

LUIGIA MANFRA, UMBERTO MASI, BRUNO TURI

RAPPORTI  $O^{18}/O^{16}$  E  $C^{13}/C^{12}$  DELLA FRAZIONE CARBONATICA  
DEI DEPOSITI FLUORITO-BARITICI QUATERNARI  
DELL'AREA CRATERICA DI LATERA (VITERBO) (\*)

RIASSUNTO. — E' stata determinata la composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio della calcite di alcuni limi calcarei a fluorite e baritina facenti parte del complesso lacustre pleistocenico di S. Maria di Sala, ubicato nella parte sud-occidentale della Caldera di Làtera (Viterbo), nonché di alcune litofacies sedimentarie (principalmente travertini) ad essi associate in varia posizione stratigrafica.

I valori di  $\delta C^{13}$  (PDB) e  $\delta O^{18}$  (SMOW) osservati nelle calciti dei limi, compresi rispettivamente fra  $-4,6$  e  $-1,0$  e tra  $13,7$  e  $19,9$ , propongono per questi carbonati un processo genetico di tipo idrotermale.

I travertini e le altre litofacies sedimentarie, caratterizzati da valori dei suddetti parametri in genere notevolmente maggiori ( $-0,4 \leq \delta C^{13}$  (PDB)  $\leq +12,0$ ;  $25,0 \leq \delta O^{18}$  (SMOW)  $\leq 28,9$ ), si sono depositati in condizioni chimico-fisiche diverse e non sembrano legati alle manifestazioni mineralizzanti responsabili della formazione dei limi in esame.

E' stata inoltre determinata la composizione isotopica della calcite di un analogo deposito, di più ridotta importanza, sito presso il Lago di Mezzano, nella parte nord-occidentale della Caldera.

I valori di  $\delta C^{13}$  (PDB) e  $\delta O^{18}$  (SMOW) osservati, rispettivamente compresi tra  $-5,3$  e  $-5,1$  e tra  $18,4$  e  $22,4$ , indicherebbero che il carbonato del banco si è formato in condizioni in parte diverse da quelle dei corrispondenti materiali del deposito di S. Maria di Sala.

ABSTRACT. — Oxygen and carbon isotope analyses were obtained for the carbonatic portion of two quaternary fluorite — and baryte — bearing deposits in the Làtera Caldera (Viterbo, Central Italy).

The major deposit is located near S. Maria di Sala (Farnese). The  $\delta C^{13}$  (PDB) — values ( $-4,6$  to  $-1,0$ ) and  $\delta O^{18}$  — values ( $13,7$  to  $19,9$ ) measured in samples from several outcrops suggest that the calcite is of hydrothermal origin.

---

(\*) Lavoro eseguito col contributo finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche nell'ambito del Centro di Studio per la Geochimica Applicata alla Stratigrafia recente.

The Lago di Mezzano deposit is much smaller than the previous one. Two samples from the only outcrop of this deposit were analyzed. They show identical  $\delta C^{13}$  values ( $\delta C^{13} = -5,2 \pm 0,1$ ) and  $\delta O^{18}$  values quite different (18,4 and 22,4). Therefore, in the two deposits calcite seems to have formed under physical-chemical conditions somewhat different.

The carbonates present in other sedimentary lithofacies associated with these deposits have  $O^{18}/O^{16}$  and  $C^{13}/C^{12}$  ratios distinctly heavier ( $25,0 \leq \delta O^{18} \leq 28,9$ ;  $-0,4 \leq \delta C^{13} \leq +12,0$ ) and do not seem genetically related with the calcite from the fluorite — and baryte — bearing deposits.

### Introduzione.

Una singolarità giacimentologica della regione vulcanica dell'Alto Lazio, cioè dell'area compresa tra il corso inferiore del fiume Tevere ed il confine regionale della Toscana, è senza dubbio la presenza di alcuni depositi di fluorite di origine sedimentaria (MATTEUCCI e MIÈ, 1971; 1973), i quali, laddove è maggiore la loro estensione, sono coltivati con profitto per usi industriali (fig. 1).

Tra i minerali che accompagnano costantemente, anche se in quantità nettamente subordinata, la fluorite in tutti i giacimenti dianzi citati, ricordiamo la baritina e l'apatite. Di particolare interesse ai nostri fini è la presenza in alcune località di una frazione carbonatica che, quando prevale sugli altri componenti, conferisce al materiale dei banchi mineralizzati l'aspetto di una sabbia. Se invece è la fluorite il costituente più abbondante, l'aspetto del materiale è più simile a quello di una argilla.

I depositi di fluorite sedimentaria del Lazio, dopo la prima segnalazione di CLERICI (1920), relativa al giacimento della Farnesina, sono stati oggetto di studio da parte di vari Autori. Ricordiamo in particolare, per quanto più strettamente concerne i depositi in cui è presente la frazione carbonatica, i lavori di BONATTI e GRANDI (1948), SPADA (1970) e MATTEUCCI e MIÈ (1971; 1973).

In una precedente Nota alcuni di noi (MASI e TURI, 1971) hanno analizzato la composizione isotopica della frazione carbonatica dei depositi dei Colli della Farnesina (Roma) e di Colle di Pianciano (Braeciano), pervenendo alla conclusione che, almeno per quanto concerne la parte carbonatica, tali depositi derivassero da soluzioni idrotermali sgorganti sul fondo di bacini lacustri e non fossero semplici sedimenti chimici formati a temperatura ambiente in acque stagnanti, come in precedenza proposto da altri Autori (CAVINATO, 1968).

Estendendo con il presente lavoro l'indagine isotopica ai depositi dell'area craterica di L'atèra (regione vulcanica dei Vulsini sud-occidentali), abbiamo voluto delineare più accuratamente il campo di variabilità dei rapporti  $O^{18}/O^{16}$  e  $C^{13}/C^{12}$  della frazione carbonatica di queste mineralizzazioni, allo scopo di giungere a conclusioni, circa la loro genesi, di carattere più generale.

