

## Corallofauna triassica aragonitica ad alto contenuto in stronzio: studio analitico e considerazioni

E. MONTANARO GALLITELLI

Istituto di Paleontologia  
Università - Modena (Italia)

N. MORANDI e R. PIRANI

Istituto di Mineralogia  
Università - Bologna (Italia)

(manoscritto ricevuto il 15 marzo 1974)

**RIASSUNTO** — Cinquantacinque campioni, per lo più appartenenti a scheletri di coralli solitari e composti degli strati di S. Cassiano (Trias medio-superiore) della regione attorno a Cortina d'Ampezzo (Dolomiti, Italia) sono stati analizzati quantitativamente con metodo diffrattometrico e spettrofotometrico.

Tutti i campioni triassici risultano tuttora composti interamente di aragonite, come, del resto, è stato almeno qualitativamente dimostrato anche per molti poriferi della stessa provenienza, oltre che per i molluschi. Inoltre, si è potuto dimostrare un alto contenuto in stronzio (7000-8000 parti per milione) e assenza di magnesio. La matrice è una pelmicrite compatta, interamente calcitica, col 2.04% di magnesio.

L'ammontare dello stronzio è all'incirca corrispondente al contenuto in stronzio nei coralli viventi.

Una serie di considerazioni basate sulla letteratura recente accompagna i dati analitici. Risulta evidente a) che il contenuto in stronzio non può ritenersi responsabile della persistenza dell'aragonite degli scheletri in condizioni subaeree, a temperatura e pressione normale, per più di 200 milioni di anni, b) che la matrice pelmicritica non può essere considerata causa di tale persistenza. Solo la nucleazione biogenica dello scheletro e l'assetto cristallino sviluppato, nonché l'esistenza di parti residue di sostanza organica possono essere accettati come possibili cause di inibizione dell'inversione aragonite-calcite.

L'analisi di coralli attuali provenienti da mari temperati e da banchi estesi nel Nord Atlantico presso le coste norvegesi dimostra che lo scheletro degli Scleractinia è aragonitico con alto contenuto in stronzio, in qualunque area climatica o batimetrica la scheletrogenesi avvenga. Non è quindi possibile trarre alcuna deduzione paleoclimatologica su questa base, per quanto riguarda l'associazione fossilifera degli strati considerati.

Solo il carattere bahamitico della matrice e la lussureggiante varietà di specie nella comunità di organismi dei depositi triassici attorno a Cortina giustifica la supposizione di un ambiente tropicale o almeno di acque calde e poco profonde.

**ABSTRACT** — A series of samples, mostly of compound and solitary coral skeletons from Middle-Upper Triassic strata (San Cassiano strata) near Cortina d'Ampezzo (Dolomites, Italy) have been analyzed by X-ray diffractometric and spectrophotometric method.

All the Triassic samples appear entirely composed of aragonite, with a high strontium content (7000-8000 ppm) and absence of magnesium. The matrix is a compact pelmicrite, entirely calcitic, with 2.04% of magnesium.

The amount of strontium is roughly correspondent to the strontium concentration in living corals.

Strontium concentration of 7000-8000 ppm cannot be responsible for aragonite preservation under subaerial conditions, at normal temperature and pressure, for more than 200 million years. The pelmicritic matrix cannot be interpreted as a cause of inhibition of aragonite inversion to calcite.

*Only the highly developed fabric and texture of the skeleton and probable occurrence of organic material can explain the long preservation of both original skeletal tissue and mineralogical and chemical composition.*

*A paleoclimatologic inference on the base of aragonite/strontium ratio correspondent to warm water corals cannot be attempted since cold and/or deep water corals analyzed in the present study appear to have the same strontium content. Only the bahamitic character of the matrix and the luxuriant fossil community of the outcrops near Cortina may justify the supposition of a tropical environment and certainly a warm and shallow water deposit.*

## INTRODUZIONE

La sostanza del presente lavoro è stata presentata al II International Symposium on Coral Reefs tenuto sulla Grande Barriera corallina australiana, ed è ora in pubblicazione presso il Journal of Sedimentary Petrology.

Con questo lavoro, gli autori intendono far conoscere una serie di dati analitici, la maggior parte dei quali riguarda la composizione mineralogica degli scheletri di una fauna a coralli del Trias medio-superiore (strati di San Cassiano) della regione attorno a Cortina (Dolomiti, Italia).

Una di noi aveva in passato riconosciuto la perfetta conservazione della struttura originale degli scheletri, e ne aveva dato notizia fin dal 1971 sia in occasione di una riunione della Società Paleontologica Italiana (E. Montanaro Gallitelli, 1971a) sia, privatamente, a M. J. Chevalier, durante una visita al Museo di Storia Naturale di Parigi.

Tanto questi risultati quanto i primi dati ottenuti da una serie di analisi quantitative e semiquantitative eseguite da due di noi (N. M. e R. P.) sulla composizione mineralogica e chimica di tali coralli, furono presentati in via preliminare da uno di noi (E. Montanaro Gallitelli, 1971b) all'International Paleontological Symposium on Corals, tenuto a Novosibirsk nell'agosto 1971.

Da quella data, altro materiale si è accumulato e altri dati si sono aggiunti a completare e rivedere quelli precedenti.

Il presente lavoro documenta per la prima volta l'esistenza di una fauna triasica a coralli ancora interamente costituita di aragonite. In più, ultimamente veniva riconosciuta la composizione aragonitica, da Dieci G., A. Russo e F. Russo (1974),

anche per un gruppo di spugne, dato anche questo nuovo e di grandissimo interesse.

Da questi riconoscimenti emergono vari problemi. Ci si chiede a) quali furono i fattori che permisero la persistenza dell'aragonite di scheletri che furono esposti all'attacco degli agenti atmosferici, in condizioni normali di temperatura e pressione, se non proprio dalla fine del Trias, certamente e in modo definitivo dall'Oligocene, cioè da almeno 38 milioni di anni, b) quali elementi minori sono rimasti negli scheletri e quale ne è la concentrazione, c) quale è il rapporto nella concentrazione di tali elementi tra forme triassiche e forme attuali, d) se tali elementi trovano una distribuzione preferenziale negli scheletri, come avviene nelle forme attuali, e) quale è la composizione chimica e mineralogica della matrice, nonché il suo abito petrologico, f) se la persistenza dell'aragonite e di possibili elementi minori negli scheletri può essere di qualche aiuto per deduzioni paleoclimatiche, ammesso che in questo campo si sappia qualcosa su forme fredde e temperate.

Infine, ci si chiede se, da un punto di vista paleobiologico, siamo in grado di dimostrare una costanza di composizione mineralogica e di architettura scheletrica selettiva in differenti unità sistematiche nei celerati.

Il presente studio investe dunque problemi che hanno interesse per i sedimentologi, i geochimici e i paleobiologici.

## GLI AFFIORAMENTI

La fauna a coralli è stata raccolta in parte da uno di noi (E. M. G.) ma per la stragran-

de maggioranza dal Sig. R. Zardini durante molti decenni di raccolte sul terreno negli « strati di San Cassiano » (Trias medio-superiore) largamente affioranti nella regione attorno a Cortina. Anche al Signor Lancedelli, pure di Cortina, si deve la raccolta di buon materiale. La ricchezza delle faune fossili dell'orizzonte in parola è ben nota a tutti i Paleontologi da circa un secolo. Non è questa la sede per una rassegna bibliografica sull'argomento. Ci si limita quindi a rimandare il lettore ai lavori pubblicati da Leonardi e altri (in Leonardi, 1968).

La migliore conservazione delle faune si può osservare in due località poste fra loro a non grande distanza, e cioè Alpe di Specie (« Seelandalp ») e Misurina. Il materiale di queste due località ha formato l'oggetto più cospicuo della presente ricerca.

Nella stessa matrice, ai coralli si accompagnano in grandi quantità specialmente spugne (Dieci, Antonacci e Zardini, 1970; Dieci, A. Russo e F. Russo, 1974), echinodermi, molluschi, brachiopodi, foraminiferi.

Non solo i coralli, ma anche molluschi e persino spugne — dato, questo, inaspettato — risultano composti di aragonite (Dieci, Russo A. e F. Russo, 1974). La matrice è una pelmicrite fossilifera compatta, bruna, entro la quale biancheggiano i fossili aragonitici. Appare in blocchi variamente alterati, di dimensioni e peso variabile fino a diverse tonnellate, giacenti sotto alcuni decimetri di un deposito di detrito marnoso. A contatto con gli acidi umici la matrice viene attaccata prima degli scheletri, i quali, con l'andar del tempo, finiscono con l'emergere dai blocchi con la bianchezza e la freschezza di scheletri e gusci attuali. Questo fatto è risaputo dai collezionisti, i quali tengono i più bei blocchi nascosti sotto terra nei loro campi anche per anni, finchè i fossili fioriscono intatti sulla bruna matrice corrosa.

