

ANTONIO LONGINELLI *, GAETANO DONGARRÀ *, TEODORO E. RICCHIUTO **

GEOCHIMICA ISOTOPICA
DI DUE FORMAZIONI EVAPORITICHE DELLA SICILIA ***

RIASSUNTO. — Allo scopo di ottenere informazioni dettagliate sulle condizioni paleo-ambientali nelle quali si sono depositi i materiali evaporitici messiniani, sono stati studiati una cinquantina di campioni provenienti dalla serie di Eraclea Minoa (Agrigento). Sono state effettuate misure di composizione isotopica dell'ossigeno e dello zolfo nel solfato, dell'ossigeno nell'acqua di cristallizzazione del gesso e dell'ossigeno e del carbonio nei livelli carbonatici intercalati ai gessi. I risultati ottenuti hanno posto in evidenza l'alternarsi di condizioni di sedimentazione assai diverse tra loro. Le conclusioni alle quali si perviene possono così riassumersi: 1) all'estremità orientale della serie gessi caotici, gessareniti e balatino mostrano evidenze di vistosi apporti di acqua dolce nella fase di precipitazione del gesso; 2) anche nei casi di condizioni di sedimentazione più omogenee ed apparentemente riferibili ad ambienti più chiaramente marini, la composizione isotopica dell'acqua delle salamoie sembra sia sempre rimasta largamente inferiore rispetto ai valori che si rilevano oggi nelle saline all'atto della precipitazione dei gessi; 3) la composizione isotopica dei carbonati prova che questi, anche nel caso di sottili strati di marne intercalate ai gessi, non si sono mai depositi in ambiente « evaporitico » ma sono precipitati da un'acqua marina non evaporata o da un'acqua costituita da una miscela in parti pressochè uguali di acqua meteorica e di acqua marina evaporata; 4) i dati rilevati nell'ultimo ciclo evaporitico obbligano a prendere in considerazione la possibilità di lunghi periodi durante i quali il bacino si è probabilmente colmato di acqua dolce con estesi fenomeni di ridissoluzione e riprecipitazione dei materiali precedentemente depositi e, probabilmente, con attività biologica di intensità sufficiente a causare rilevanti frazionamenti isotopici anche su materiali ad alta energia di attivazione come i solfati.

ABSTRACT. — Isotopic measurements have been carried out on gypsum and marl samples from the Upper Messinian sequence of Eraclea Minoa (Agrigento) with the purpose of obtaining information on the environmental conditions of deposition of the evaporitic sediments. Oxygen and sulfur isotopic composition of sulfate, oxygen isotopic composition of the water of crystallization of gypsum and oxygen and carbon isotopic composition or carbonate have been measured on about 50 samples. From the results obtained the following conclusions can be drawn: 1) large contributions of fresh water affected the basin during the deposition of the evaporites (caotic gypsum, gypsarenite, and balatino) which form the lower part of the Eraclea Minoa section; 2) gypsum is often of secondary origin in the sense that it underwent at least one cycle of dissolution and reprecipitation (mainly in fresh or brackish water) before its final deposition. Selenitic gypsum itself, whose conditions of precipitation can be referred to rather homogeneous conditions of evaporating « marine » brines, shows $\delta_{18}O$ values of the water of crystallization consistently more negative than the values which can be measured nowadays in the brines of salinas; 3) the isotopic composition of carbonate in the marls (both oxygen and carbon) is close to that of « normal marine carbonate » with a moderate shift towards more

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, Via Archirafi 36, 90100 Palermo. ** AGIP Mineraria, Divisione SGEL, S. Donato Milanese, Milano. *** Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R.

negative values. This proves that the studied carbonaceous sediments were never deposited from evaporated sea water. They were probably precipitated either from «normal» sea water or from a mixture of evaporated sea water and meteoric water; 4) very negative δ_{O}^{18} and δ_{S}^{34} are found in the non selenitic gypsum from the seventh cyclothem. These values strongly suggest that the basin was filled over a relatively long time by meteoric water which extensively re-dissolved and re-precipitated older evaporites. Biological methabolic processes probably affected the dissolved sulfate causing the striking enrichment in light isotopes of these samples.