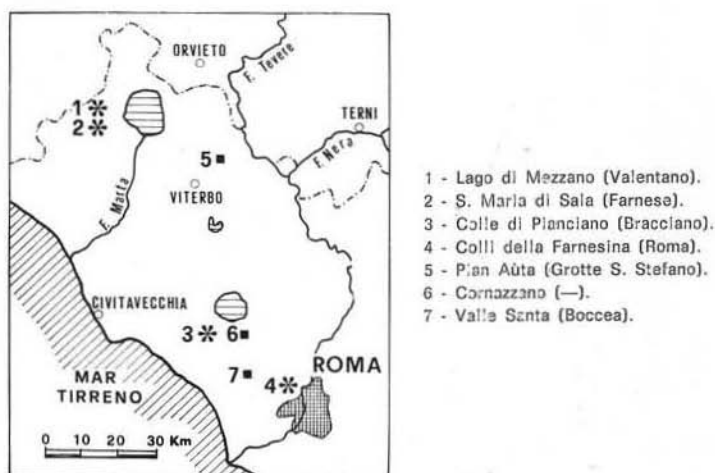


Fig. 1. — Ubicazione dei depositi fluorito-baritici dell'Alto Lazio: con ■ oppure \* sono indicati i depositi in cui è assente o presente, rispettivamente, la frazione carbonatica.

### Cenni geologici e descrizione dei depositi.

Mancano purtroppo ancor'oggi esaurienti e dettagliate descrizioni delle caratteristiche geologiche e mineralogiche dei depositi dell'area craterica di L'atèra, la cui esistenza è stata solo di recente segnalata da MATTEUCCI e MIÈ (1971), in margine al loro lavoro sul giacimento fluorito-baritico di Colle di Pianciano.

Successivamente, gli stessi Autori (1973) hanno fornito un profilo breve, ma caratterizzante, dei depositi in questione, permettendo di meglio inquadrarli nel contesto degli analoghi rinvenimenti già noti del Lazio.

Le informazioni che qui riportiamo sono essenzialmente ricavate dalla suddetta fonte e solo in parte dalle nostre osservazioni dirette

di campagna; esse sono quindi da considerarsi del tutto preliminari e suscettibili di parziali rettifiche.

Ciò premesso, passiamo senz'altro alla descrizione dei depositi.

Di essi, quello di S. Maria di Sala (Farnese) è certamente il più importante. I suoi numerosi affioramenti sono ubicati su ambedue i versanti della valle del fosso Olpeta, nel tratto compreso tra la Cap-

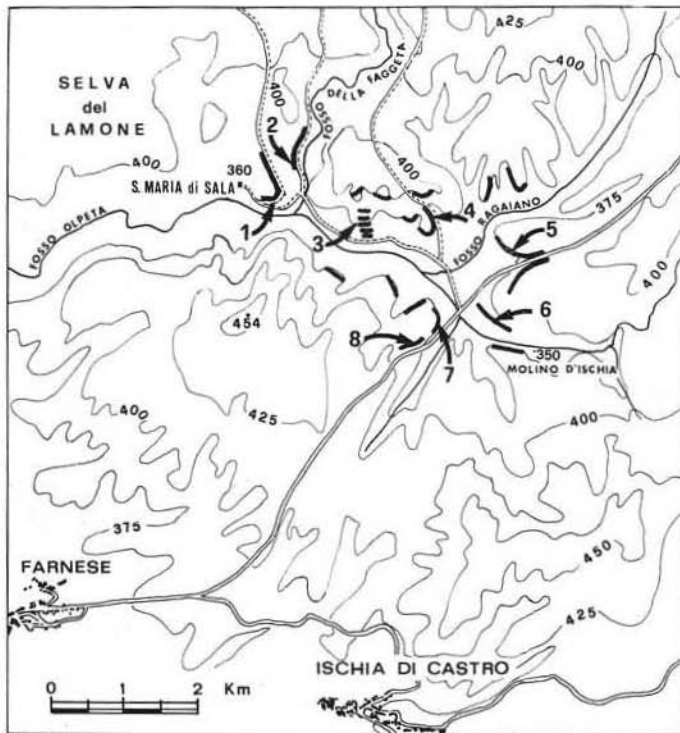


Fig. 2. — Ubicazione degli affioramenti del deposito fluorito-baritico di S. Maria di Sala (Farnese) (per gentile concessione di E. Matteucci).

Gli affioramenti considerati nella presente indagine sono contrassegnati dal numero.

pella di S. Maria di Sala ad ovest ed il Molino d'Ischia ad est, pochi chilometri a nord degli abitati di Farnese ed Ischia di Castro, ultimi paesi della provincia di Viterbo prima del confine regionale con la Toscana (fig. 2).

L'area descritta occupa la parte sud-occidentale della vasta Caldera del Vulcano di L'Àtera, uno dei principali apparati effusivi del gruppo dei Vulsini, proprio laddove il fosso Olpeta, che ne drena il fondo, ha inciso il recinto calderico.

Le quote di ubicazione dei banchi mineralizzati sono comprese tra gli oltre 400 m del Campo del Càrcano ed i 350 m del Molino d' Ischia, quindi entro un intervallo altimetrico di poco più di una cinquantina di metri circa.



Fig. 3. — Affioramento SMS-4; è chiaramente visibile la triplice ripetizione del banco mineralizzato. (Foto Matteucci).

Gli affioramenti, la cui continuità in orizzontale è in genere ridotta, sono per lo più esposti lungo tagli artificiali effettuati per l'apertura di strade e carrarecce oppure lungo scarpate naturali.

Dall'esame del F° 136 (Tuscania) della Carta Geologica d'Italia al 100.000 e dalla lettura delle relative Note illustrative (ALBERTI et alii, 1970) si ricava che i banchi mineralizzati, per altro non segnalati dai rilevatori della Carta, sono da ritenersi conglobati essenzialmente nel complesso di sedimenti lacustri e limnopalustri, di età pleistocenica, indicato con la sigla lc1 (tufiti, marne, argille e sabbie giallastre con incrostazioni travertinose).