Una di noi sta lavorando da lungo tempo a una revisione sistematica nella fauna a coralli « cassiana ». Una nota preliminare sopra alcuni generi di particolarissimo interesse (« *Protobeterastraea* » pars, *Pinacophyllum*, *Cassianastraea*) e un più approfondito studio

su un tipo aberrante provvisoriamente ascritto, secondo la vecchia letteratura, a *Protobeterastraea leonhardi* (Volz) pars, sono stati presentati in due sinposi internazionali sui coralli, rispettivamente a Novosibirsk e sulla Barriera Corallina Australiana (E. Montanaro Gallitelli, 1971b, 1971c, 1973).

#### LO STUDIO ANALITICO

(N.M. e R.P.)

##### A. Scopo della ricerca.

La perfetta conservazione delle tessiture scheletriche più delicate è mostrata dalla Tav. 1. Si rimanda il lettore a un lavoro strutturale pubblicato da uno di noi (E. Montanaro Gallitelli, 1973) per maggiori informazioni. Uno spettro Polanyi, eseguito da P. Gallitelli sopra una singola fibra dello scheletro di *Protobeterastraea leonhardi* (Volz) pars, ha mostrato che le fibre non sono, come ritenuto da molti, monocristalli, ma aggregati cristallini rombici con gli assi Z paralleli e gli assi *a* e *b* in posizione variabile. Ciò è in pieno accordo con i risultati ottenuti da Wainwright (1964) su forme attuali.

Una tale perfetta conservazione non poteva non suscitare un ulteriore lavoro, di tipo mineralogico, sia per verificare e determinare esistenza e quantità di aragonite ancora conservata negli scheletri, sia per determinare negli stessi una possibile presenza e quantità di stronzio e di magnesio, sia, infine, per determinare la composizione mineralogica e la presenza e quantità di elementi minori (stronzio e magnesio) nella matrice pelmicritica inglobante i fossili.

Per un confronto, di cui si parlerà più avanti, la ricerca mineralogica è stata estesa a coralli aeromatipici attuali di acque profonde e/o fredde. Un rappresentante di tali ecotipi di Scleractinia (*Lophelia*) è stato attentamente studiato da Wainwright (1964) dal punto di vista dell'architettura scheletrica. Ma, per quanto si conosce, non risulta che precedenti ricerche siano state sviluppate sul-

la presenza e sul contenuto in elementi minori, quali stronzio e magnesio.

A prescindere dalle conoscenze sopra la parte sostenuta dal simbiote algale nell'habitat dei coralli attuali, o meglio sul condizionamento di tale simbiosi all'habitat degli scleractinia, noi conosciamo ancora poco sulle differenze mineralogiche, strutturali e chimiche esistenti fra scheletri di scleractinia ermatipici e aermatipici. Il grande problema — se le estese comunità a coralli del Trias possano o meno ritenersi di tipo ermatipico (cf. Wells, 1956, Teichert, 1958) — è tuttora controverso.

#### B. Risultati analitici.

La ricerca analitica è stata eseguita da due di noi (N. M. e R. P.). E' stato eseguito un totale di 55 analisi ai raggi X (metodo diffrattometrico) e di analisi chimiche spettrofotometriche. Di tali analisi, quaranta riguardano campioni di celenterati provenienti dalle località già citate del Trias medio-superiore alpino dell'area di Cortina; cinque, provengono rispettivamente da Costalares e Cianzopé, sempre nella stessa area.

Le altre analisi riguardano 1) tre specie di celenterati attuali — *Madrepora oculata*, *Lophelia pertusa*, *Stylaster* sp. — raccolti in profondità nel fiordo di Trondheim (Norvegia); 2) quattro campioni di *Caryophyllia clavus* raccolta durante la spedizione sedimentologica guidata da van Straaten (1962) nell'alto Adriatico, a profondità di 130 e 207 metri; 3) un esemplare di cariofillide del Dogger della Sicilia (un semplice tentativo di analisi di un corallo giurassico, pure inglobato in una matrice calcarea); 4) un campione di *Strombus* attuale, notoriamente costituito da pura aragonite e scelto come punto di riferimento; e, finalmente, 5) un cam-

pione della matrice calcarea pelmicritica inglobante la fauna in questione.

L'analisi dei campioni fossili presentava ovviamente certe difficoltà all'analisi, rispetto a quelli attuali, per parziali oblitterazioni degli scheletri. I coralliti sono per lo più minutissimi, con diametri spesso inferiori a 300 micron, con cavità calicinali a volte inferiori a 100  $\mu$  di diametro. La cavità calicinale, che ospita tutti i più essenziali e delicatissimi elementi radiali dello scheletro, è normalmente riempita da materiale organico ed ocreo, da sparsi granuli di quarzo e persino da minuti cristalli di calcite depositatisi ad opera di acque percolanti.

Così, riesce spesso praticamente impossibile ottenere materiale scheletrico puro al 100% per le analisi: frammenti di un esemplare mostrano (come appare dalla Tab. 1) un residuo non carbonatico ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{MnO}$ ) presente fino al 10%.

In tali casi vennero eseguite più analisi su più esemplari della stessa specie o su differenti porzioni dello stesso esemplare, come appare a Tab. 1.

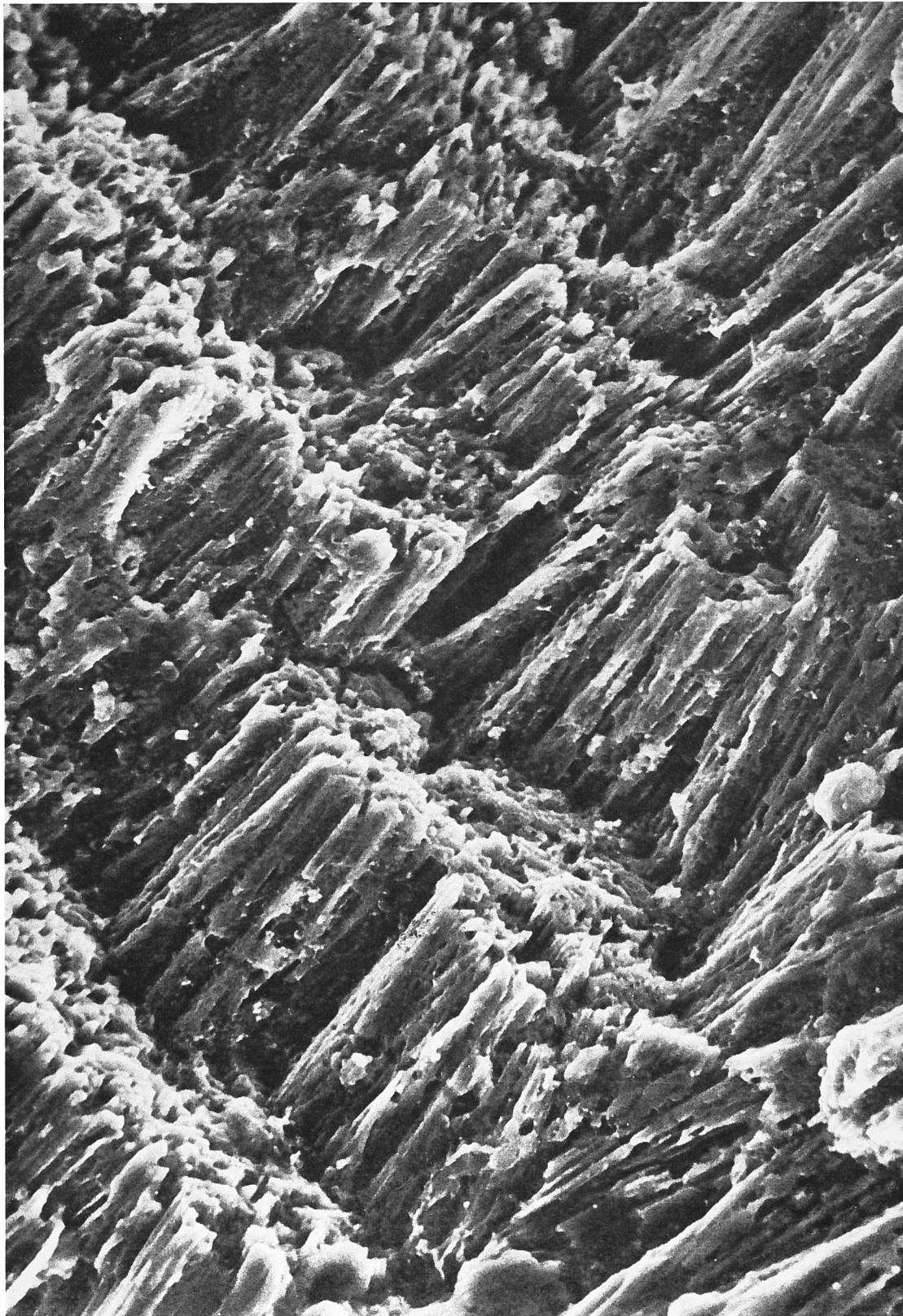
Una ricerca sul contenuto organico è in progetto, ma non è stata ancora eseguita. Si è comunque certi che materia organica è contenuta nei più minuti anfratti scheletrici e negli interstizi fibrolamellari settali e teccali, e probabilmente fra o addirittura entro gli aggregati cristallini ortorombici.

