

**A T T I**  
**DELLA**  
**SOCIETÀ TOSCANA**  
**DI**  
**SCIENZE NATURALI**  
**RESIDENTE IN PISA**

**MEMORIE - SERIE A**  
**VOL. LXXXIV - ANNO 1977**

## INDICE

LANDINI W., MENESINI E. - L'ittiofauna plio-pleistocenica della sezione della Vrica (Crotone - Calabria). Nota preliminare . . . . .	Pag. 1
MAZZEI R. - Biostratigraphy of the Rio Mazzapiedi-Castellania section (type-section of the Tortonian) based on calcareous nannoplankton . . . . .	» 15
COSTANTINI A., LAZZAROTTO A., MICHELUCCINI M. - Le formazioni liguri nell'area a sud del Monte Cetona (Toscana meridionale) . . . . .	» 25
FORNACIARI G. - Industria litica rinvenuta in località « Galceti » (Prato) . . . . .	» 61
GALIBERTI A. - Industria di tipo paleolitico superiore nella grotta di S. Michele a Cagnano Varano (prov. di Foggia) . . . . .	» 75
MAZZANTI R. - Reperti di <i>Elephas antiquus</i> nel pleistocene di Fauglia (Pisa) . . . . .	» 79
VITTORINI S. - Variazioni della linea di costa al Gombo (Litorale pisano) . . . . .	» 91
PAGANI M., TURI A. - Analisi mineralogica quantitativa per diffrazione a raggi X di sedimenti carbonatici attuali: applicazione ai sedimenti della laguna di Porto Cesareo (Penisola Salentina) . . . . .	» 104
FORNACIARI G. - I risultati dei saggi di scavo condotti in alcune grotte a Piano di Mommio di Massarosa nella Bassa Versilia . . . . .	» 122
BRIZIO A. - La pellicola all'infrarosso falso-colore nello studio della degradazione dei versanti . . . . .	» 156
BATTAGLIA S., NANNONI R., ORLANDI P. - La piemontite del Monte Corchia (Alpi Apuane) . . . . .	» 174
<i>Elenco dei Soci per l'anno 1977</i> . . . . .	» 179
<i>Norme per la stampa di note e memorie sugli Atti della Società Toscana di Scienze Naturali</i> . . . . .	» 191

M. PAGANI, A. TURI (\*)

ANALISI MINERALOGICA QUANTITATIVA PER DIFFRAZIONE  
A RAGGI X DI SEDIMENTI CARBONATICI ATTUALI:  
APPLICAZIONE AI SEDIMENTI DELLA LAGUNA DI  
PORTO CESAREO (PENISOLA SALENTINA)

**Riassunto** — E' stato messo a punto un metodo di analisi mineralogica quantitativa per diffrazione a raggi X di aragonite, calcite e Mg-calcite. Sono state quindi eseguite le analisi quantitative di questi minerali, unitamente alla determinazione del residuo insolubile e del tenore in moli% di  $MgCO_3$  delle calciti, in alcuni campioni di sedimenti prelevati nella laguna di Porto Cesareo, che costituisce un piccolo ambiente di sedimentazione carbonatica attuale.

Per quanto riguarda il metodo di analisi si può concludere che: 1) è necessario applicare modalità e tempi di macinazione identici sia per le miscele standard che per i campioni da analizzare e tali da produrre polveri sufficientemente fini senza tuttavia dar origine a trasformazioni polimorfe o a degradazioni strutturali; 2) la quantità relativa di minerale presente è proporzionale all'area del picco di diffrazione, e non all'altezza del picco, data la presenza di calciti di diversa origine (organica e inorganica) con differenti gradi di cristallinità e con tenori variabili di  $MgCO_3$ , che possono produrre picchi di diversa larghezza o asimmetrici.

Il confronto fra i risultati delle analisi mineralogiche e le osservazioni al microscopio dei sedimenti di Porto Cesareo porta alle conclusioni seguenti: a) l'aragonite è attribuibile essenzialmente ai gusci di molluschi e ai resti di alghe verdi; b) la Mg-calcite è da attribuire essenzialmente ai gusci di foraminiferi bentonici; c) la calcite a basso tenore di  $MgCO_3$  deriva in massima parte dall'erosione delle Calcareniti del Salento; d) il cemento della *beachrock* è costituito da Mg-calcite micritica, talora interessata da processi di dolomitizzazione precoce.

**Abstract** — A method of quantitative X-ray diffraction analysis for aragonite, low-Mg calcite and high-Mg calcite was developed. The relative amounts of these minerals were then determined together with the insoluble residue and the  $MgCO_3$

---

(\*) Centro di studio per la mineralogia e la geochimica dei sedimenti del C.N.R., presso l'Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, Via La Marmora 4, 50121 Firenze, Italia.

content of the calcites, in sediment samples taken from the lagoon of Porto Cesareo (Gulf of Taranto, southern Italy) — a small environment of modern carbonate sedimentation.

As regards the method of analysis, it may be concluded that: 1) the grinding procedures must be the same for the standards as for the unknown samples, and such as to produce sufficiently fine powders, without giving rise to polymorphic transitions and structural degradations; 2) the relative amount of the mineral present is proportional to the integrated peak intensity and not to the peak height. This is due to the presence of calcites of different origin (organic and inorganic) with different crystallinity and variable  $MgCO_3$  content which may produce peaks of different width.

Having compared the results of the mineralogic analysis with the sediments of Porto Cesareo as they appeared under the microscope, the following conclusions were reached: a) aragonite is essentially produced by mollusk shells and the remains of green algae; b) high-Mg calcite is produced essentially by benthonic foraminifera tests; c) low-Mg calcite derives, to a large extent, from the erosion of the Calcarenites of Salento; d) the beachrock cement is made up of high-Mg calcite micrite, sometimes having undergone early diagenetic dolomitization.

## INTRODUZIONE

Il presente studio ha avuto per scopo principale la messa a punto di un metodo di analisi mineralogica quantitativa per diffrazione a raggi X di sedimenti carbonatici attuali. In particolare ci siamo occupati della determinazione di aragonite, calcite (a basso tenore di  $MgCO_3$ ) e Mg-calcite (ad alto tenore di  $MgCO_3$ ).