Nel quadro della ricostruzione di cronologia relativa elaborato da NAPPI (1969) per l'area vulcanica in descrizione, tale insieme di sedimenti si colloca nella parte terminale della fase C del II periodo eruttivo dei Vulsini sud-occidentali. L'età assoluta della formazione, in mancanza di datazioni radiometriche sui prodotti vulcanici dell'area craterica di Làtera, non è esattamente nota. Tuttavia se ne può fissare almeno il limite inferiore, rappresentato dalle età di alcuni materiali

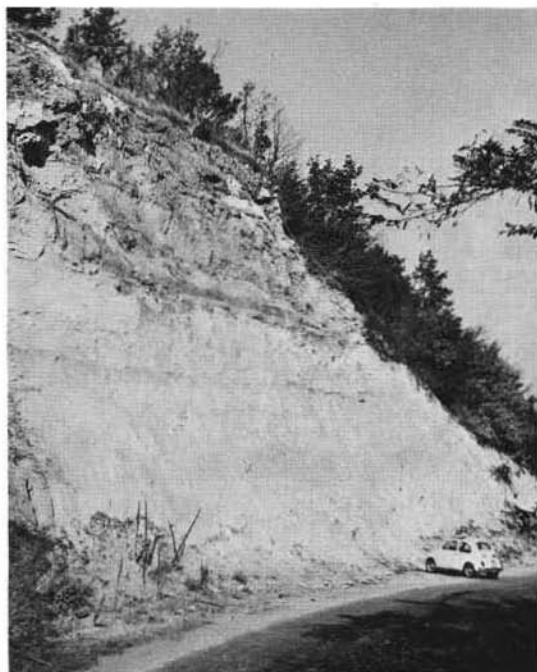


Fig. 4. — Affioramento SMS-7; si noti l'elevato spessore (m. 12 circa).  
(Foto Matteucci)

della Vulcanite di Pitigliano (fase E del II periodo eruttivo). Esse risultano comprese tra 190000 e 55000 anni (DISCENDENTI et alii, 1970) e, pertanto, i nostri depositi sono da ritenersi più vecchi di questo intervallo di tempo.

Passiamo ora a trattare in maggior dettaglio quanto concerne più specificatamente i banchi mineralizzati.

La caratteristica peculiare del deposito fluorito-baritico di S. Maria di Sala è rappresentata dalla ripetizione del banco mineralizzato in uno stesso affioramento. Il banco, infatti, a differenza di quanto accade negli altri depositi analoghi del Lazio, può risultare ripetuto fino a tre volte (fig. 3), talora eccezionalmente quattro; la sua potenza complessiva è quindi molto variabile, risultando compresa tra 1 e 10-12 m circa (fig. 4).

La giacitura dei banchi è, in genere, suborizzontale ed ogni banco è separato dai successivi, quando esistono, da orizzonti di terreni che attestano l'esistenza di momenti di «ordinaria» sedimentazione (in successione dal basso troviamo infatti argille e livelli torbosi) intercor-



Fig. 5. — Ubicazione dell'affioramento fluorito-baritico, a prevalenti carbonati, del Lago di Mezzano (Valentano) (per gentile concessione di E. Matteucci).

renti tra due venute diverse del materiale mineralizzato (MATTEUCCI e MIÈ, 1973).

Dal punto di vista strutturale, nel deposito fluorito-baritico di S. Maria di Sala si possono riconoscere due facies litologiche, entrambe di color bianco, distinte per comportamento e per importanza ponderale dei costituenti mineralogici. Esse sono analoghe alle omologhe rinvenute nel giacimento di Colle di Pianciano (SPADA, 1969; MATTEUCCI e MIÈ, 1973) e cioè, dal basso verso l'alto:

1) facies di consistenza sabbiosa caratterizzata dall'assoluta prevalenza di carbonati; subordinatamente compaiono, in ordine di abbondanza relativa, fluorite, baritina ed apatite;

2) facies di aspetto argilloso, perchè grassa e plastica se bagnata. Il costituente più abbondante è la fluorite; ben rappresentata è pure la baritina, scarse l'apatite e la calcite.

In genere, la facies argillosa non è sempre presente in tutta l'area descritta e laddove manca, a tetto del banco o dei singoli banchi di materiale sabbioso si rinviene un calcare travertinoide fluoritico, la cui estensione superficiale è però limitata (MATTEUCCI e MIÈ, 1973). Frammenti dello stesso calcare si riscontrano, inoltre, dispersi nella porzione mineralizzata sabbiosa. Secondo i suddetti Autori questi calcari



Fig. 6. — Banco del Lago di Mezzano; il materiale fluorito-calcitico è presente nella parte in alto a sinistra della figura. Si noti la formazione lavica di appoggio alunitizzata.

travertinoidi sono da interpretarsi come ricementazioni superficiali e sono quindi di genesi posteriore.

Per quanto concerne le caratteristiche mineralogiche del deposito in questione, non vi sono differenze essenziali tra i suoi minerali e quelli degli altri rinvenimenti analoghi del Lazio (MATTEUCCI e MIÈ, 1973). In termini ponderali la calcite è in media il 60-75%, la fluorite il 19% e la baritina 1,5-3% (MATTEUCCI, comunicazione personale).



Diamo infine brevi cenni atti a caratterizzare il banco mineralizzato, a prevalenti carbonati, del Lago di Mezzano (parte nord-occidentale della Caldera di Làtera).

Questo deposito afifora, con potenza di 2 m circa, in un fronte di cava che si apre alla base del pendio che scende dalle Case di Mezzano alla riva settentrionale del lago (figg. 5 e 6).

Secondo MATTEUCCI e MIÈ (1973) la formazione di appoggio del deposito è costituita dalla lava olivin-latitica di M. Rosso, parzialmente alunitizzata nei livelli superiori. Su di essa si rinviene uno strato di alunite contenente fluorite e, al tetto di questo, il banco mineralizzato sabbioso.

Sulla base di questi dati stratigrafici, pertanto, il banco del Lago di Mezzano è da ritenersi più giovane dei corrispondenti materiali di S. Maria di Sala, essendo le effusioni laviche di M. Rosso ascritte al III periodo eruttivo dei Vulsini sud-occidentali (NAPPI, 1969).

### Metodi analitici.

La composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio è stata determinata analizzando l'anidride carbonica estratta dai carbonati mediante attacco con acido fosforico al 100% a  $25,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$  (Mc CREA, 1950) in uno spettrometro di massa a doppio collettore di tipo Mc Kinney-Nier (BOATO et alii, 1960).