Le analisi quantitative della fase cristallina furono eseguite da due di noi (N. M. e R. P.) usando un G.E. diffrattometro Modello X.R.D.-5. Le determinazioni semiquantitative dell'aragonite e della calcite sono state sviluppate seguendo i metodi e le interpolazioni dei dati sulla curva di Lowenstam (1954).

#### SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA 31

Frattura trasversale della parete di *Protobeterastraea leonhardi* (Volz) (pars), mostrante la conservazione dell'originale architettura degli aggregati cristallini del polimorfo metastabile di  $\text{CaCO}_3$ , aragonite (micrografia elettronica e scansione, 1000 x).

E. MONTANARO GALLITELLI - N. MORANDI - R. PIRANI  
CORALLOFAUNA TRIASSICA ARAGONITICA AD ALTO CONTENUTO IN STRONZIO



10  $\mu$



La determinazione dello stronzio è stata eseguita mediante fotometria di fiamma, usando uno spettrofotometro Beckman mod. DU. La riproducibilità dei dati può essere definita « ottima » secondo Ahrens, cioè con deviazione inferiore al 5%. I campioni vennero trattati almeno due volte, spesso tre volte.

I dati analitici sull'aragonite (escluso il residuo non carbonatico) e la concentrazione dello stronzio sono documentati alla Tab. 1. I nomi dei taxa elencati nella prima colonna seguono la vecchia letteratura, in quanto una discussione sulla loro revisione non poteva trovar posto in questo lavoro. D'altra parte, i nomi dei taxa analizzati non rivestono particolare interesse ai fini del presente studio.

Si è poi creduto opportuno aggiungere nove analisi chimiche (sia su alcuni campioni di coralli, sia sulla matrice calcarea) a quelle diffrattometriche e spettrofotometriche.

La ricerca ha dato risultati inaspettati, che vengono qui riportati brevemente.

1. Tutti gli scleractinia triassici esaminati sono tuttora composti di aragonite. A nostro avviso (N. M. e R. P.), variazioni nel contenuto di aragonite sono imputabili a presenza di materiale organico od ocreano o a cristalli depositatisi all'interno dei calici ad opera di acque percolanti, come ricordato sopra. A riprova di quanto supposto stanno le differenti concentrazioni di aragonite ottenute da frammenti diversi dello stesso esemplare (v. Tab. 1).

2. Un contenuto costantemente più basso in aragonite, ovunque siano presi i campioni, è osservabile su tre campioni di *Cassianastraea reussi*. E' un fatto curioso, che viene ad avvalorare certi dubbi già espressi in passato da una di noi circa l'appartenenza di *Cassianastraea* agli Scleractinia, in base a un esame micro- e ultramicrostrutturale (E. Montanaro Gallitelli, 1971b).

3. Scleractinia viventi oggi in acque fredde e/o profonde sia dell'alto Adriatico (*Caryophyllia clavus*) sia di alte latitudini del Nord Atlantico (*Lophelia pertusa*, *Madrepora oculata*) sono pure totalmente aragonitici.

4. Sia i coralli triassici, sia quelli viventi esaminati, hanno un alto contenuto in stronzio. La media è attorno alle 7000-8000 ppm. Otto campioni hanno più di 8000 ppm di stronzio. Gli esemplari norvegesi (*Lophelia pertusa*) hanno oltre 8018 ppm di stronzio. Nelle cariofillie adriatiche esso raggiunge 9356 ppm (cf. Friedman, 1968). Sostanzialmente, dunque, la differenza fra forme triassiche e i coralli attuali esaminati è irrilevante per ciò che riguarda la concentrazione dello stronzio.

5. La matrice compatta, pelmicritica dei coralli triassici è calcitica, con un bassissimo residuo inorganico insolubile (1.5%), un contenuto relativamente basso in magnesio (2.04%) e un contenuto relativamente basso in stronzio. Non è stata ancora rinvenuta aragonite, che è invece chiaramente riconoscibile e documentabile nei fossili inglobati.

6. Il più basso tenore in stronzio — 620 ppm — si riscontra nello scheletro, completamente calcitizzato, di un cariofillide del Dogger della Sicilia.

7. Interessante il risultato dell'analisi di due campioni di *Strombus* sp. attuale, scelto come *standard* per la determinazione dell'aragonite. A una conferma della totale composizione aragonitica, si accompagna un assai basso tenore in stronzio — 1500 ppm —, nemmeno paragonabile con l'alto contenuto riscontrato nei coralli, sia del Trias sia attuali.

8. Il magnesio è del tutto assente tanto nei coralli triassici quanto in quelli attuali.

Non sono stati ancora ricercati altri elementi minori. E' in corso la ricerca di possibile contenuto in uranio negli scheletri, in collaborazione con il dr. Bigazzi dell'Istituto di Geologia Nucleare di Pisa. Dobbiamo a questo proposito tener presente che Haglund, Friedman e Miller (1969, p. 1295) affermano che, « since corals contain the greatest amount of uranium and are composed of aragonite, their dissolution produces the most significant change in the total sample uranium content ».

Ne viene che è del più grande interesse verificare una possibile presenza e concentrazione dell'uranio negli scheletri tuttora aragonitici dei coralli del Trias dei quali si sta trattando. Anche se « ancient material is enriched in uranium by secondary processes following deposition » (Broecker in Lahoud, Miller e Friedman, 1966, p. 546), il fatto che questo elemento, oltre ad essere in concentrazioni altissime, ha negli scheletri attuali di coralli una distribuzione preferenziale (con concentrazione ai margini interni dello scheletro, cioè nelle parti più giovani e più vicine al tessuto produttore del velo mucopolisaccaride scheletogenico) potrebbe permettere un felice esame comparativo in questi coralli del Trias, che già rappresentano un caso straordinario per la loro conservazione dell'aragonite e l'alto contenuto in stronzio.

#### DISCUSSIONE (E.M.G.)

Una discussione dei risultati di questa ricerca coinvolge la conoscenza di disparate branche della più moderna letteratura sugli Scleractinia e sulla sedimentazione biogenica dei carbonati, nonché sulla loro diagenesi, cioè a) presenza di aragonite nei fossili, b) problemi e risultati sperimentali di ricerche riguardanti inversione di aragonite in calcite, c) cause che possono inibire o catalizzare la trasformazione di aragonite in calcite, d) documentazione circa possibile variazione climatica come causa della secrezione di aragonite e del rapporto aragonite/calcite, e conseguenti deduzioni paleoclimatologiche, e) possibile parte fisiologica giocata dagli organismi nella scelta del tipo cristallino e della tessitura scheletrica, e possibile importanza del materiale organico a spiegare la persistenza di faune interamente aragonitiche per oltre 200 e più milioni di anni.

Dato il carattere di questo lavoro, si rimanda il lettore alla migliore bibliografia sull'argomento, che compare alla fine della più esauriente trattazione critica che sia stata pubblicata negli ultimi anni, (Bathurst, 1971)

sopra vari aspetti del progresso nella sedimentologia dei carbonati (biogenici in particolare) e della loro diagenesi.

Qui noi considereremo soltanto alcuni dati più strettamente legati al nostro problema. Di conseguenza le citazioni della letteratura sono certamente incomplete e sporadiche.