Il metodo di analisi quantitativa è stato quindi applicato ad una serie di campioni di sedimenti attuali prelevati nella laguna di Porto Cesareo (costa ionica della Penisola Salentina, a sud di Taranto; fig. 1), allo scopo di chiarire l'origine della frazione carbonatica. Su tali campioni è stato inoltre determinato il residuo insolubile e il tenore in moli % di  $MgCO_3$  della calcite e della Mg-calcite.

La laguna di Porto Cesareo è un piccolo ambiente di sedimentazione carbonatica, compreso tra una barra costiera (penisola della Strea) ed il continente. La profondità della laguna va progressivamente aumentando da sud-est, dove sono presenti dei veri e propri canali di marea, a nord-ovest fino a raggiungere un massimo di 3,5 m. La laguna comunica a nord-ovest con il mare aperto mediante una serie di canali — con profondità massima di 2,5 m — delimitati dalle isole Cesaree. Queste isole, come la penisola della Strea, sono costituite da calcareniti fossilifere e bioclastititi, che

fanno parte dei livelli più recenti (tirreniani) delle Calcareniti del Salento, deposte in successive fasi trasgressive tra il Pliocene medio-superiore e il Tirreniano. Nell'area oggetto di studio i livelli più recenti delle Calcareniti del Salento poggiano direttamente sulle Dolomie di Galatina, riferite al Cretaceo superiore (PASSERI [1973]).

I diversi ambienti di sedimentazione della laguna di Porto Cesareo sono stati studiati dal punto di vista sedimentologico e descritti in dettaglio da PASSERI [1973], cui si rimanda per ulteriori informazioni.

#### PRELEVAMENTO DEI CAMPIONI

Il campionamento è stato effettuato lungo la costa est della penisola della Strea e nella parte più interna e protetta della laguna; in queste zone infatti si ritrovano le principali facies tipiche dell'ambiente lagunare. Sulla costa continentale l'intervento dell'uomo ha trasformato ampiamente gli ambienti naturali.

Nella carta topografica di fig. 1 è riportata l'ubicazione dei campioni raccolti. Essi possono venir raggruppati come segue:

- PC 1, PC 1bis, PC 8, PC 10 e PC 12: sedimenti di spiaggia, intertidali, essenzialmente sabbiosi; talvolta è presente una frazione più grossolana costituita da bioclasti.
- PC 3 e PC 4: sedimenti da siltosi a sabbiosi, interessati da processi di cementazione precoce, in condizioni inter- e sopratidali (*beachrock*).
- PC 5, PC 6 e PC 7: sedimenti da siltosi a sabbiosi fini, talora debolmente consolidati in seguito a disseccamento o ad opera di vegetali (facies intertidale erosiva).
- PC 13 e PC 14: sedimenti da siltosi a sabbiosi, subtidali, prelevati rispettivamente nella laguna, ad alcuni metri dall'imbocco di un canale di marea, e all'imbocco del medesimo canale.
- PC 15 e PC 17: sedimenti da argillosi a siltosi prelevati rispettivamente sul letto e sull'argine di un canale di marea.
- PC 11: Calcareniti del Salento.

Inoltre è stato prelevato un campione (MP 2) sulla costa est (Palude la Vela) del Mare Piccolo (Taranto); si tratta di un sedi-

mento essenzialmente sabbioso a bioclasti, contenente anche gusci di 1-2 cm, prevalentemente di lamellibranchi.

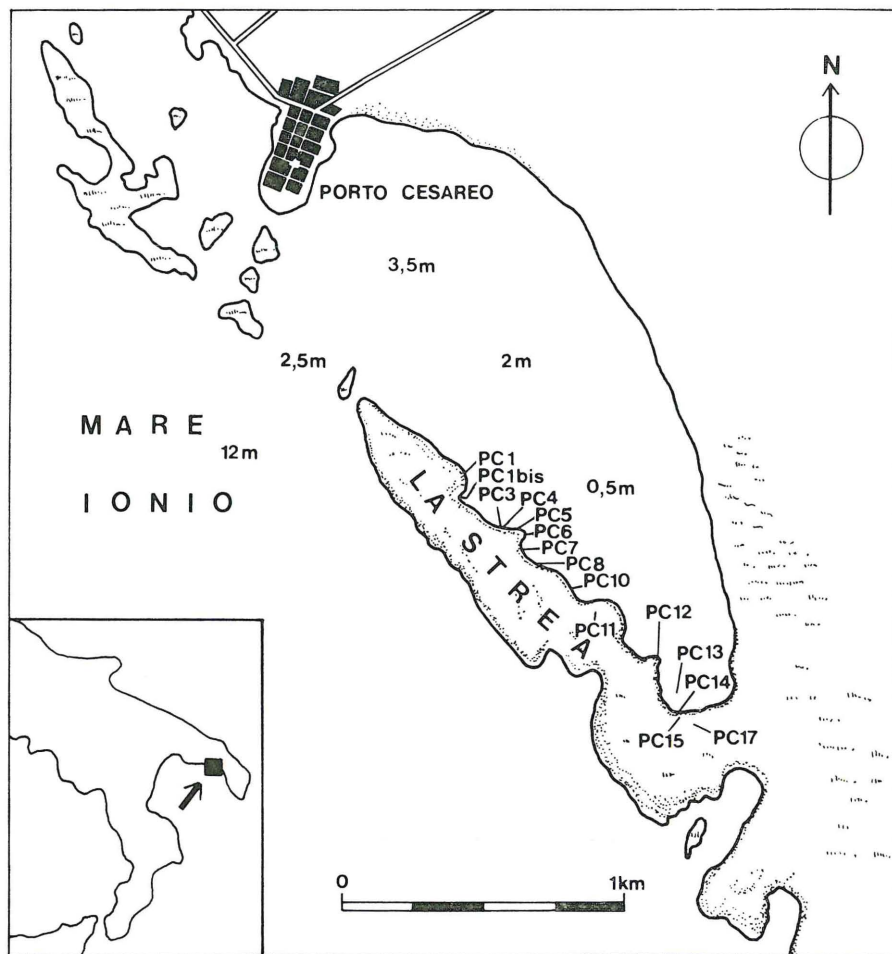


Fig. 1 - Carta topografica della laguna di Porto Cesareo con l'ubicazione dei campioni prelevati.