I risultati analitici sono espressi, come di consueto, in termini della grandezza  $\delta$  (per mille), definita come:

$$\delta = \left( \frac{R_{(\text{campione})}}{R_{(\text{standard})}} - 1 \right) \cdot 1000$$

dove  $R = O^{18}/O^{16}$  oppure  $C^{13}/C^{12}$ . Lo standard di riferimento è lo SMOW (CRAIG, 1961) per l'ossigeno ed il PDB (CRAIG, 1957) per il carbonio. La riproducibilità analitica è di 0,1-0,2 per mille, sia per le misure isotopiche dell'ossigeno che per quelle del carbonio.

### Discussione dei risultati sperimentali.

#### a) Deposito di S. Maria di Sala.

I dati analitici relativi agli affioramenti considerati sono riportati, in funzione della posizione stratigrafica dei campioni, in fig. 7.

In generale, la porzione carbonatica della massa mineralizzata in corrispondenza dei vari affioramenti presenta rapporti  $C^{13}/C^{12}$  ed  $O^{18}/O^{16}$  abbastanza uniformi; l'unica eccezione è costituita dal livello di limo dell'affioramento SMS-4, ubicato in prossimità del passaggio dal banco II al crostone travertinoide soprastante (fig. 7). A parte tale livello infatti, i valori di  $\delta C^{13}$  e  $\delta O^{18}$  ottenuti variano rispettivamente tra  $-4,6$  e  $-1,0$  e tra  $13,7$  e  $19,9$ .

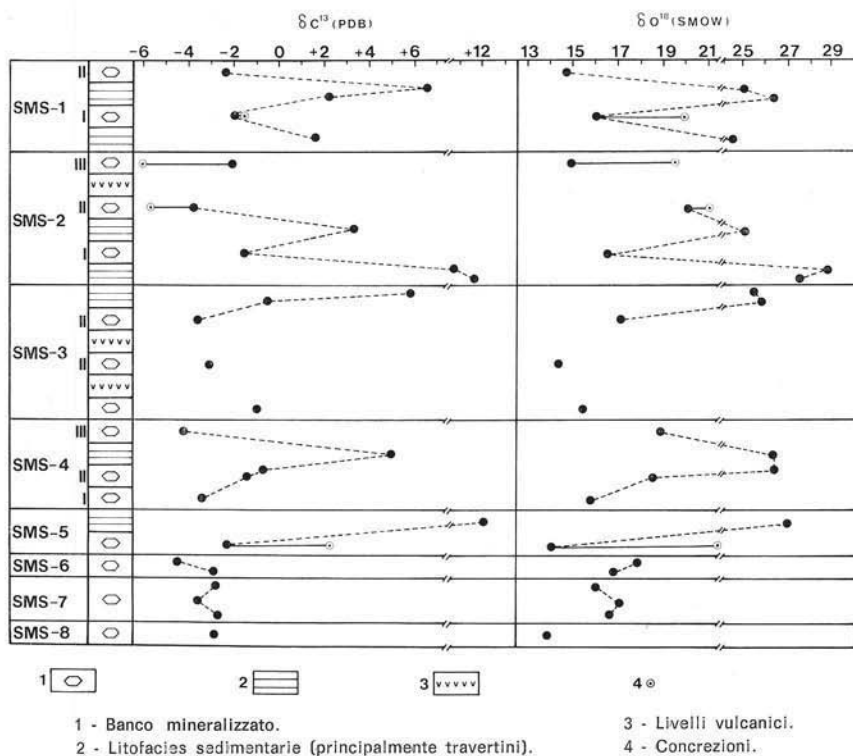


Fig. 7. — Diagramma comparato delle analisi isotopiche del carbonio e dell'ossigeno della frazione carbonatica di tutti gli affioramenti considerati nell'area di S. Maria di Sala.

Questi risultati consentono di proporre per il carbonato presente nella massa mineralizzata di S. Maria di Sala un'origine idrotermale.

Un'origine di questo tipo era del resto già stata prospettata da MASI e TURI (1971) per la frazione carbonatica dei depositi a fluo-

rite e baritina del distretto sabazio (Colle di Pianciano e Colli della Farnesina), ubicati solo alcune decine di chilometri più a sud di quelli oggetto del presente lavoro (fig. 1).

Che il carbonato in esame sia precipitato da acque termali, è suggerito principalmente dai valori di  $\delta O^{18}$ , inferiori a quelli normalmente osservati nei carbonati di acqua dolce ( $18 \leq \delta O^{18} \leq 25$ ; TAYLOR, 1967).

La temperatura di precipitazione può essere valutata, nell'ipotesi che il processo abbia avuto luogo in condizioni di equilibrio isotopico (o comunque prossime ad esso) dalla conoscenza del rapporto  $O^{18}/O^{16}$  del carbonato e dell'acqua della soluzione « madre » tramite l'equazione (O'NEIL et alii, 1969):

$$(1) \quad 10^3 \ln \alpha = 2,78 (10^6 T^{-2}) - 3,39$$

dove  $T$  = temperatura in °K;

$$\alpha = \frac{1 + \delta O^{18}_{(CaCO_3)}/1000}{1 + \delta O^{18}_{(H_2O)}/1000}.$$

L'applicazione della (1) è però, nel nostro caso, ostacolata dalla mancanza di dati diretti sulla composizione isotopica dell'acqua. Al fine di cercare di fissare almeno un campo di variabilità di questo parametro consideriamo le ipotesi più probabili circa il tipo d'acqua da cui il deposito di S. Maria di Sala si è formato. Come prima ipotesi possiamo proporre che tale acqua sia stata analoga, sotto il profilo isotopico, alle acque termominerali attuali della zona, e cioè caratterizzata da un valore di  $\delta O^{18}$  compreso tra  $-6$  e  $-8$  (BALDI e FERRARA, 1973). Tali valori, inoltre, risultando del tutto simili a quelli delle acque meteoriche locali (GONFIANTINI et alii, 1962; FERRARA et alii, 1965), indicano chiaramente l'origine delle acque in questione.