Introduzione - Misure effettuate

I risultati riportati in questa nota sono una parte di quelli rilevati nel corso di uno studio da tempo intrapreso sulle evaporiti messiniane, allo scopo di ottenere dettagliate informazioni sulle condizioni ambientali di deposizione di questi sedimenti. Nel corso degli ultimi anni lo studio del Messiniano è stato clamorosamente rilanciato, specialmente dopo le conclusioni alle quali sono giunti diversi autori sulla base dei dati ottenuti dallo studio delle carote prelevate nel corso delle spedizioni DSDP nel Mediterraneo (RYAN et al., 1973). Tuttavia esistono ovviamente ancora diversi punti controversi e, forse, solo studi di grande dettaglio potranno contribuire sostanzialmente a dirimere alcune di tali controversie. Nel caso particolare delle evaporiti della Sicilia, nonostante i numerosi lavori pubblicati su tale argomento (vedi p. es. OGNIBEN, 1955, 1957; HARDIE e EUGSTER, 1970; ecc.) non esiste nè completa concordanza di vedute, nè una buona conoscenza di dettaglio sulle condizioni paleoambientali. Abbiamo ritenuto opportuno iniziare uno studio di geochimica isotopica su una delle più interessanti serie evaporitiche della Sicilia e dell'Agrigentino in particolare, allo scopo di ottenere ulteriori dati sulle condizioni di sedimentazione di questi materiali, per molti aspetti niente affatto chiare nè semplici da interpretare sulla base dei dati puramente sedimentologici. Proprio in considerazione dello scopo di questo lavoro, si è preferito studiare intanto alcuni livelli con notevole dettaglio piuttosto che diluire lo stesso numero di misure su tutta la serie di Eraclea Minoa. In genere i campioni sono stati raccolti con una frequenza variabile a seconda dei materiali, intervallandoli al più di qualche decina di centimetri, in modo che tutti i tipi di sedimenti fossero rappresentati. In tutti i campioni di gesso è stata misurata la composizione isotopica sia dell'ossigeno che dello zolfo. Per alcuni di essi si è proceduto all'estrazione dell'acqua di cristallizzazione ed alla misura della composizione isotopica dell'ossigeno. Appena possibile intendiamo effettuare, sugli stessi campioni di acqua, anche misure dei rapporti D/H allo scopo di confermare o meno le deduzioni che si possono fare sulla base delle misure $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ fin qui effettuate.

Sui livelli marnosi intercalati agli strati di gesso è stata misurata sia la composizione isotopica dell'ossigeno che quella del carbonio. Le tecniche di misura utilizzate sono quelle ben note realizzate da EPSTEIN et al. (1953) per i carbonati, da LONGINELLI e CRAIG (1967) e LONGINELLI e CORTECCI (1970) per i solfati e da EPSTEIN e MAYEDA (1953) per l'acqua.

È forse opportuno fare un breve cenno al problema dell'acqua di cristallizza-

zione dei gessi. Secondo i dati di GONFIANTINI e FONTES (1963), esiste un fattore di frazionamento piuttosto rilevante (circa il 4‰) tra la composizione isotopica dell'ossigeno in una salamoia evaporante e lo stesso valore nell'acqua di cristallizzazione del gesso precipitato. Di conseguenza, è necessario procedere ad una correzione del valore di δ_{18}^{18} ottenuto per l'acqua di cristallizzazione se si vuole determinare la probabile composizione isotopica dell'acqua madre evaporante.

L'estrazione dell'acqua si effettua in una linea sotto vuoto riscaldando fino a 400° C il campione di gesso finemente macinato e condensando il vapor d'acqua estratto in una trappola raffreddata in aria liquida. Tale acqua viene poi utilizzata per il normale processo di equilibrizzazione con CO₂. I valori riportati in questa nota sono già stati corretti per l'effetto di frazionamento isotopico sopra citato.

Si deve tener conto anche della possibilità che siano intervenuti fenomeni diagenetici che possono aver determinato scambi isotopici tra l'acqua di cristallizzazione ed acque meteoriche o comunque variazioni della composizione isotopica originaria dell'acqua di cristallizzazione medesima. Ciò significa che i singoli dati ottenuti vanno considerati con cautela ed accettati solo quando esistano condizioni tali da rendere almeno improbabili errori di valutazione. Nel caso dei livelli di Eraclea Minoa presi in considerazione per questo studio, ci pare che tali condizioni esistano, sulla base di due considerazioni: *a*) gli strati di gesso selenitico massiccio esaminati hanno fornito, per il $\delta_{18}^{18}(\text{H}_2\text{O})$ valori del tutto omogenei all'interno di ogni strato, praticamente nell'ambito della riproducibilità delle misure ($1\sigma = \pm 0,2\%$ per il completo processo di estrazione dell'acqua e della sua misura); *b*) i valori di $\delta_{18}^{18}(\text{H}_2\text{O})$ rilevati sono sempre in ottimo accordo con le considerazioni che si possono fare in base ai δ_{18}^{18} e δ_{34}^{34} dei gessi e δ_{18}^{18} e δ_{13}^{13} delle marne associate. Si può quindi concludere che, almeno nel caso dei campioni studiati, i valori della composizione isotopica dell'acqua di cristallizzazione si possono considerare validi ed uguali, o perlomeno molto vicini, ai valori originali.