#### PROCEDURE ANALITICHE

##### 1. ANALISI MINERALOGICA QUANTITATIVA DEI CARBONATI PER DIFFRAZIONE A RAGGI X

Una revisione della letteratura sui metodi di analisi mineralogica quantitativa per diffrazione a raggi X dei carbonati, in parti-

colare aragonite, calcite e Mg-calcite, ha rivelato che il fattore che condiziona maggiormente questo tipo di analisi è rappresentato dalle dimensioni dei cristalli e quindi dalle modalità e dai tempi di macinazione dei minerali. E' importante inoltre scegliere opportune condizioni strumentali del diffrattometro ed un'adatta tecnica di misurazione delle intensità dei picchi di diffrazione.

### *Influenza delle dimensioni dei cristalli e delle modalità di macinazione*

Per una buona riproducibilità dell'intensità dei picchi di diffrazione è necessario disporre di polveri i cui cristalli abbiano dimensioni sufficientemente piccole e uniformi (KLUG e ALEXANDER [1954]). Tali condizioni devono essere soddisfatte evidentemente sia per i campioni da analizzare che per le miscele utilizzate per la costruzione della curva di taratura.

Vari autori che si sono interessati al problema consigliano la setacciatura delle polveri, con setacci le cui maglie hanno dimensioni variabili da  $37\ \mu$  a  $150\ \mu$  (CLOUD [1962]; DAVIES e HOOPER [1963]; CHESTER [1965]; BILLINGS e RAGLAND [1968]; GRIFFIN [1971]). Anche se non tutti chiariscono se il materiale deve essere macinato fino a passare totalmente attraverso i setacci oppure no, è evidente che una setacciatura incompleta potrebbe implicare una selezione mineralogica delle polveri. Tuttavia diffrattogrammi da noi eseguiti su frazioni granulometriche diverse ( $160-100\ \mu$ ;  $100-63\ \mu$ ;  $< 63\ \mu$ ) delle polveri di alcuni dei nostri campioni non sembrano indicare differenze apprezzabili per quanto riguarda le proporzioni dei minerali analizzati.

Noi abbiamo preferito comunque stabilire dei tempi di macinazione costanti onde ottenere polveri con dimensioni dei cristalli sufficientemente piccole e uniformi, in accordo con PETERSON [1962] e DIEBOLD *et Al.* [1963].

A proposito della macinazione dei carbonati occorre tener presente che quando questa è molto spinta si possono verificare i seguenti effetti:

- a) trasformazione della calcite in aragonite in seguito allo sviluppo di alte pressioni (JAMIESON e GOLDSMITH [1960]; GRIFFIN [1971]; MILLIMAN [1974])<sup>(1)</sup>;

---

<sup>(1)</sup> JAMIESON e GOLDSMITH [1960] hanno osservato che con calciti contenenti più del 7% di Mg, a parità di altre condizioni, non si ha trasformazione in aragonite.

- b) trasformazione della aragonite in calcite in seguito allo svilupparsi di temperature sufficientemente alte (DAVIES e HOOPER [1963]; MILLIMAN [1974]);
- c) degradazione delle strutture della calcite e della dolomite con conseguente diminuzione delle intensità dei picchi di diffrazione (JAMIESON e GOLDSMITH [1960]; GRAF e GOLDSMITH [1963]; MILLIMAN [1974]).

Prove di macinazione da noi effettuate su di una miscela di 0,5 g di aragonite + 0,5 g di calcite in mortaio di agata hanno messo in evidenza una diminuzione significativa di intensità della riflessione (104) della calcite già dopo circa 1 ora di macinazione; l'intensità della riflessione (111) dell'aragonite non ha subito invece sensibili variazioni (fig. 2). Ciò sta a dimostrare che si è avuta semplicemente una degradazione della struttura della calcite.

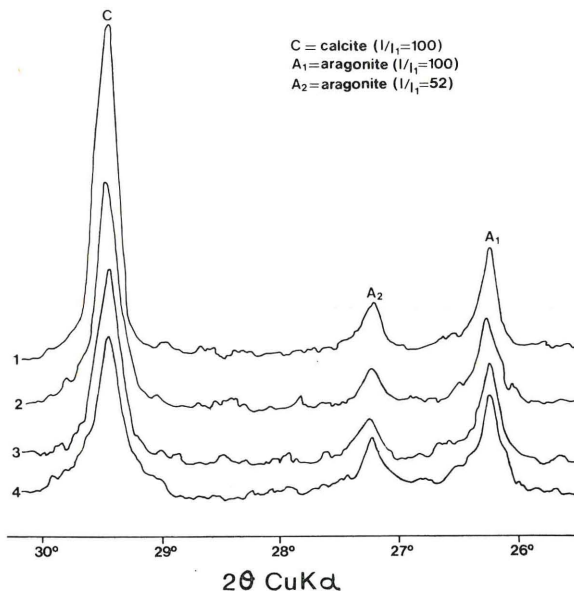


Fig. 2 - Diffattogrammi di una miscela di 0,5 g di calcite + 0,5 g di aragonite, macinata in mortaio di agata per la durata di: 1) 35 min; 2) 1 h 35 min; 3) 2 h 35 min e 4) 3 h 35 min. Risulta evidente la progressiva diminuzione dell'intensità del picco di diffrazione (104) della calcite all'aumentare del tempo di macinazione, dovuta a degradazione strutturale.



### *Scelta delle condizioni strumentali*

La scelta delle condizioni strumentali ottimali per le analisi quantitative per diffrazione a raggi X dei carbonati presenti nei campioni da noi studiati deve soddisfare a due requisiti: 1) rappresentazione grafica quanto più possibile precisa dei veri conteggi totalizzati; 2) migliore risoluzione possibile dei picchi di diffrazione relativi alla riflessione (104) della calcite e della Mg-calcite, che si trovano a distanza angolare di circa  $0,3^\circ 2 \vartheta_{\text{Cu}}$ .