#### A. Aragonite.

I polimorfi cristallini del carbonato di calcio anidro sono calcite, aragonite e vaterite [fra le forme idrate, il carbonato monoidrato di calcio è segnalato in organismi viventi, quali ad esempio gli statoconi di certi selaci (*Stegostoma tigrinum*), come ricordano Hall e Kennedy, 1964]. Durante i processi diagenetici (siamo perfettamente d'accordo con Ingerson 1962 circa l'uso del termine « diagenesi »: esso è usato per indicare « such things as cementation, recrystallization and consolidation by some writers, while to others these processes are postdiagenetic. If we are talking about the same thing, then many misunderstandings, misinterpretations and overlaps will be avoided »), possono aver luogo modificazioni mineralogiche e strutturali anche in un tempo assai breve: addirittura, il fenomeno può avere inizio durante la scheletogenesi stessa. Lowenstam (1954) osservò che esemplari di serpulidi di Palau ebbero l'aragonite dei loro gusci per metà trasformata in calcite nel corso di un anno.

Di conseguenza, noi ci chiediamo *perchè* tale processo di trasformazione mineralogica e strutturale fu inibita per duecento milioni di anni agli scheletri di Scleractinia, a tante spugne e a tanti molluschi dell'area di Cortina.

La conservazione di aragonite in sporadici gusci e scheletri più vecchi del Terziario è ben nota da lungo tempo. A prescindere dalla notissima conservazione di molluschi e microfossili negli asfalti carboniferi della formazione Buckhorn in Oklahoma, anche nell'Ordoviciano fu trovato un Nautiloide largamente ricristallizzato ma parzialmente conser-



Specie	campione	orizzonte	località	residuo non carbonatico R	aragonite % ad esclusione di R	ppm Sr	ppm Sr in CaCO <sub>3</sub> ad esclusione di R	ppm Sr nella aragonite
Scleractinia del Trias sup.		Carnico strati di S. Cassiano	Cortina, N. Italy					
<i>nophyllia granulosa</i> (Münster)	a)	»	Alpe di Specie	10,78	86,54	6490	7274	7460
» »	b)	»	»	3,81	42,32	4148	4312	8272
<i>nophyllia radiceiformis</i> (Klipstein)		»	»	6,92	91,22	6406	6882	7022
<i>ispedophyllia alpina</i> Loretz		»	»	10,22	84,39	6658	7416	7802
<i>ispedophyllia cristata</i> Volz		»	»	7,37	92,23	7373	7960	7960
<i>ispedophyllia cristata</i> Volz		»	Misurina	5,89	94,11	7247	7701	7701
<i>ispedophyllia cristata</i> Volz	a)	»	Alpe di Specie	10,65	82,20	6338	7093	7605
» »	b)	»	»	2,46	70,23	5562	5702	7452
<i>ispedophyllia</i> sp.		»	»	3,04	94,05	7812	8057	8269
<i>sastraea</i> » <i>bronni</i> Klipstein		»	Misurina	12,75	55,84	3738	4284	6018
<i>sastraea</i> » <i>haueri</i> Laube	a)	»	Costalares	26,66	47,67	4054	5526	7855
» »	b)	»	»	3,29	67,70	5510	5697	7624
<i>sastraea</i> » <i>plana foliosa</i> Frech		»	Alpe di Specie	6,33	—	5392	5756	—
<i>sastraea</i> »? sp.		»	»	—	—	7082	—	—
<i>sastraea</i> »? sp.		»	»	7,81	87,58	7108	7710	8052
<i>ilocoenia decipiens</i> (Laube)		»	»	5,47	71,84	5532	5852	7321
<i>atomaeandra</i> » sp.	a)	»	Cianzopé	10,62	50,95	3875	4335	6700
» »	b)	»	»	4,80	57,12	4327	4545	6775
» »	c)	»	»	1,50	64,02	4729	4801	6938
<i>rgarosmilia confluens</i> Münster		»	Alpe di Specie	6,68	78,39	6013	6443	7441
<i>rgarosmilia confluens</i> Münster		»	»	7,16	81,70	6157	6632	7373
<i>rgarosmilia hintzei</i>	a)	»	»	13,56	73,47	5408	6256	7148
» »	b)	»	»	3,23	76,45	6037	6238	7577
<i>rgarosmilia zieteni</i> Klipstein		»	»	5,48	61,44	5412	5726	8163
<i>rgarosmilia</i> cf. <i>zieteni</i> Klipstein		»	»	7,71	92,29	6987	7570	7570
<i>rgarosmilia</i> sp.		»	»	6,03	79,87	6237	6637	7596
<i>riophyllia</i> sp.		»	»	5,58	78,37	5151	5455	6326
<i>riophyllia</i> sp.	a)	»	»	n.d.	—	4010	—	—
» »	b)	»	»	7,29	80,67	5970	6439	8371
<i>racophyllum gracile</i> Münster		»	»	5,43	89,84	7079	7485	7816
<i>racophyllum gracile</i> Münster		»	»	n.d.	—	7509	—	—
<i>otobeterastraea fritschi</i> (Volz)		»	»	4,43	80,28	6814	7130	8260
<i>otobeterastraea leonhardi</i> (Volz)		»	»	6,90	88,44	6626	7117	7428
<i>otobeterastraea leonhardi</i> (Volz)		»	»	4,38	77,45	5520	5772	6844
<i>amnasteria frechi</i> (Volz)	a)	»	»	1,84	53,99	4800	4890	7909
» »	b)	»	»	8,29	86,21	6654	7718	8134
» »	c)	»	»	2,68	66,18	5686	5842	8026
<i>amnasteria frechi</i> (Volz)	a)	»	»	2,82	68,03	5255	5407	7724
» »	b)	»	»	3,48	54,05	4644	4811	7648
<i>amnasteria</i> cf. <i>loretzi</i> (Volz)		»	»	2,69	97,31	7126	7323	7323
<i>ecosmilia sublaevis</i> Münster		»	»	5,03	93,07	7140	7518	7641
Celenterato incertae sedis Trias sup.								
<i>ssianastraea reussi</i> Laube	a)	»	»	4,37	46,86	3634	3800	6506
» »	b)	»	»	5,17	43,62	3552	3745	6732
» »	c)	»	»	7,86	64,50	4060	4406	5780



vato in aragonite (Granjean, Gregoire e Lutts in Hall e Kennedy, 1967). Tuttavia, tutti i ritrovamenti, allo stato presente delle nostre conoscenze, sono frammentari ed eccezionali.

Una conservazione di aragonite in fossili come fatto normale è accettata solo per strati più giovani del Cretaceo. Secondo Flügel e Wedepohl (1967), ritrovamenti di aragonite in strati più vecchi rappresentano una rarità. E secondo Bausch (1968) « aragonite is also found in Mesozoic, even Paleozoic limestones, but these are special causes of fossil shells enveloped by bituminous liquids ».

Un lavoro importante, benchè limitato alla sola ricerca qualitativa dell'aragonite, è quello eseguito da Hall e Kennedy (1967). Essi danno una lista di 438 determinazioni di aragonite, ottenute col metodo delle polveri in organismi viventi e fossili, di età dal Paleozoico in poi. Secondo gli Autori, nel Terziario la conversione di aragonite in calcite « is the exception rather than the rule »; nel Giurassico, « replacement by calcite becomes widespread ». Finalmente, nel Trias conchiglie e scheletri sono per lo più calcitici e per lo più fossilizzati in una matrice

calcarea, che gli Autori suppongono non favorevole alla preservazione dell'aragonite. Nessuno scheletro o guscio paleozoico è preso in esame dagli autori, i quali tuttavia non mancano di ricordare i dati che abbiamo citato sopra.

Così, la presente documentazione è la prima schiacciante prova, che può esistere una larga comunità di fossili — appartenenti ad almeno tre diversi phyla di invertebrati — di depositi del primo Mesozoico, tuttora conservati in massa nelle loro fibre cristalline ortorombiche originali di aragonite.

Ma come potè l'aragonite persistere in quell'area per così lungo tempo geologico, in ambiente subaereo e a normali condizioni di temperatura e di ambiente, cioè proprio nelle condizioni che sono ritenute quelle ideali alle quali la trasformazione aragonite-calcite si verifica (Ginsburg, 1957)?