Un'altra ipotesi da considerare è che l'acqua costituente la soluzione « madre » del deposito abbia avuto un rapporto  $O^{18}/O^{16}$  più elevato di quelli ora valutati, ad esempio in seguito a fenomeni di evaporazione e/o in seguito a processi di scambio isotopico a temperature elevate con le rocce del basamento, più ricche in  $O^{18}$  delle acque meteoriche (CRAIG, 1963). La composizione isotopica che l'acqua può as-

sumere in seguito a questi fenomeni non è ovviamente valutabile con precisione, ma orientativamente possiamo proporre come limite superiore del campo di esistenza di  $\delta O^{18}$  un valore prossimo allo 0. Questa stima si basa essenzialmente sulla considerazione che buona parte delle acque e dei vapori delle aree geotermiche finora studiate presentano valori di  $\delta O^{18}$  non superiori a questo limite (CRAIG, 1963). Va tuttavia osservato che il rapporto  $O^{18}/^{16}$  delle acque di bacini chiusi sottoposti

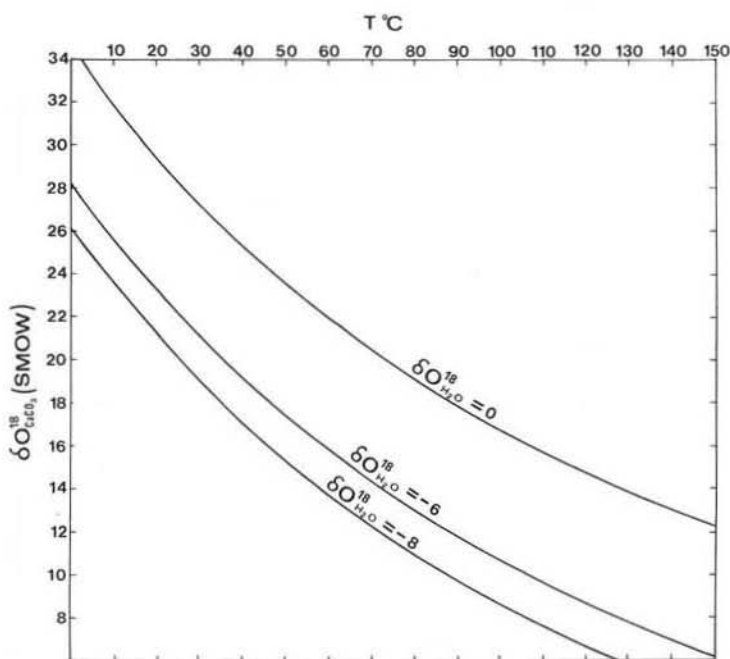


Fig. 8. — Curve per il calcolo della temperatura di precipitazione della calcite da acque di  $\delta O^{18} = -8$ ;  $-6$ ;  $0$ , ricavate dalla curva di calibrazione relativa al sistema calcite-acqua proposta da O'NEIL et alii (1969).

ad intensa evaporazione in particolari condizioni climatiche può raggiungere valori molto più elevati del limite da noi assunto (FONTES e GONFIANTINI, 1967).

In definitiva, sembra lecito fissare, per il  $\delta O^{18}$  dell'acqua in questione, un campo di esistenza compreso tra  $-8$  e  $0$ . Con l'ausilio del

grafico della fig. 8 possiamo immediatamente calcolare la temperatura di precipitazione, da tali acque, dei carbonati aventi rapporti  $O^{18}/O^{16}$  corrispondenti ai valori estremi del campo di variabilità da noi osservato (Tabella 1).

TABELLA 1. — *Intervallo di temperature di precipitazione della calcite del deposito di S. Maria di Sala (vedi testo).*

$\delta O^{18}(\text{CaCO}_3)$	$\delta O^{18}(\text{H}_2\text{O})$	T°C
13,7	— 8	60
	— 6	74
	0	130
19,9	— 8	26
	— 6	36
	0	74

Le temperature « isotopiche » più plausibili sembrano innegabilmente essere quelle ottenute considerando valori di  $\delta O^{18}$  simili a quelli proposti dalla prima ipotesi ( $\delta O^{18} = -6 \div -8$ ). L'intervallo di temperatura corrispondente a  $\delta O^{18}(\text{H}_2\text{O}) = 0$  è infatti verosimilmente troppo elevato, ed è quindi poco probabile che l'acqua abbia avuto un valore di  $\delta O^{18} \geq 0$ .

Si può quindi ritenere che la calcite presente nel deposito di S. Maria di Sala si sia formata per deposizione da un'acqua avente un rapporto  $O^{18}/O^{16}$  non sostanzialmente dissimile da quello attualmente presentato dalle acque meteoriche locali a temperature comprese tra 30 e 65°C circa. Temperature analoghe sono state del resto misurate nelle acque termali attuali delle vicine località di Bagnaccio, Bulicame (Viterbo) e di Ficoncella, Bagnarello (Civitavecchia) (GONFIANTINI et alii, 1968).

La validità di queste considerazioni è anche confermata da alcune osservazioni legate ai caratteri morfologici della calcite in questione. Questa, infatti, si presenta caratteristicamente, come negli altri depositi analoghi del Lazio, in piastrine cristalline di abito esagonale ed è perciò da ritenersi paramorfa di aragonite (MATTEUCCI e MIÈ,

1973). Secondo KITANO (1962) il carbonato di calcio cristallizza preferenzialmente nella modificazione aragonitica da soluzioni con tensioni di  $\text{CO}_2$  non elevate e a temperature superiori a  $50^\circ\text{C}$  circa, cioè praticamente nelle condizioni proposte in base ai dati isotopici <sup>(1)</sup>.

Possiamo ora cercare di valutare il rapporto  $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$  della  $\text{CO}_2$  da cui il carbonato dei banchi si è formato, assumendo come temperatura « primaria » di deposizione quella più alta da noi proposta ( $65^\circ\text{C}$ ). Per un carbonato di  $\delta\text{C}^{13} = -3$  (valore medio ricavato dai rapporti  $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$  osservati nei campioni aventi  $\delta\text{O}^{18} \cong 14$ , corrispondente alla temperatura di precipitazione più elevata) si ha, estrapolando a questa temperatura la relazione proposta da EMRICH et alii (1970) per il frazionamento  $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$  nel sistema  $\text{CO}_2\text{-CaCO}_3$ , un valore di  $\delta\text{C}^{13}$  per la  $\text{CO}_2$  uguale a circa  $-10$ .