Data la necessità di trovare un compromesso tra una buona risoluzione ed una buona precisione nella rappresentazione delle intensità, sono state adottate, su un diffrattometro General Electric XRD-5, le condizioni strumentali seguenti:

- radiazione  $\text{CuK}\alpha$ , filtro Ni;
- divergenza orizzontale del fascio incidente =  $1^\circ$ ;
- fenditura di ricezione =  $0,05^\circ$ ;
- velocità di esplorazione =  $0,5^\circ 2 \vartheta/\text{minuto}$ ;
- costante di tempo = 2,2-2,6 secondi;
- velocità della carta = 1 pollice/minuto.

### *Tecniche di misurazione delle intensità dei picchi di diffrazione e calcolo delle quantità relative dei carbonati*

Nelle metodologie di analisi quantitativa dei carbonati per diffrazione a raggi X la misura delle intensità diffratte è considerata proporzionale a: 1) altezza dei picchi o conteggio del numero di impulsi in corrispondenza del massimo di diffrazione, a tempo costante; 2) area dei picchi o conteggio del numero di impulsi durante tutto il picco di diffrazione.

Data la possibile presenza, in campioni naturali, di calciti di diversa origine (organica ed inorganica) con differenti gradi di cristallinità e di calciti sia a basso che ad alto tenore di  $\text{MgCO}_3$ , che possono dare picchi di diversa larghezza o anche asimmetrici, è assolutamente da sconsigliare la semplice misura dell'altezza dei picchi.

Nella metodologia da noi messa a punto abbiamo optato per la misura delle aree dei picchi per mezzo del planimetro, piuttosto che per il conteggio diretto del numero degli impulsi. Infatti, data la presenza contemporanea nei campioni da analizzare di cal-

citi a basso e ad alto tenore di  $\text{MgCO}_3$ , quindi con picchi parzialmente sovrapposti, tale tecnica permette la ripartizione della intensità totale dei due picchi in maniera proporzionale alle quantità relative di calcite e Mg-calcite presenti.

Per le nostre analisi sono state confrontate le aree dei picchi più intensi, cioè quelli relativi alla riflessione (104) della calcite e della Mg-calcite e alla riflessione (111) dell'aragonite. Tali picchi risultano liberi da interferenze da parte degli altri minerali presenti nei campioni (quarzo, feldspati e minerali argillosi).

La quantità percentuale di aragonite rispetto al totale dei carbonati è stata ottenuta a partire dal rapporto:

$$\frac{a_A}{a_A + a_{Ct}}$$

in cui:  $a_A$  = area del picco dell'aragonite;

$a_{Ct}$  = area dei picchi della calcite e della Mg-calcite.

Dal rapporto si risale alla percentuale di aragonite utilizzando la curva di taratura descritta più avanti. Il contenuto percentuale della somma delle due calciti (Ct) è ottenuto per differenza a 100.

La determinazione delle quantità relative di calcite e di Mg-calcite richiede la ripartizione dell'area dei due picchi, parzialmente sovrapposti, in maniera proporzionale alle quantità dei due minerali. A tale scopo si parte dai presupposti seguenti: 1) i picchi di diffrazione sono assimilabili a curve gaussiane; 2) la risoluzione ottenuta nei nostri diffrattogrammi assicura che almeno uno dei picchi ha una metà libera dall'interferenza dell'altro<sup>(2)</sup>. Da ciò consegue che il doppio dell'area libera è proporzionale alla quantità di minerale che dà origine al relativo picco. La quantità relativa dell'altro minerale è proporzionale alla differenza fra l'area totale dei due picchi e l'area calcolata del primo (MILLIMAN [1974]; SARTORI [1974]).

(2) Nel caso di picchi con aree confrontabili ma di forma diversa, ha una metà libera quello con maggior larghezza effettiva a metà altezza, mentre nel caso di picchi con aree molto diverse, quello con area maggiore. Nel caso di picchi di forma ed aree confrontabili, dato il grado di risoluzione, ciascuno dei due picchi ha una metà libera dall'interferenza dell'altro. Dato però che il picco della Mg-calcite può presentare una certa asimmetria, a causa per es. della contemporanea presenza di più termini a tenore variabile di  $\text{MgCO}_3$ , è spesso preferibile utilizzare la metà libera del picco della calcite.

L'espressione per calcolare per es. il contenuto percentuale di calcite rispetto al totale dei carbonati è:

$$\text{calcite \%} = \text{Ct \%} \frac{a_c}{a_{ct}}$$

in cui: Ct = calcite + Mg-calcite;

$a_c$  = area del picco della calcite;

$a_{ct}$  = area dei picchi della calcite e della Mg-calcite.

Le miscele per la curva di taratura, come vedremo, sono state preparate con aragonite e con calcite a basso tenore di  $\text{MgCO}_3$ . E' vero che, in teoria, la presenza di Mg-calcite comporta sia un abbassamento del coefficiente di assorbimento che una diminuzione dell'intensità assoluta del proprio riflesso (104), tuttavia, dato il basso contenuto di Mg, si può ritenere trascurabile l'influenza della Mg-calcite sulla determinazione delle quantità relative dei tre carbonati.

D'altra parte il confronto fra le intensità della calcite e della Mg-calcite, in base ai dati sperimentali forniti dalla letteratura (MILLIMAN [1974]) per le calciti naturali, indica che le intensità osservate delle Mg-calciti — a differenza delle intensità calcolate (RUNNELLS [1970]) — si approssimano, entro i limiti dell'errore, a quelle delle calciti pure. In effetti le intensità osservate delle calciti con composizione simile, ma di diversa origine, variano nella stessa misura di quelle delle calciti di differente composizione. In definitiva quindi le calciti di origine marina (con tenori variabili di  $\text{MgCO}_3$ ) hanno per la maggior parte intensità dei picchi simili; il che facilita le analisi quantitative per diffrazione a raggi X.