La nostra documentazione potrà certamente servire per ulteriori ricerche. Brown, Fyfe e Turner (1962), lavorando su aragonite ritrovata in scisti a glaucofane della California, dimostrarono che, in presenza di acqua, « aragonite could survive near the surface for 100.000 years at 50°C, and only

Tabella 2

Specie	R	CaO	MgO	SrO	CO <sub>2</sub> (1)	r =		
						Sr · 10 <sup>3</sup> Ca	X ray % Ar	X ray % Calc.
« Omphalophyllia » radiformis	1,30	54,01	—	1,07	42,84	2,34	100	0
« Craspedophyllia » cristata	5,89	50,97	—	0,86	39,92	1,99	100	0
« Craspedophyllia » sp.	3,04	53,16	—	0,92	42,54	2,05	97	3
« Omphalophyllia » radiformis (altro es.)	6,92	49,92	—	0,76	39,49	1,80	98	2
Pinacophyllum gracile	5,43	52,68	—	0,84	41,69	1,88	95	5
Protoheterastraea fritschi	4,43	52,18	—	0,81	41,28	1,83	84	16
« Thamnastraea » sp.	2,59	53,87	—	0,84	42,62	1,85	100	0
Thecosmilia septanectens	5,03	52,93	—	0,84	41,45	1,89	98	2
gen. sp. ind.	7,81	51,18	—	0,84	40,51	1,95	100	0
Matrice calcarea	4,14	51,05	2,04	0,14	42,43			100

R = SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(1) ottenute stechiometricamente

a few million years at 10°C... This conclusion agrees with the observed general destruction of aragonite during protracted diagenesis of sediments». Il documento da noi portato è dunque in contrasto con i dati sperimentali sopra menzionati.

#### B. Stronzio.

La parte sostenuta dallo stronzio nella preservazione della aragonite o nella sua trasformazione in calcite fu discussa da molti autori (ad esempio, Kulp, Turekian e Boyd, 1952) ed è ancora controversa. Siegel (1960) trovò una relazione quantitativa tra contenuto in stronzio e rapporto aragonite/calcite in coralli pleistocenici di scogliera. Egli suggerì che lo stronzio possa inibire la trasformazione della aragonite in calcite in condizioni naturali. Ciò significa che solo una riduzione dello stronzio può permettere la conversione cristallografica dalla forma ortorombica a quella stabile, romboedrica, di  $\text{CaCO}_3$ , la calcite. La figura 2 del lavoro citato da Siegel (p. 301) mostra una variazione lineare di ambedue i valori di aragonite e di stronzio, e corrisponde esattamente al rapporto stronzio/aragonite riscontrato nei nostri campioni triassici.

Hall e Kennedy (1967), nel loro ottimo lavoro sull'aragonite nei fossili, non poterono corredare i dati con analisi diffrattometriche, per scarsità di materiale disponibile. Nei 438 tipi di conchiglie e scheletri elencati in una lista che va dal Paleozoico all'epoca attuale, non fu cercato (per ragioni di forza maggiore) nè stronzio nè magnesio. Un contributo in questo senso sarebbe stato di enorme interesse, se non altro dal punto di vista di una documentazione statistica.

Flügel e Wedepohl (1967) sono d'accordo con la supposizione di Siegel, e attribuiscono la progressiva riduzione di aragonite nel tempo geologico a una progressiva riduzione dello stronzio.

Al contrario, Schroeder (1969) stabilisce che « strontium loss is not the cause, but the effect of the inversion ».

Molte ricerche sperimentali sono state condotte negli ultimi anni, anche da un pun-

to di vista termodinamico, particolarmente da Odum (1950), Fyfe e Bischoff (1964), Bischoff e Fyfe (1968), Bischoff (1968), Green (1967), Kunzler e Goodell (1970), Schroeder (1969), Kinsman e Holland (1969), Friedman e altri (1968-1973), ecc.

Fyfe e Bischoff (1965) considerano il problema della stabilizzazione di un polimorfo di  $\text{CaCO}_3$  come risultato di attività di uno ione estraneo. L'aragonite è stabilizzata dallo stronzio. Tuttavia la stabilizzazione può avvenire soltanto se la quantità di stronzio « exceeds a critical value of 15 mole% », quantità che, in effetti, è « far in excess of the maximum known content, which is only 3,87 mole% » (Deer e altri, in Bathurst, 1971).

Ciò è confermato da Green (1967) il quale afferma che la persistenza o prevalenza della forma ortorombica del carbonato di calcio, aragonite, « cannot be attributed to thermodynamic crystallization by trace strontium ».

Nella nostra ricerca abbiamo visto che l'aragonite ha un'alta concentrazione di stronzio tanto nei coralli triassici quanto in quelli attuali. Nelle forme triassiche la media è di 7000-8000 ppm. Otto campioni contengono oltre 8000 ppm. La concentrazione più alta è quella di 8371 ppm. Nei coralli attuali di acque fredde e profonde la concentrazione dello stronzio non differisce molto da quella delle forme triassiche, anche se in due campioni di *Caryophyllia clavus* lo stronzio supera 9000 ppm. Ovviamente, in ogni caso si è ben lontani dal valore di 15 mole%. Di conseguenza, se noi ci atteniamo ai dati sperimentali ricavati dalla termodinamica, dobbiamo concludere che una media di 7000-8000 parti per milione di stronzio non può esser accettata come responsabile della conservazione dell'aragonite nella fauna a coralli triassica.

#### C. Magnesio.

Il magnesio è considerato un potente inibitore della cristallizzazione della calcite, « overshadowing other catalytic effects, and most probably accounts for aragonite persi-

stance in sea water ». Secondo Chave (1954), Fyfe e Bischoff (1965) e Bischoff (1968, p. 89), Friedman e altri (1965, 1966, 1969), « predominance of aragonite is correlated with high magnesium concentration ». Di recente Amiel, Friedman and Miller (1973) hanno sviluppato una ricerca sulla distribuzione di Sr, Mg, Na e K in coralli attuali aragonitici. La maggior concentrazione di stronzio è nel reticolo aragonitico, e il 75% del magnesio è pure collocato nel reticolo aragonitico. La trasformazione da aragonite a calcite ha luogo dopo cinque mesi nell'esperimento di sostituzione, e solo dopo la sostituzione del magnesio da parte del calcio.

La nostra ricerca mostra che nei coralli triassici esaminati il magnesio è assente. Secondo Friedman (1968, p. 912), l'aragonite dei coralli attuali è un'aragonite altamente magnesiacca. La nostra matrice triassica — una calcite pelmicritica — contiene il 2.04% di magnesio. Allo stato presente della nostra conoscenza di scheletri aragonitici triassici, noi non possiamo dunque considerare il magnesio come responsabile della conservazione dell'aragonite.

#### D. Architettura cristallina dello scheletro.

Kunzler e Goodell (1970) osservarono — e questo ci sembra di capitale importanza — che « chemical impurities appear to have less effect on the transformation than the physical conformation of the individual aragonite crystallites ». Si confronti anche Mayer e Weineck in Correns, 1939.

Ma è interessante che a questo fatto accennano anche gli stessi Fyfe e Bischoff (1965) alla fine del loro studio sperimentale termodinamico, allorchè osservano (p. 12) che « fossil material frequently has a highly developed fabric, and in the light of dry studies this may have considerable influence ». L'ambiente secco considerato per la persistenza dell'architettura cristallina aragonitica altamente sviluppata è confermato da Kunzler e Goodell: « It may well be that aragonites which neither come into contact with aqueous solutions nor are subjected to

elevated temperatures will not transform to calcite over long spans of geologic time » (p. 389).

Questa ricerca mostra invece che i fossili triassici esaminati mantengono la loro composizione aragonitica, in ambiente umido, per un tempo geologico assai lungo, a partire dalla fine del Trias. Il deposito fu definitivamente esposto agli agenti atmosferici almeno dalla fine dell'Oligocene. Ginsburg (1957), Friedman (1964), Gavish e Friedman (1969) e Pingitore (1970) concordano nel ritenere che la trasformazione di aragonite in calcite ha luogo notoriamente in condizioni subaeree ed è accompagnata da perdita di stronzio.

#### E. Roccia incassante.

Hall e Kennedy (1967) affermano che esiste un rapporto fra « litologia incassante » e conservazione di aragonite. Nella lunga lista descrittiva dei fossili esaminati, gli autori mostrano che il più comune luogo di conservazione dell'aragonite è un deposito argilloso. Ciononostante, vediamo che proprio nella lista di Hall e Kennedy sono elencati calcari compatti e micriti come matrici di fossili aragonitici in depositi triassici e giurassici (p. 400, 401).

Dieci anni prima, Müller (1957) aveva espresso la stessa opinione, circa la matrice marnosa dei fossili aragonitici di Zlambach, e, pochi anni più tardi, Fornaseri e Grandi (1963), poi Walberg (1965) e Bausch (1968) trovarono che esiste una correlazione fra aumento di stronzio e aumento di residuo insolubile in rocce calcaree.