Tale valore è inferiore a quelli presentati dalla  $\text{CO}_2$  di sorgenti termali attuali del Lazio settentrionale, ma abbastanza comune in manifestazioni analoghe della Toscana meridionale (FRITZ, 1965; GONFIANTINI et alii, 1968).

Passiamo ora a discutere i dati isotopici relativi alla frazione carbonatica presente nelle altre litofacies sedimentarie, principalmente travertini, associate in varia posizione stratigrafica ai banchi mineralizzati di S. Maria di Sala.

Questi materiali nel complesso sono caratterizzati da rapporti  $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$  ed  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  molto elevati (fig. 7). La precipitazione della frazione carbonatica quindi si è verosimilmente verificata in condizioni chimico-fisiche nettamente diverse da quelle che hanno presieduto alla deposizione della calcite dei banchi mineralizzati.

Degno di nota è il fatto che valori di  $\delta\text{C}^{13}$  dell'ordine di 10 fino a 12 sono stati riscontrati, oltre che nei travertini, anche nella frazione carbonatica delle argille e marne, che, con rilevante spessore, si rinvengono alla base del banco I dell'affioramento SMS-2 (Tabella 2).

Nei travertini rapporti  $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$  elevati non sono infrequenti (CRAIG, 1963; GONFIANTINI et alii, 1968; MANFRA et alii, in preparazione) e vengono attribuiti ad effetti isotopici di natura cinetica provocati da un cospicuo sviluppo di  $\text{CO}_2$  dalla soluzione. Una simile inter-

---

<sup>(1)</sup> Eventuali effetti di frazionamento isotopico a carico dell'ossigeno nella transizione aragonite-calcite sono verosimilmente trascurabili ai fini della presente discussione (TARUTANI et alii, 1969).

pretazione sembra però meno plausibile per la componente carbonatica delle marne e argille. Altri meccanismi si possono proporre per interpretare il fenomeno osservato; tra questi, particolarmente significativo è quello che richiede la partecipazione di  $CO_2$  notevolmente più ricca nell' isotopo pesante  $C^{13}$  di quella dalla quale deriva la calcite dei banchi mineralizzati. Questa ipotesi potrebbe trovare appoggio nel fatto che valori di  $\delta C^{13}$  di circa  $-1$  sono stati misurati da GONFIANTINI et alii (1968) nelle acque termali delle vicine località di Bagnaccio e Bulicame (Viterbo), alle quali è dovuta la formazione di estese placche di travertino.

TABELLA 2. — *Composizione isotopica della frazione carbonatica delle marne e argille, a letto del banco mineralizzato I dell'affioramento SMS-2.*

Tipo litologico	$\delta C^{13}$ (PDB)	$\delta O^{18}$ (SMOW)
marne	10,6	28,9
argille	11,7	27,4

In conclusione, quindi, il carbonato presente in tutte le litofacies sedimentarie associate ai banchi mineralizzati potrebbe derivare da una precipitazione a temperatura prossima a quella ambiente da una soluzione contenente  $CO_2$  relativamente ricca in  $C^{13}$ ; in alternativa, tale processo potrebbe applicarsi alla sola frazione carbonatica delle marne ed argille, mentre per i travertini avrebbero giocato un ruolo importante processi di frazionamento di natura cinetica.

Ricordiamo, infine, che in taluni dei banchi mineralizzati del deposito di S. Maria di Sala si sono rinvenute, a vari livelli, delle concrezioni calcaree molto tenaci e dalle dimensioni dell'ordine di pochi centimetri. La loro composizione isotopica (fig. 7) indica che esse sono da ritenersi parti dei banchi in via di diagenizzazione.

Rapporti isotopici analoghi erano stati osservati anche per le concrezioni rinvenute nei banchi mineralizzati dell'area della Farnesina in Roma (MASI e TURI, 1971) ed anche allora l'interpretazione che ne

fu data fu sostanzialmente la stessa da noi oggi proposta per i corrispondenti materiali di S. Maria di Sala.

b) *Banco del Lago di Mezzano.*

Discutiamo ora brevemente i risultati delle analisi isotopiche della frazione carbonatica del banco di fluorite e baritina del Lago di Mezzano (Tabella 3).

TABELLA 3. — *Composizione isotopica della frazione carbonatica dell'affioramento del Lago di Mezzano.*

Campione	$\delta C^{13}$ (PDB)	$\delta O^{18}$ (SMOW)
LM-1a	- 5,3	+ 18,4
LM-1b	- 5,1	+ 22,4

I due campioni analizzati provengono dallo stesso affioramento e sono stati prelevati a poca distanza tra loro (2 m), quasi sulla stessa orizzontale. I valori di  $\delta O^{18}$  e  $\delta C^{13}$  misurati si differenziano abbastanza nettamente da quelli generalmente osservati nel deposito di S. Maria di Sala. In particolare, mentre i rapporti  $C^{13}/C^{12}$  dei due campioni sono praticamente identici, i rapporti  $O^{18}/O^{16}$  differiscono del 4‰.

Il fatto che la composizione isotopica dell'ossigeno vari in modo così marcato su una distanza piuttosto modesta potrebbe lasciar supporre, ad esempio, che la sedimentazione del materiale non sia avvenuta in condizioni di tranquillità, bensì di turbolenza, per cui si sarebbero formati, in modo casuale, accumuli di piastrine calcitiche di varia generazione (e quindi di varia termalità).

### Considerazioni finali e conclusioni.

A conclusione della discussione finora condotta, compariamo i dati isotopici ottenuti dalla presente indagine con quelli relativi agli analoghi rinvenimenti del distretto sabazio (Colle di Pianciano e Colli della Farnesina) (MASI e TURI, 1971) (fig. 9).