### *Curva di taratura e determinazioni analitiche*

Le miscele per la costruzione della curva di taratura sono state preparate utilizzando: a) aragonite di *Acropora palmata* (proveniente dalla scogliera a nord dell'isola di Andros, Bahamas) e b) calcite a basso tenore di  $\text{MgCO}_3$  (Calcere Massiccio, campione L 044, analizzato da MANETTI e TURI [1973], BENCINI e TURI [1974] e TURI e BENCINI [1975]). I due minerali sono stati quindi macinati in mulino Bleuler (al carburo di tungsteno) per 1 minuto. Per

ciascuna delle 11 miscele utilizzate per la curva è stato pesato complessivamente 1 g; le miscele sono state quindi omogeneizzate in mortaio di agata per 35 minuti. Di ognuna di esse sono stati effettuati 6 diffrattogrammi nell'intervallo  $25^{\circ}$  -  $31^{\circ} 2\theta_{Cu}$ , ripreparando ogni volta la lastrina. Sono state usate normali lastrine di plexiglas che venivano preparate (sia per le miscele standard che per i campioni da analizzare) da uno stesso operatore, mediante leggera pressione con una superficie di vetro.

Le aree dei picchi di diffrazione sono state misurate col planimetro, utilizzando per ogni area la media di tre misure.

In fig. 3 è rappresentata la curva di taratura, interpolata graficamente: in ordinate è riportato il rapporto  $a_A/(a_A + a_{Ct})$  (in cui

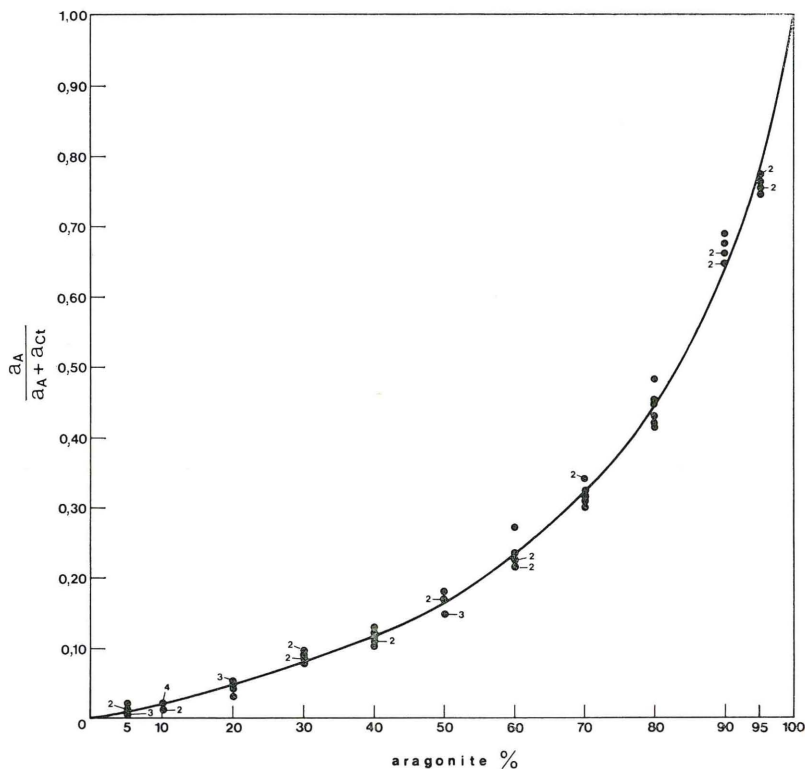


Fig. 3 - Curva di taratura per la determinazione del percento di aragonite (in ascisse); in ordinate è riportato il rapporto fra l'area del picco dell'aragonite ( $a_A$ ) e la somma delle aree del picco dell'aragonite e di quelli delle due calciti ( $a_{Ct}$ ). A lato di alcuni punti è riportato il numero di determinazioni che hanno dato lo stesso risultato.

$a_A$  e  $a_{Ct}$  indicano rispettivamente l'area del picco dell'aragonite e l'area del picco della calcite) ed in ascisse il contenuto percentuale di aragonite.

I campioni da sottoporre ad analisi sono stati macinati ed analizzati con le stesse modalità delle miscele standard, effettuando per ognuno di essi due diffrattogrammi su due lastrine distinte.

In tabella 1 sono riportati i risultati delle determinazioni di aragonite, calcite e Mg-calcite, espressi in peso per cento del totale carbonati. Tenuto conto che ciascun valore riportato in tabella è la media di due determinazioni, l'errore delle nostre analisi

TABELLA 1 - Contenuto di aragonite (A), calcite (C), Mg-calcite (Mg-C) e residuo insolubile (R.I.) e tenore in moli% di  $MgCO_3$  della calcite e della Mg-calcite nei sedimenti della laguna di Porto Cesareo ( $\bar{x}$  = media aritmetica;  $s$  = deviazione standard;  $V\%$  = coefficiente di variazione in percento). I campioni PC 11 e MP 2 provengono rispettivamente dalle Calcareniti del Salento e da un sedimento sabbioso del Mare Piccolo.

N. Campione	peso% del totale carbonati			R.I.%	moli% $MgCO_3$	
	A%	C%	Mg-C%		C	Mg-C
PC 1	39	30	31	7	3,9	14,9
PC 1bis	47	30	23	2	3,1	13,9
PC 3	57	10	33	22	3,9*	12,6
PC 4	23	18	59	34	2,5	12,8
PC 5	51	19	30	49	3,9	13,3
PC 6	46	33	21	22	4,4	14,3**
PC 7	59	19	22	41	3,1	14,3
PC 8	49	24	27	28	2,2	13,7
PC 10	47	27	26	24	3,5	14,6
PC 12	56	22	22	9	3,1	14,3
PC 13	73	7	20	20	3,8	13,9
PC 14	80	9	11	35	4,3	13,6
PC 15	78	6	16	38	2,1	12,6
PC 17	59	4	37	41	3,8*	12,9
$\bar{x}$	55	18	27	27	3,4	13,7
$s$	15	10	11	14	0,7	0,8
$V\%$	28	53	43	53	21,7	5,5
PC 11	0	100	0	1	3,2	—
MP 2	31	69	0	7	1,7	—

\* Valori approssimati data la piccola quantità di calcite rispetto alla Mg-calcite.

\*\* Data la presenza di più termini di Mg-calcite, non risolvibili, è stato dato il valore più alto di  $MgCO_3$ .