Tenendo presente che impoverimento di stronzio si ritiene sia accompagnato da trasformazione di aragonite in calcite e che lo stronzio a sua volta, secondo altri, accompagni tale trasformazione, secondo Siegel (1960), Harris e Matthews (1968), Gavish e Friedman (1969), in ambedue i casi lo stronzio può essere interpretato come un indicatore di tali trasformazioni. Bausch (1968) studiò anche calcari giurassici, e trovò che l'ultimo stronzio è assorbito dalla frazione

non carbonatica del calcare. Tale arricchimento di Sr fu dimostrato da Chave (1960) e confermato da Flügel e Wedepohl (1967).

Non si può tuttavia dimenticare che Knoblauch (1963), dopo una ricerca sopra un'alternanza di depositi calcarei e marnosi, arrivò alla conclusione che non esiste relazione alcuna fra la maggiore o minore concentrazione di stronzio e la presenza di depositi argillosi.

Per quanto concerne la porosità sia dei calcari sia di marne e argille, von Engelhardt (1960) dimostrò che, a notevole pressione, il volume dei pori dell'argilla è del 10-20%, mentre quello del calcare è del 2%.

La nostra documentazione sembra dimostrare che una matrice calcarea compatta può rappresentare (almeno così è nel caso particolare) un optimum per la conservazione di aragonite e stronzio. Una accurata ricerca sedimentologica su questi particolari affioramenti triassici alpini non è ancora stata completata, e urgono ulteriori studi mineralogici e geochimici. Qui, possono esser dati per ora solo alcuni elementi essenziali.

Gli affioramenti qui discussi sono stati esposti alle azioni atmosferiche almeno dell'Oligocene, senza contare alcune precedenti fasi di emersione, una delle quali certamente alla fine del Trias.

Abbiamo visto che la matrice è una pelmicrite compatta, bruna, interamente calcitica, con un basso contenuto in magnesio (2.04%) e un basso contenuto in stronzio. Quando gli acidi umici o gli agenti atmosferici attaccano i blocchi compatti, la matrice calcitica risulta più solubile degli scheletri e gusci aragonitici, che si liberano dalla matrice, dopodichè, ovviamente, possono venir a loro volta meccanicamente distrutti. Noi non possiamo dare una spiegazione a questo fatto « illogico »: noi dobbiamo soltanto tener presenti possibili sconosciute proprietà della nucleazione biogenica dei cristalli e dell'architettura altamente sviluppata degli scheletri e dei gusci aragonitici.

Una osservazione simile (o almeno ravvicinabile alla nostra) era stata fatta da Bathurst (1971, p. 353) su alcuni scheletri

e conchiglie pleistocenici: « l'aragonite che sostituiva la calcilutite era alterata in calcite prima che fosse alterata l'aragonite degli scheletri: per motivi sconosciuti l'aragonite degli scheletri era più stabile in questa situazione ». Ciò sembra in contrasto con le affermazioni di Chave e altri (1964) e Land (1966), che la solubilità di carbonati biogenici è generalmente più alta della solubilità della pura calcite (da Wollast, 1972, p. 264). Questa asserzione è confermata, come già detto, da Kunzler e Goodell (1970, p. 368).

#### F. Funzione inibitrice della sostanza organica.

Considerando la generale cristallizzazione di fossili inglobati in una matrice calcarea, noi dobbiamo cercare un'altra spiegazione per renderci conto della straordinaria conservazione dei coralli del deposito « cassiano » attorno a Cortina. E questa spiegazione, almeno per ora, può essere cercata, oltre che nell'alto grado della architettura cristallina, di cui si è già parlato, in un generale rivestimento e nella impregnazione degli scheletri da parte di materiale organico.

Alla fine della loro ricerca sul problema calcite-aragonite, Fyfe e Bischoff (1964) notano (p. 12) che essi esaminarono anche alcune conchiglie aragonitiche del Cretaceo e del Pennsylvaniano. Tali materiali « react factors of 10-100 times slower in pure water at 200°C than metamorphic or precipitated aragonite. The fossil material contains abundant organic matter . . . Fossil material frequently has a highly developed fabric . . . In essence, each case is unique and among the factors we must consider are: grain size, grain habit, rock fabric, water chemistry, temperature deformation, organic protection ». E' proprio l'« impervious organic material » invocato da Ingerson (1962, p. 829, e ricordato anche da Chave e altri (1962, p. 381).

Per quanto riguarda il deposito aragonitico triassico, la presenza di materia organica a investire internamente ed esternamente gli scheletri è certa, ed è la sola spiegazione che possiamo dare alla straordinaria conservazione di aragonite-stronzio. In più, gli sche-

lettri, non certo ricristallizzati, presentano una architettura cristallina altamente sviluppata (« highly developed fabric » di Fyfe e Bischoff).

L'influenza sostenuta da parti residue della matrice organica originaria è discussa anche da Hall e Kennedy (1967). Ricordando che i più antichi fossili aragonitici mostrano di essere stati protetti da materiale organico, essi concludono che la conservazione di aragonite può essere dovuta a un velo di matrice proteica, e conclude: « whether or not the process of skeletal mineralization is as described, independent geologic evidence shows the presence of organic matrix as the most probable control of the preservation of aragonite ».

Il termine « effetto fisiologico » a spiegare differenze fra materiali inorganici e biogenici e loro differenti reazioni è definito da Schroeder (1969, p. 1070) « a somewhat vague all-inclusive concept, which is used when no other explanation is found ». Eppure, egli conviene che noi non possiamo dimenticare l'importanza della attività organica e i suoi effetti, quando non abbiamo alcuna informazione disponibile sopra fattori fisici e chimici.

Nel lavoro microstrutturale sopra un rappresentante della fauna a coralli in questione, una di noi (E. M. G.) aveva messo in evidenza tracce del deposito organico originario, ad esempio deposito interstiziale — visibile al microscopio elettronico a scansione a 4000-8000 x — fra singole fibrolamelle, che non sono altro che stadi centripeti di accrescimento scheletrico mediante nucleazione aragonitica ad opera di secrezione da parte dello strato mucopolisaccaride secreto dall'epitelio del polipo.

Come notarono Fyfe e Bischoff, non possiamo dimenticare che fra gli « effetti fisiologici » l'architettura cristallina, aggiunta al contenuto organico, è forse il più valido elemento da considerare, per la preservazione dell'aragonite. Un importantissimo contributo sperimentale è dato da Kunzler e Goodell (1970). Esperimenti di laboratorio mostrano che il meccanismo di trasformazione arago-

nite-calcite nei coralli avviene molto lento dopo un periodo di rapida reazione, ed è del tutto anomalo rispetto all'aragonite biogenica dei molluschi, che, secondo gli Autori, avrebbero un assetto ordinato dei cristalliti dei gusci. Sarebbe estremamente interessante verificare questa asserzione attraverso ulteriori contributi, utilizzando campioni della estremamente variabile fauna di Cortina.

#### G. Deduzioni paleoclimatologiche.

« Last but not least », si tentò di abordar nella nostra ricerca anche il problema di un possibile significato paleoclimatico della ricca fauna aragonitica in esame.

L'aragonite, si ritiene che venga secreta preferibilmente ad alta temperatura; depositi di coralli composti fossili sono comunemente interpretati come indicatori di ambienti tropicali o subtropicali.

Molti autori, come Correns (1939), Cloud (1957), Lowenstam (1954) e altri, ma soprattutto Teichert (1958), notarono la presenza di estensioni di banchi corallini attuali anche a latitudini Nord molto alte. Teichert in particolare porta l'esempio di quattro specie di coralli composti e 2 specie di solitari fra 27 specie di celenterati, estesi in una fioritura lussureggiante da circa quattromila anni per più di 1400 chilometri lungo le coste della Svezia occidentale e della Norvegia, fino al 71° Lat. N, a 4°C, e persino all'entrata di alcuni fiordi.

Tali banchi erano presenti nei fiordi di Oslo e di Trondheim fino dal Pleistocene.

Teichert cerca di immaginare quali seri problemi interpretativi paleoclimatici potrebbero suscitare tali banchi e « patches » in un lontano futuro geologico, qualora ci si attenesse alla comune interpretazione di faune a coralli composti, e conclude, in accordo con Vaughan e Wells (1943) che « Triassic reef corals probably were not so closely adjusted to a special type of environment as later reef corals ».

Senonchè noi abbiamo ben pochi dati, attualmente, sulla composizione chimica e mineralogica degli scheletri di celenterati di

tali mari freddi e/o profondi. Wainwright (1964) lavorò su *Lophelia pertusa* delle coste occidentali svedesi; ma non ricercò gli elementi minori. Una prova analitica in questo senso ci è sembrato (E. M. G.) che valesse la pena di essere affrontata, soprattutto tenendo presente la tendenza a « decrease in aragonite secretion with lowering of temperature », dimostrata da Lowenstam (1954) per conchiglie di molluschi.

