON A. e SIRNA G. (1970) - *Correlation stratigraphique du faciès biostronal dans le Cenomanien des Dinarides externes et de l'Apennin Central*. VII Kongres Geologa S.F.R.J. (Zagreb 28.9.1970).
- TADDEUCCI A. (1967) - *Una singolarità geochimica nella serie miocenica del Lazio meridionale*. Period. Mineral. (Roma) 36, 259-314.
- TAPPER M. e FANNING D. S. (1968) - *Glauconite pellets: similar X-ray patterns from individual pellets of lobate and vermiform morphology*. Clays and Clay minerals, 16, 275-283.
- ZALAFFI M. (1963) - *Segnalazione di un livello con piccole coproliti fosfatice e glauconite nel miocene del Lazio meridionale*. Geol. Romana, 2, 331-341.