(calcolato come deviazione standard della media) è il seguente: per l'aragonite, errore massimo  $\pm 6\%$  (medio  $\pm 2\%$ ); per la Mg-calcite, errore massimo  $\pm 9\%$  (medio  $\pm 5\%$ ); per la calcite, errore massimo  $\pm 31\%$  (medio  $\pm 8\%$ ). In particolare per la calcite è stato calcolato anche l'errore per diversi intervalli di contenuti percentuali: per l'intervallo 4%-10% l'errore massimo è  $\pm 31\%$  (medio  $\pm 17\%$ ); per l'intervallo 18%-33% l'errore massimo è  $\pm 12\%$  (medio  $\pm 4\%$ ).

## 2. DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI $\text{MgCO}_3$ NELLE CALCITI

Nel diagramma di fig. 4 sono riportate le variazioni della distanza  $d_{(104)}$  della calcite in funzione del contenuto di  $\text{MgCO}_3$ , nell'intervallo 0-20 mol%, secondo i dati di GOLDSMITH e GRAF [1958] e di GOLDSMITH *et Al.* [1961]. E' stata inoltre tracciata la retta passante per i valori dei  $d_{(104)}$  della calcite e della magnesite pure (ri-

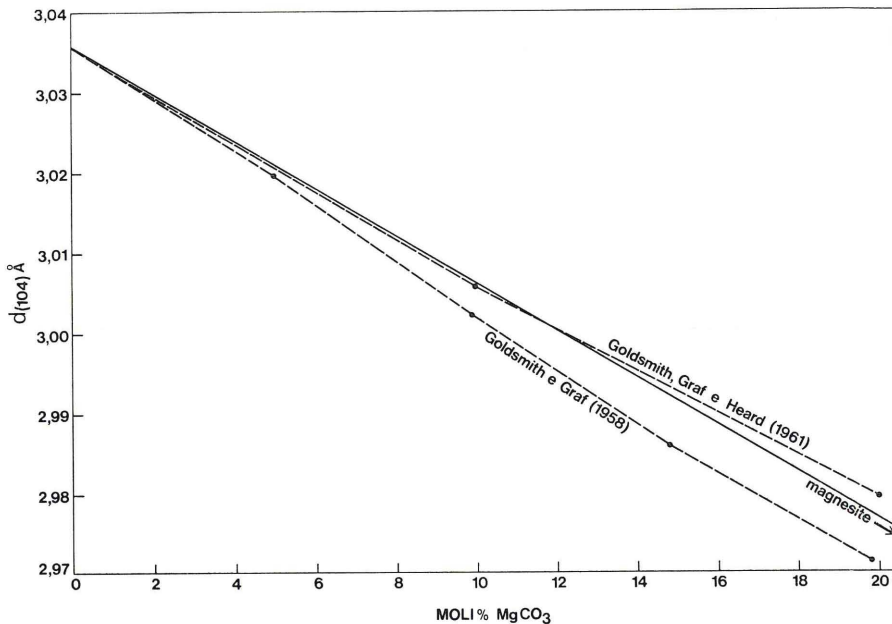


Fig. 4 - Variazioni della distanza  $d_{(104)}$  della calcite in funzione del contenuto in mol% di  $\text{MgCO}_3$  (nel campo 0-20 mol%) secondo diversi dati sperimentali (la retta, a tratto continuo, passa per i valori dei  $d_{(104)}$  di calcite e magnesite pure). Per le nostre determinazioni è stata usata la relazione basata sui dati di GOLDSMITH, GRAF e HEARD [1961].

spettivamente,  $d_{(104)} = 3,0356 \text{ \AA}$  e  $d_{(104)} = 2,7412 \text{ \AA}$ ; GOLDSMITH e GRAF [1958]).

Per le nostre determinazioni abbiamo utilizzato la spezzata costruita in base ai valori dei  $d_{(104)}$  di calciti contenenti rispettivamente 10 e 20 moli% di  $\text{MgCO}_3$  (calcolati dalle costanti reticolari riportate da GOLDSMITH *et Al.* [1961]), in quanto essa risulta più accurata (MILLIMAN [1974]).

Per l'esatta misura dei  $d_{(104)}$  delle calciti è stato usato come standard interno il Si metallico ( $2\theta_{\text{CuK}\alpha} = 28,47^\circ$  per la riflessione più intensa). Le condizioni strumentali sono state le stesse adottate per l'analisi quantitativa dei carbonati.

I risultati riportati in tabella 1 sono medie di 2-4 determinazioni e risultano affetti da un errore che in media è di  $\pm 13\%$  per le calciti a basso tenore di  $\text{MgCO}_3$  e di  $\pm 4\%$  per quelle ad alto tenore di  $\text{MgCO}_3$ .

Non è stato possibile valutare l'errore, dovuto alla parziale sovrapposizione dei due picchi, che si commette nella stima del contenuto di  $\text{MgCO}_3$  quando una delle due calciti è in quantità decisamente inferiore all'altra; ciò comporta evidentemente una sovrastima del contenuto in moli% di  $\text{MgCO}_3$  per la calcite a basso tenore di  $\text{MgCO}_3$  e ad una sottostima per quella ad alto tenore.

Abbiamo inoltre trascurato un'eventuale sostituzione isomorfa del Ca con altri ioni diversi dal Mg, in particolare  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+2}$ , i quali tra l'altro, dato l'ambiente, dovrebbero essere presenti in quantità trascurabili, oltre al fatto che essi hanno effetti minori sulla diminuzione del  $d_{(104)}$ .

### 3. DETERMINAZIONE DEL RESIDUO INSOLUBILE

Il residuo insolubile è stato determinato per via ponderale attaccando 1 g di polvere con 150 ml di HCl 3N e scaldando in stufa a  $60^\circ\text{C}$  per 30 minuti. Sono stati quindi utilizzati crogioli filtranti, in vetro, con setto poroso N. 5 (dimensioni dei pori  $< 2 \mu$ ).

L'errore analitico è  $\pm 10\%$ .

I risultati sono riportati in tabella 1.