Lowenstam dimostrò che esiste un impoverimento nella secrezione di aragonite con l'abbassamento della temperatura: i suoi esempi sono per lo più molluschi — specialmente *Mytilus* e *Littorina* — con conchiglie a strati alterni, aragonitici e calcitici. Circa gli Scleractinia, che invece sono monomineralici, Lowenstam accetta « a priori » che essi sono totalmente aragonitici in qualunque ambiente (è la sua categoria I, cf. p. 285), ma mette in rilievo la diminuzione quantitativa del numero di specie dai Tropici alle alte latitudini. Considerata la scarsità di informazioni su questo tema e la mancanza di dati sopra concentrazioni di stronzio e magnesio in tali coralli di acque fredde e/o profonde, noi abbiamo voluto aggiungere, alla serie di indagini analitiche, anche quelle su tre specie di celenterati del Nord Atlantico e su alcuni esemplari di *Caryophyllia clavus* dell'Adriatico. Il risultato è che tutti gli Scleractinia, dovunque vivano, sono totalmente aragonitici, ad alto contenuto in stronzio. Al contrario, un campione di *Stylaster* — un idrozoa — è, come altrove, totalmente calcitico, con un contenuto di 2415 ppm di stronzio. Di conseguenza, se noi volessimo trarre una deduzione paleoclimatologica basata semplicemente sul carattere mineralogico (aragonite) degli scheletri dei coralli, dei molluschi e persino di molte spugne dei depositi considerati del Trias alpino, noi dovremmo accettare la conclusione di Vaughan e Wells (1943), Teichert (1954) e Rudwick e Walton (1957), che, considerati sotto questo punto di vista, i coralli del Trias medio-superiore alpino non possono essere interpretati come coralli di scogliere (« reef corals »).

Senonchè, il problema ci sembra debba essere riguardato anche sotto un'altra faccia, e cioè la grande quantità di specie di coralli composti, le grandi dimensioni di molte colonie, le lussureggianti fioriture di comunità fossilifere politipiche proprie di acque basse e calde, e, congiunta a questo, la sedimentologia della matrice, che appare come il risultato di un tipico deposito bahamitico.

## CONCLUSIONE

Per la prima volta una larga associazione di fossili del Trias medio-superiore alpino — e non esempi sporadici, come riconosciuti in passato —, consistente in celenterati (E. M. G.), spugne (Dieci, Russo e Russo, 1974) e molluschi, provenienti da alcuni depositi degli « strati di San Cassiano », sono stati riconosciuti come totalmente aragonitici.

1. Cinquantacinque analisi diffrattometriche e spettrofotometriche di celenterati mostrano che i coralli triassici — che rimasero in condizioni subaeree per lungo tempo geologico, e senza interruzione indubbiamente negli ultimi 38 milioni di anni, cioè dall'Oligocene — sono tuttora conservati in aggregati cristallini ortorombici di aragonite, con alto contenuto in stronzio — supergiù corrispondente a quello degli Scleractinia attuali — e assenza di magnesio.

2. La matrice calcarea, compatta, bruna, corrisponde a un deposito bahamitico. E' una pelmicrite calcitica, fossilifera, a basso contenuto di stronzio e con un contenuto del 2.04% di magnesio. All'azione degli acidi umici la matrice calcitica si dissolve prima dei fossili, i quali si liberano a mano a mano che la matrice viene attaccata. Questo fatto « illogico » non trova una risposta soddisfacente nè in termini di sperimentazione termodinamica nè nei dati generali a disposizione sul tempo geologico richiesto per la trasformazione dell'aragonite in ambiente umido. Nemmeno la composizione litologica della matrice e la quantità di stronzio teori-



camente necessari per inibire l'inversione dell'aragonite in calcite trovano risposta soddisfacente nei nostri dati. Fra le numerose ipotesi affioranti dalla enorme letteratura recente sopra sedimenti carbonatici inorganici e biogenici, e dal problema della catalisi e della inibizione della trasformazione aragonite-calcite, la sola ragionevole causa della persistenza dell'aragonite sembra al momento da doversi attribuire al contenuto organico degli scheletri — una specie, insomma, di implicazione e protezione « proibitiva » data dalla materia organica — e/o l'architettura cristallina elevatissima del tessuto scheletrico biogenico, piuttosto che allo stronzio o alla matrice calcarea.

3. Scleractinia attuali di acque profonde e/o fredde sono pure stati analizzati. Essi sono pure aragonitici, ed hanno pure alto contenuto in stronzio. La composizione e la struttura del tessuto scheletrico sono dunque il risultato di una complessa « scelta » biogenica, e devono riflettere, come qualunque altro tessuto dell'organismo, una caratteristica sistematico-evolutiva.

4. Una deduzione paleoclimatologica non può essere tracciata dai dati biogeochimici e strutturali ottenuti dalla presente ricerca. Tuttavia, il carattere bahamitico della matrice calcitica e la sorprendente varietà di specie e individui di coralli e di altri fossili (tabulati, spugne, echinodermi, molluschi, ecc.) giacenti nell'area attorno a Cortina ci permettono sicuramente di scorgere un ambiente decisamente di acque basse e calde, ove banchi o « patches » corallini di tipo tropicale, se non proprio reefs, poterono largamente estendersi e fiorire in modo lussureggiante.

#### RINGRAZIAMENTI

Siamo profondamente grati al prof. Gerald M. Friedman, dell'Università di Troy, N.Y., che ha voluto che il testo inglese del presente lavoro fosse pubblicato nel *Journal of Sedimentary Petrology* (ora in stampa). Ci è pure gradito ringraziare di gran cuore

il prof. L. Stormer, dell'Università di Oslo, in Norvegia, per averci procurato alcuni esemplari di celenterati attuali del fiordo di Trondheim, e il prof. P. Gallitelli, dell'Università di Bologna, per le utili discussioni e i suggerimenti relativi alla parte mineralogica del lavoro.

La ricerca è stata compiuta grazie soprattutto al contributo finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche (contr. n. 71. 00324 e n. 72. 00074).

#### OPERE CITATE

- AMIEL, J.; FRIEDMAN, G. M. e MILLER, D. S., 1973, Distribution and nature of incorporation of trace-elements in modern aragonitic corals: *Sedimentology*, v. 20, p. 47-64.
- BATHURST, R. G. C., 1971, Carbonate sediments and their diagenesis in *Development in Sedimentology*, v. 12, 620 p. (Elsevier Publ. Co., Amsterdam).
- BAUSCH, W. M., 1968, Outlines of distribution of strontium in marine limestones in Müller, G. and Friedman, G. M., *Recent Development in Carbonate Sedimentology in Central Europe* (Springer Publ.), p. 106-116.
- BISCHOFF, J. L. and FYFE, W. S., 1968, Catalysis, inhibition, and the calcite-aragonite problem. I. The aragonite-calcite transformation: *Am. Jour. Sci.*, v. 266, p. 65-79.
- BISCHOFF, J. L., 1968, Catalysis, inhibition, and the calcite-aragonite problem. II. The vaterite-aragonite transformation: *Am. J. Sci.*, v. 266, p. 80-90.
- BOETTCHER, A. L. e WYLLIE, P. Z., 1968, The calcite-aragonite transition measured in the system  $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ : *J. Geol.*, v. 76, p. 314-330.
- BROWN, W. H., FYFE, W. S. e TURNER, F. J., 1962, Aragonite in California glaucofan schistes, and the kinetics of the aragonite-calcite transformation: *Jour. Petrol.* 3: p. 566-582.
- CHAVE, K. E., 1954a, Aspects of the biogeochemistry of magnesium. I. Calcareous marine organisms: *J. Geol.*, v. 62, p. 266-283.
- , 1954b, Aspects of the biogeochemistry of magnesium 2. Calcareous sediments and rocks: *J. Geol.*, v. 62, p. 585-599.
- , 1962, Factors influencing the mineralogy of carbonate sediments: *Limnol. and Oceanog.*, v. 7, p. 218-233.
- , 1964, Skeletal durability and preservation in *Approach to Palaeoecology* (Imbrie, J. e Newell, N. D. ed.), John Wiley and Sons, London: p. 377-387.