Il carbonato dei banchi del distretto vulsino presenta una minore uniformità di composizione isotopica, verosimilmente conseguenza delle riprese del processo di deposizione, e una tendenza verso rapporti

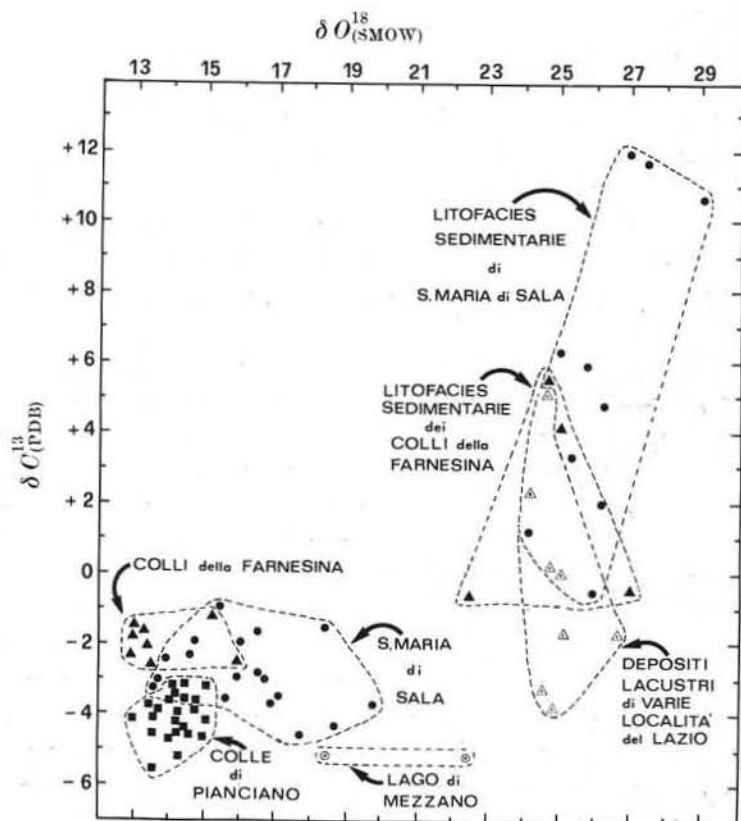


Fig. 9. — Campi di esistenza dei valori di  $\delta C^{13}$  e  $\delta O^{18}$  della frazione carbonatica dei depositi fluorito-baritici e delle litofacies sedimentarie, principalmente travertini, dell'area craterica di L'aterra, di Colle di Pianciano e dei Colli della Farnesina. Come termine di paragone, sono riportati anche i corrispondenti campi di depositi lacustri di altre località del Lazio (MANFRA et alii, in preparazione).

$O^{18}/O^{16}$  più elevati, attribuibile ad una più bassa temperatura di deposizione e/o a differenze di composizione isotopica dell'acqua da cui i carbonati si sono separati. Tuttavia, poichè, come risulta dalla inda-

gine isotopica, sembra plausibile ritenere che l'acqua sia stata in ogni caso di origine meteorica, siamo inclini a ritenere che i valori di  $\delta O^{18}$ , mediamente maggiori, osservati nella frazione carbonatica dei banchi dei depositi vulsini riflettano principalmente una minore termalità della soluzione.

Dal diagramma di fig. 9 appare inoltre evidente, anche per il deposito dei Colli della Farnesina, la spiccata differenza di composizione isotopica tra la calcite dei banchi mineralizzati e quella delle altre litofacies sedimentarie ad essi associate, analogamente a quanto osservato a S. Maria di Sala.

Si può, infine, rilevare come la calcite dei depositi a fluorite in questione si differenzi nettamente, sotto il profilo isotopico, da quella dei depositi lacustri di varie località del Lazio (MANFRA et alii, in preparazione).

Possiamo, pertanto, formulare la seguente ipotesi di lavoro circa la genesi dei banchi mineralizzati dell'area di S. Maria di Sala.

Nell'ampia depressione della Caldera, formatasi per lo sprofondamento della parte centrale del Vulcano di Lâtera conseguente alla messa in posto del « tufo giallo », si è formato un bacino lacustre in cui si è avuta una sedimentazione costituita essenzialmente da tufiti, marne, argille e sabbie fossilifere (NAPPI, 1969).

Localmente, in seguito all'apertura di grandi fratture che hanno interessato il substrato calcareo della zona (ALBERTI et alii, 1970; LOCARDI, 1973), sono venute a giorno da più bocche acque termali di circolazione profonda, dalle quali si è deposto il materiale dei banchi mineralizzati. I depositi di queste prime venute sono da identificarsi con la massa mineralizzata dei banchi stratigraficamente più bassi. In particolare, in qualche parte del lago, forse per l'esistenza di depressioni più marcate del fondo e/o forse per la vicinanza ad una bocca più importante, si è potuto avere un accumulo di materiale mineralizzato anche rilevante, dell'ordine di oltre una decina di metri (cfr. SMS-7). Altrove, e questo è il caso più generale, invece lo spessore del deposito era molto più limitato (1-3 m).

La ripetizione nel tempo del banco mineralizzato, tipica degli affioramenti più settentrionali dell'area in descrizione, è verosimilmente legata all'aprirsi, in vari momenti successivi della vita del lago, di nuove fratture o al riattivarsi di alcune di quelle in precedenza formatesi, il che ha permesso la fuoriuscita di ulteriori venute di acque

minerali, con conseguente formazione di nuovi banchi di materiale. In alcuni casi (cfr. SMS-4, fig. 7), è probabile che queste nuove venute di acqua abbiano avuto una termalità inferiore alle precedenti.

Non tutti gli affioramenti studiati, però, possono farsi risalire ad una deposizione primaria di materiale dalle acque; in qualche caso infatti, si è rinvenuto nei banchi anche del materiale detritico non gradato di formazioni circostanti (es. pezzi di travertino) e questo, forse, può autorizzare a pensare a rimaneggiamenti.

Ad un certo punto la depressione in cui si era impostato il bacino lacustre venne colmata dal volume dei sedimenti in essa depositi (ALBERTI et alii, 1970) ed il lago, pertanto, si estinse.

I successivi movimenti tettonici che interessarono l'area (ALBERTI et alii, 1970; LOCARDI, 1973) produssero un ringiovanimento della morfologia con conseguente incisione, ad opera del fosso Olpetà, del complesso dei terreni e asportazione di notevoli quantità di materiale.

Per quanto riguarda, infine, il deposito del Lago di Mezzano, osserviamo che, secondo MATTEUCCI e MIÈ (1973), esso è da ritenersi probabilmente collegato con i fenomeni di alunitizzazione della locale lava.