## ORIGINE DEI COSTITUENTI MINERALOGICI DEI SEDIMENTI DELLA LAGUNA DI PORTO CESAREO

I sedimenti della laguna di Porto Cesareo sono costituiti da

più del 50% di carbonati, fra i quali sono sempre presenti aragonite, calcite e Mg-calcite. Nei due campioni di *beachrock* (PC 3 e PC 4), in particolare nel PC 4, è presente anche della dolomite (non determinata quantitativamente) di diagenesi precoce, con forte eccesso di  $\text{CaCO}_3$ , analoga a quella presente nelle croste dolomitiche del *tidal flat* dell'isola di Andros, Bahamas (SHINN *et Al.* [1965]).

Il residuo insolubile è costituito da proporzioni variabili di granuli di quarzo e di minerali argillosi, accompagnati da piccole quantità di feldspati, praticamente inalterati. E' spesso presente, inoltre, della sostanza organica.

Dato che il nostro studio ha avuto per scopo principale l'analisi quantitativa dei carbonati e dato che la sedimentazione carbonatica della laguna è di tipo prevalentemente organogeno, abbiamo ritenuto utile per l'interpretazione dei risultati confrontare la mineralogia della frazione carbonatica da noi determinata con quella dei resti scheletrici degli invertebrati presenti nella laguna, ricavata dai dati della letteratura (BATHURST [1971]; MILLIMAN [1974]). A tale scopo è stata stimata approssimativamente al microscopio la quantità relativa dei resti scheletrici dei vari gruppi di invertebrati presenti nei campioni analizzati. Dal confronto fra la composizione mineralogica e la quantità relativa di questi ultimi da un lato e i risultati riportati in tabella 1 dall'altro, si può senz'altro ritenere che l'aragonite è da attribuire in massima parte ai gusci di molluschi ed ai resti di alghe verdi, la Mg-calcite essenzialmente ai foraminiferi bentonici imperforati (*Peneroplidae* e *Miliolidae*) e, in piccola parte, alle alghe corallinacee.

Resta il problema dell'origine della calcite a basso tenore di  $\text{MgCO}_3$ . Infatti la quantità relativa di resti di organismi calcitici (in particolare ostracodi) in diversi campioni è in difetto rispetto al contenuto percentuale di calcite. E' da ritenere che buona parte della calcite sia derivata dall'erosione delle Calcareniti del Salento (campione PC 11), che affiorano ampiamente lungo la penisola della Strea. I sedimenti della parte più protetta della laguna (campioni PC 13, PC 14, PC 15 e PC 17) hanno un tenore di calcite più basso (< 10%) e, a differenza degli altri, sono praticamente privi di granuli calcitici di origine non organogena. Tale fatto è giustificabile in quanto nella zona dei canali di marea l'immediato retroterra è più piatto e non vi affiorano le Calcareniti del Salento. Se si ammettesse invece per i litoclasti calcitici una provenienza esterna alla laguna, questi dovrebbero essere presenti in ugual misura anche



nella parte più interna, come avviene per i granuli di quarzo che sicuramente provengono dall'esterno della laguna.

In sostanza quindi i carbonati della laguna di Porto Cesareo sono principalmente di origine organogena (in particolare aragonite e Mg-calcite), subordinatamente derivano dall'erosione delle Calcareniti del Salento (calcite), specialmente per i sedimenti che costeggiano la penisola della Strea.

Per quanto riguarda i campioni della *beachrock* (PC 3 e PC 4), originatisi in seguito a processi di cementazione precoce in un ristrettissimo tratto di costa (di pochi m<sup>2</sup>), le osservazioni in sezione sottile al microscopio hanno rivelato che il residuo insolubile (22-34%) è costituito in netta prevalenza da quarzo detritico. La frazione carbonatica è costituita da granuli scheletrici, di aragonite e Mg-calcite, da litoclasti calcitici e da cemento micritico. Quest'ultimo è costituito da cristalli equidimensionali, in genere di dimensioni < 4 µ, di Mg-calcite, come risulta anche dalla mappa di distribuzione del Mg (effettuata al microscopio elettronico a scansione). Da notare inoltre, relativamente al campione PC 4, più cementato, il contenuto di Mg-calcite decisamente più elevato rispetto a quello degli altri campioni, che è da attribuire in gran parte al cemento. Sia la forma che le dimensioni dei cristalli di Mg-calcite della *beachrock* di Porto Cesareo sono in accordo con quelle riportate da ALEXANDERSSON [1972] per altre *beachrock* attuali del Mediterraneo, nelle quali il cemento è sempre costituito da Mg-calcite.

Ricordiamo inoltre che nei due campioni di *beachrock*, in particolare nel PC 4, è presente anche della dolomite con forte eccesso di CaCO<sub>3</sub>, che è da ritenersi originata in seguito ad un processo di dolomitizzazione precoce. L'osservazione in sezione sottile mediante colorazione con alizarina solfosodica ha rivelato che il processo di dolomitizzazione interessa il cemento, specialmente dove vi è una maggior porosità. Un analogo processo di dolomitizzazione è stato riscontrato da ALEXANDERSSON [1972] nel cemento di una *beachrock* dell'isola di Rodi (Grecia), in cui la dolomite, con eccesso di CaCO<sub>3</sub>, costituisce le frange attorno ai granuli, mentre il resto degli spazi intergranulari è riempito da Mg-calcite micritica, contenente 13 moli% di MgCO<sub>3</sub>.

L'unico campione raccolto nel Mare Piccolo (MP 2, sedimento di spiaggia, prevalentemente sabbioso, a bioclasti) si differenzia da tutti i campioni dei sedimenti della laguna di Porto Cesareo per l'assenza di Mg-calcite. Ciò può essere spiegato con la mancanza

di foraminiferi imperforati (che costituiscono la fonte principale di Mg-calcite di Porto Cesareo) che è da mettere in relazione con l'esistenza di sorgenti sottomarine di acqua dolce, le quali influenzano la temperatura e la salinità delle acque del Mare Piccolo (MASTRANGELO e PASSERI [1975]). L'aragonite è dovuta a gusci di molluschi, mentre la calcite a basso tenore di  $MgCO_3$  deriva essenzialmente dal disfacimento di rocce carbonatiche affioranti nell'area circostante il Mare Piccolo.