- CHAVE, K. E., DEFFEYES K. S., GARRELS, R. M., THOMSON, M. E. e WEYLS, P. K., 1962, Observation on the solubility of skeletal carbonates in aqueous solutions: *Science*, v. 137, p. 33-34.
- CHILINGAR, G. V., BISSEL, H. J. e FAIRBRIDGE, R. W., 1967, *Carbonate Rocks. Development in Sedimentology*, 9A. Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, London, New York, 1967.
- CLOUD, P. E., Jr., 1952, Facies relationship of organic reefs. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, v. 36, p. 2125-2149.
- CORRENS, C. W., 1939, *Die Sedimentgesteine in Die Entstehung der Gesteine* (by Barth, T. F. W., Correns, C. W. e Eskola, P.), Part II (Publ. Springer, Berlin).
- DIECI, G., ANTONACCI, A. e ZARDINI, R., 1970, Le Spugne cassiane (Trias medio superiore) della regione dolomitica attorno a Cortina d'Ampezzo: *Boll. Soc. Pal. Italiana*, v. 7, n. 2, p. 94-155.
- DIECI, G., RUSSO, A. e RUSSO, F., 1974, Nota preliminare sulla microstruttura di spugne aragonitiche del Trias medio-superiore: *Boll. Soc. Pal. Italiana*, v. 13, n. 1-2, p. 99-107.
- ENGELHARDT, W. v., 1960, *Der Porenraum der Sedimente*: *Min. u. Petr. in Einzeldarst.*, v. 2, p. 207 (Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1960).
- FAURE, C., CROCKET, J. H. e HURLEY, P. M., 1967, Some aspects of the geochemistry of strontium and calcium in the Hudson Bay and the Great Lakes: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 31, p. 451-461.
- FLÜGEL, H. W. e WEDEPOHL, K. H., 1967, Die Verteilung des Strontiums in oberjurassischen Karbonatgesteinen der Nördlichen Kalkalpen: *Contr. Mineral. Petrol.*, n. 14, p. 229-249.
- FORNASERI, M. e GRANDI, L., 1963, Contenuto in stronzio di serie calcaree Italiane: *Giorn. Geol., Ann. Museo Geol. Bologna*, s. 2, v. 31, p. 171-198.
- FRIEDMAN, G. M., 1964, Early diagenesis and lithification in carbonate sediments: *Jour. Sedim. Petrol.*, v. 34, p. 777-813.
- , 1968, Geology and Geochemistry of reefs, carbonate sediments and waters, Gulf of Aqaba (Elat), Red Sea: *J. Sedim. Petrol.*, v. 38, 3, p. 895-919.
- GAVISH, E. e FRIEDMAN, G. M., 1969, Progressive diagenesis in Quaternary to late Tertiary carbonate sediments: sequence and time scale: *J. Sedim. Petrol.*, v. 39, p. 980-1006.
- GINSBURG, R. N., 1957, Early diagenesis and lithification of shallow-water carbonate sediments in south Florida in Leblanc, R. J. and Breeding, J. G. (Ed.): *S.E.P.M. Spec. Publ.*, v. 5, p. 80-99.
- GREEN, E. J., 1967, The stability of aragonite in sea water, thermodynamic influence of strontium: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 31, p. 2445-2448.
- HAGLUND, D. S., FRIEDMAN, G. M. e MILLER, D. S., 1969, The effect of fresh water on the redistribution of uranium in carbonate sediments: *J. Sedim. Petrol.*, v. 39, p. 1283-1296.
- HALL, A. e KENNEDY, W. J., 1967, Aragonite in fossils: *Proc. Roy. Soc., B.*, v. 168, p. 377-412.
- HARRIS, W. H. e MATTHEWS, R. M., 1968, Subaerial diagenesis of carbonate sediments: efficiency of the solution-precipitation process: *Science*, v. 160, p. 77-79.
- INGERSON, E., 1962, Problems of the geochemistry of sedimentary carbonate rocks: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 26, p. 813-847.
- KENNEDY, W. J. e HALL, A., 1967, The influence of organic matter on the preservation of aragonite in fossils: *Proc. Geol. Soc. London*, v. 1643, p. 253-255.
- KINSMAN, D. J. J. e HOLLAND, H. D., 1969, The co-precipitation of cations with CaCO<sub>3</sub>. IV. The co-precipitation of Sr<sup>2+</sup> with aragonite between 16° and 96°C: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 33, p. 1-17.
- KNOBLAUCH, G., 1963, *Sediment petrographische und geochemische Untersuchungen an Weisjurakalken der geschichteten Fazies im Gebiet von Urach und Neuffen*, Dissertation, Tübingen, 1963 (in Bausch, 1968, p. 112).
- KUNSLER, R. H. e GOODELL, H. C., 1970, The aragonite-calcite transformation: a problem in the kinetics of a solid-solid reaction: *Am. J. Sci.*, v. 269, p. 360-391.
- LAHOUD, J. A., MILLER, D. S. e FRIEDMAN, G. M., 1966, Relationship between depositional environments and uranium concentration of mollusks shells: *J. Sedim. Petrol.*, vol. 36, p. 541-547.
- LEONARDI, P., 1967, *Le Dolomiti*: p. 1-1019, *Arti Grafiche R. Manfredini, Rovereto* (con bibl.).
- LOWENSTAM, H. A., 1954, Factors affecting the aragonite-calcite ratios in carbonate-secreting marine organisms: *Jour. Geol.*, v. 62, p. 284-322.
- LUDWICK, J. C. e WALTON, W. R., 1957, Shelf-edge calcareous prominences in northeastern Gulf of Mexico: *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, v. 41, p. 2054-5101.
- MONTANARO GALLITELLI, E., 1971a, *Celenterati degli strati «cassiani» attorno a Cortina d'Ampezzo (Trias med.-sup.): nuove possibilità di studi su scheletogenesi, ultramicrostrutture e composizione*: *Boll. Soc. Pal. Italiana*, v. 9, n. 2, p. 150 (sola comunicazione: lavoro non pubblicato).
- , 1971b, *Permo-Triassic West Mediterranean corals*: *Int. Pal. Symposium on Corals, Novoro-*

- sibirsk, August 1971, Program of communications (the paper on « Geochemistry of Triassic coelenterates », is still in press).
- , 1971c, Morphogenesis and skeletal structures of some primitive Triassic Corals: Int. Pal. Symposium on Corals, Novosibirsk 1971 (in press).
- , 1974a, Microstruttura and septal arrangement in a primitive Triassic coral: Proc. II Int. Coral Reef Symposium (in corso di stampa) e Boll. Soc. Pal. It., vol. 12, n. 1, p. 9-22.
- MÜLLER, A. H., 1957, Lehrbuch der Paläozoologie. Bd. I - Allgemeine Grundlagen (Gustav Fischer Publ., Jena, 1957).
- ODUM, H. T., 1950, The biogeochemistry of strontium: Ph. D. Thesis, Yale University.
- , 1951, Notes on the strontium content of sea water: Science, v. 114, p. 214.
- PINGITORE, N. E., 1970, Diagenesis and porosity modification in *Acropora palmata*, Pleistocene of Barbados, West Indies: J. Sedim. Petrol., v. 40, p. 712-721.
- SCHROEDER, J. H., MILLER, D. S. e FRIEDMAN, G. M., 1970, Uranium distribution in Recent skeletal carbonates: J. Sedim. Petrol., v. 40, p. 672-681.
- SCHROEDER, J. H., 1969, Experimental dissolution of calcium, magnesium and strontium from recent biogenic carbonates: a model of diagenesis: J. Sed. Petr., v. 39, p. 1057-1073.
- SIEGEL, F. R., 1960, The effect of strontium on the aragonite-calcite ratios of Pleistocene corals: J. Sedim. Petrol., v. 30, p. 297-304.
- SIEGEL, F. R., 1961, Variations of Sr/Ca ratios and Mg content in Recent carbonate sediments of the northern Florida Keys area: J. Sedim. Petr., v. 31, p. 336-342.
- TEICHERT, C., 1958, Cold and deep-water coral banks: Bull. Am. Ass. Petrol. Geol., v. 42, p. 1064-1082.
- VAUGHAN, W. T. and WELLS, J. W., 1943, Revision of the suborders, families and genera of the Scleractinia: Geol. Soc. Am., Spec. Pap. 44, p. 1-363.
- WAINWRIGHT, S. A., 1964, Studies of the mineral phase of coral skeleton: Experimental Cell Research, v. 34, p. 213-230.
- WOLLAST, R., 1972, Kinetic aspects of the nucleation and growth of calcite from aqueous solutions in Bricker O. P. (Editor), Carbonate Cements (John opkins Press, Baltimore, Md.), p. 264-272.