### *Ringraziamenti.*

Gli AA. ringraziano il prof. Mario Fornasari per la revisione critica del manoscritto ed il prof. Elio Matteucci per averci cortesemente fornito preziose informazioni circa le caratteristiche mineralogiche e giacimentologiche dei depositi studiati e per averci voluto accompagnare in una visita agli stessi.

Gli AA. ringraziano anche il sign. Alberto Fruscalzo per la collaborazione offerta nell'esecuzione delle analisi spettrometriche.

*Roma, Istituto di Geochimica dell'Università, maggio 1974.*

### BIBLIOGRAFIA

- ALBERTI A., BERTINI M., DEL BONO G. L., NAPPI G. e SALVATI L. (1970) - *Note illustrative della Carta Geologica Italia 1:100.000, F° 136*. Servizio Geologico d'Italia.
- BALDI P. e FERRARA G. C. (1973) - *Studio idrogeochimico delle regioni volsina, cimina e sabatina*. Relazione n. 181 T3/102, ENEL Direzione degli Studi e Ricerche, Centro di Ricerca Geotermica, 12-14.
- BOATO G., SANNA R., VALLAURI M. E. e REINHARZ M. (1960) - *Uno spettrometro di massa di elevata sensibilità*. Nuovo Cimento, 16, suppl. 2, 215-231.

- BONATTI S. e GRANDI L. (1948) - *Sedimentazione aragonitica con baritina e fluorina alla Farnesina presso Roma*. Atti Soc. Toscana Sci. Nat., A, 55, 261-267.
- CAVINATO A. (1968) - *La fluorite nel Lazio*. L'Industria Mineraria, 19, 1-10.
- CLERICI E. (1920) - *Nuova giacitura di minerali presso Roma*. Rend. R. Acc. Naz. Lincei, 29, 318-321.
- CRAIG H. (1957) - *Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 12, 133-149.
- CRAIG H. (1961) - *Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters*. Science, 133, 1833-1834.
- CRAIG H. (1963) - *The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas*. Symp. Nuclear Geol. Geothermal Areas, Spoleto, Italy, 17-53.
- DISCENDENTI A., NICOLETTI M. e TADDEUCCI A. (1970) - *Datazione K-Ar e  $^{230}\text{Th}$  di alcuni prodotti del Vulcano di Lâtera (Monti Vulsini)*. Periodico Mineral., 39, 461-468.
- EMRICH K., EHHALT D. H. e VOGEL J. C. (1970) - *Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate*. Earth Planet. Sci. Letters, 8, 363-371.
- FERRARA G. C., GONFIANTINI R. e PANICHI C. (1965) - *La composizione isotopica del vapore di alcuni soffioni di Larderello e dell'acqua di alcune sorgenti e mofete della Toscana*. Atti Soc. Toscana Sci. Nat., A, 72, 3-21.
- FRITZ P. (1965) - *Composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio nei travertini della Toscana*. Boll. Geofis. Teor. Applic., 7, 25-30.
- FONTES J. C. e GONFIANTINI R. (1967) - *Comportement isotopique au cours de l'évaporation de deux bassins sahariens*. Earth Planet. Sci. Letters, 3, 258-266.
- GONFIANTINI R., TOGLIATTI V. e TONGIORGI E. (1962) - *Il rapporto  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  nell'acqua del lago di Bracciano e delle falde a sud-est del lago*. Notiziario CNEN, 6, 3-9.
- GONFIANTINI R., PANICHI C. e TONGIORGI E. (1968) - *Isotopic disequilibrium in travertine deposition*. Earth Planet. Sci. Letters, 5, 55-58.
- KITANO Y. (1962) - *A study of the polymorphic formation of calcium carbonate in thermal springs with an emphasis on the effect of temperature*. Bull. Chem. Soc. Japan., 35, 1980-1985.
- LOCARDI E. (1973) - *Mineralizzazioni ad uranio in vulcaniti quaternarie del Lazio*. Boll. Soc. Geol. It., 92, 541-566.
- Mc CREA J. M. (1950) - *On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale*. J. Chem. Phys., 18, 849-857.
- MANFRA L., MASI U. e TURI B. - *La composizione isotopica dei travertini del Lazio* (in preparazione).
- MASI U. e TURI B. (1971) - *La composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio del carbonato presente nei depositi calcitico-fluoritici pleistocenici dei Colli della Farnesina (Roma) e di Colle di Pianciano (Bracciano)*. Periodico Mineral., 40, 213-240.
- MATTEUCCI E. e MIÈ R. (1971) - *Il giacimento fuorito-baritico sedimentario di Pianciano-Castel Giuliano (Lazio)*. Boll. Assoc. Mineraria Subalpina, 8, 1-71.

- MATTEUCCI E. e MIÈ R. (1973) - *I depositi fluorito-baritici sedimentari laziali. Compendio delle conoscenze attuali.* Atti della Giornata di Studi sulle Fluoriti italiane, 2 (comunicazioni), parte I, 1-11.
- NAPPI G. (1969) - *Stratigrafia e petrografia dei Vulcini sud-occidentali (Caldera di Làtera). Nota preliminare.* Boll. Soc. Geol. It., 88, 171-181.
- O'NEIL J. R., CLAYTON R. N. e MAYEDA T. K. (1966) - *Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates.* J. Chem. Phys., 51, 5547-5558.
- SERVIZIO GEOLOGICO D'ITALIA (1969) - *Carta Geologica d'Italia F° 136.* II edizione.
- SPADA A. (1969) - *Il giacimento di fluorite e baritina esalativo-sedimentario in «facies» lacustre, intercalato nei sedimenti piroclastici della zona di Castel Giuliano, in prov. di Roma.* L'Industria Mineraria, 20, 501-518.
- TARUTANI T., CLAYTON R. N. e MAYEDA T. K. (1969) - *The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water.* Geochim. et Cosmochim. Acta, 33, 987-996.
- TAYLOR H. P. Jr. (1967) - *Oxygen isotope studies of hydrothermal mineral deposits.* - In: «Geochemistry of hydrothermal ore deposits». Ed. H. Lloyd Barnes; Holt, Rinehart e Winston, Inc., New York, 109-142.