## CONCLUSIONI

La messa a punto di un metodo di analisi mineralogica quantitativa per diffrazione a raggi X di aragonite, calcite e Mg-calcite, da utilizzare per lo studio di sedimenti carbonatici attuali, ha portato alle conclusioni seguenti:

- 1) necessità di applicare modalità e tempi di macinazione identici sia per le miscele standard che per i campioni da analizzare, e tali da produrre polveri sufficientemente fini senza tuttavia dar origine a trasformazioni polimorfe o a degradazioni strutturali nei minerali;
- 2) la quantità relativa di minerale presente è proporzionale all'area del picco di diffrazione, e non all'altezza del picco, data la presenza di calciti di diversa origine (organica ed inorganica) con differenti gradi di cristallinità e con tenori variabili di  $MgCO_3$ , le quali possono produrre picchi di diversa larghezza o anche asimmetrici, a parità di area.

Il confronto fra i risultati delle analisi quantitative dei carbonati e le osservazioni al microscopio di una serie di campioni di sedimenti attuali prelevati nella laguna di Porto Cesareo, ha permesso di riconoscere l'origine dei costituenti mineralogici:

- a) l'aragonite è attribuibile essenzialmente ai gusci di molluschi e ai resti di alghe verdi;
- b) la Mg-calcite è da attribuire essenzialmente ai gusci di foraminiferi bentonici;
- c) la calcite a basso tenore di  $MgCO_3$  deriva in massima parte dall'erosione delle Calcareniti del Salento;

- d) il cemento della *beachrock* è costituito da Mg-calcite micritica, talora interessata da processi di dolomitizzazione precoce.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- ALEXANDERSSON T. (1972) - Mediterranean beachrock cementation: marine precipitation of Mg-calcite. In: STANLEY D. J. (editor), *The Mediterranean Sea: a natural sedimentation laboratory*. Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Stroudsburg, Penn., 203-223.
- BATHURST R. G. C. (1971) - Carbonate sediments and their diagenesis. *Developments in sedimentology*, **12**, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 620 pp.
- BENCINI A., TURI A. (1974) - Mn distribution in the Mesozoic carbonate rocks from Lima Valley, Northern Apennines. *Jour. Sed. Petrology*, **44**, 774-782.
- BILLINGS G. K., RAGLAND P. C. (1968) - Geochemistry and mineralogy of the Recent reef and lagoonal sediments south of Belize (British Honduras). *Chem. Geol.*, **3**, 135-153.
- CHESTER R. (1965) - Geochemical criteria for differentiating reef from non-reef facies in carbonate rocks. *Bull. Am. Assoc. Petroleum Geologists*, **49**, 258-276.
- CLOUD P. E. (1962) - Environment of calcium carbonate deposition west of Andros Island, Bahamas. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*, **350**, 138 pp.
- DAVIES T. T., HOOPER P. R. (1963) - The determination of the calcite:aragonite ratio in mollusc shells by X-ray diffraction. *Min. Mag.*, **33**, 608-612.
- DIEBOLD F. E., LEMISH J., HILTROP C. L. (1963) - Determination of calcite, dolomite, quartz and clay content of carbonate rocks. *Jour. Sed. Petrology*, **33**, 124-139.
- GOLDSMITH J. R., GRAF D. L. (1958) - Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. *Am. Mineralogist*, **43**, 84-101.
- GOLDSMITH J. R., GRAF D. L., HEARD H. C. (1961) - Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates. *Am. Mineralogist*, **46**, 453-457.
- GRAF D. L., GOLDSMITH J. R. (1963) - Carbonate mineralogy. In: SCHLANGER S. O., *Subsurface geology of Eniwetok Atoll*. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*, **260-BB**, 1048-1053, 1065-1066.
- GRIFFIN G. M. (1971) - Interpretation of X-ray diffraction data. In: CARVER R. E. (editor), *Procedures in sedimentary petrology*, Wiley-Interscience, New York, 541-569.
- JAMIESON J. C., GOLDSMITH J. R. (1960) - Some reactions produced in carbonates by grinding. *Am. Mineralogist*, **45**, 818-827.
- KLUG H. P., ALEXANDER L. E. (1954) - X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 716 pp.
- MANETTI P., TURI A. (1973) - Ricerche chimiche sulle rocce carbonatiche mesozoiche della Val di Lima (Lucca). *Periodico Mineral.*, **42**, 295-325.
- MASTRANGELO P., PASSERI L. (1975) - Sedimenti calcareo-argillosi e biolititi a serpulidi nel Mar Piccolo di Taranto. *Boll. Soc. Geol. It.*, **94**, 2019-2046.

- MILLIMAN J. D. (1974) - Recent sedimentary carbonates, Part 1: Marine carbonates. *Springer-Verlag*, Berlin, 375 pp.
- PASSERI L. (1973) - Sedimentazione carbonatica attuale e diagenesi precoce nella laguna di Porto Cesareo (Penisola Salentina). *Boll. Soc. Geol. It.*, **92** (suppl.), 3-40.
- PETERSON M. N. A. (1962) - The mineralogy and petrology of upper Mississippian carbonate rocks of the Cumberland Plateau in Tennessee. *Jour. Geology*, **70**, 1-31.
- RUNNELLS D. D. (1970) - Errors in X-ray analysis of carbonates due to solid-solution variation in composition of component minerals. *Jour. Sed. Petrology*, **40**, 1158-1166.
- SARTORI R. (1974) - Modern deep-sea magnesian calcite in the central Tyrrhenian Sea. *Jour. Sed. Petrology*, **44**, 955-965.
- SHINN E. A., GINSBURG R. N., LLOYD R. M. (1965) - Recent supratidal dolomite from Andros Island, Bahamas. In: PRAY L. C., MURRAY R. C. (editors), Dolomitization and limestone diagenesis, A symposium. *Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists*, Spec. Publ. **13**, 112-123.
- TURI A., BENCINI A. (1975) - Distribuzione del Fe nelle rocce carbonatiche della Val di Lima (Appennino settentrionale). *Boll. Soc. Geol. It.*, **94**, 2217-2225.

(ms. pres. il 20 luglio 1977; ult. bozze il 29 dicembre 1977).