Una breve descrizione della sezione di Eraclea Minoa può essere trovata in DECIMA (1964) e DECIMA e WEZEL (1971).

Risultati ottenuti e loro discussione

Prendiamo prima di tutto in esame un certo numero di misure effettuate sui gessi caotici, gessareniti e balatino che costituiscono la base della serie di Eraclea. Qui abbiamo per ora determinata solo la composizione isotopica dell'ossigeno nell'acqua di cristallizzazione, ottenendo δ_{18}^{18} compresi tra +2,7 e -4,0 (contro lo standard SMOW, come definito da CRAIG (1961)). Questi valori potrebbero indicare, come sopra accennato, che ampi scambi isotopici si sono verificati tra l'acqua di cristallizzazione del gesso e le acque meteoriche. Il fatto però che *tutti* i campioni fin qui misurati siano risultati isotopicamente molto negativi, dovrebbe indicare che, comunque, i valori originali non dovevano essere molto positivi. Ciò potrebbe essere stato determinato solo da sostanziali apporti di acque meteoriche (isotopicamente piuttosto negative) nel bacino in questione. Tali acque avrebbero cioè con-

TABELLA 1

Composizione isotopica dei sedimenti del sesto ritmo di Eraclea Minoa

Campioni	$\delta_{0,18}(SO_4^{2-})$ (SMOW)	$\delta_{S,34}(SO_4^{2-})$ (MS)	$\delta_{0,18}(CO_3^{2-})$ (PDB1)	$\delta_{C,13}(CO_3^{2-})$ (PDB1)	$\delta_{0,18}(H_2O)$ (SMOW)
n.16 Selenite caotica	+17,58	+19,57			
n.15 Selenite massiccia	+17,00	+19,23			
n.14 Selenite massiccia	+17,04	+20,18			+4,58
n.13 Selenite massiccia	+17,28	+20,42			+4,69
n.12 Selenite massiccia	+17,75	+20,80			+4,76
n.11 Selenite massiccia	+17,43	+21,38			+4,69
n.10 Selenite massiccia	+18,00	+21,05			+4,50
n. 9 Strati di gesso cm.spessi	+16,47	+21,08			+3,95
n. 8 Strati di gesso cm.spessi	+18,74	+21,49			+3,60
n. 7 Strati di gesso cm.spessi	+19,15	+21,91			
n. 6 Strati di gesso cm.spessi	+18,35	+18,65			+3,02
n. 5 Marna con gesso	+10,82	+ 3,98	-2,08	+1,80	
n. 4 Calcare tipo "craie"			-1,88	+1,64	
n. 3 Calcare tipo "craie"			-1,43	+1,12	
n. 2 Arenaria marnosa con gesso + 6,40		+ 8,68	-2,29	-0,94	
n. 1 Arenaria marnosa con gesso + 2,94		+ 6,84	-1,16	-0,61	

tribuito a contenere entro limiti piuttosto bassi i $\delta_{0,18}$ delle acque madri evaporanti. La variabilità dei valori potrebbe giustificarsi con l'effetto di apporti discontinui e di entità diverse, come è del resto logico aspettarsi in condizioni naturali.

I dati ottenuti dai campioni del sesto e settimo livello evaporitico sono riportati nelle Tabelle 1 e 2. In questo caso si può dire che i risultati indicano in maniera inequivocabile le condizioni ambientali di precipitazione dei singoli campioni.

Misure non ancora completate, effettuate su campioni del quinto ritmo, hanno messo in evidenza, nella parte superiore dei sedimenti di questo livello, una brusca variazione dei rapporti isotopici rilevati verso valori assai più negativi, variazione che dovrebbe indicare una rapida evoluzione nella situazione del bacino, per apporto di rilevanti quantità di acqua meteorica, verso un ambiente analogo a quello generalmente indicato col termine lago-mare. Queste condizioni dovrebbero aver sostanzialmente influito sulla sedimentazione che infatti passa rapidamente dalla deposizione di materiale evaporitico ad una deposizione di marne argillose abbastanza potenti che costituiscono l'elemento di separazione tra il quinto ed il sesto ritmo.

I sedimenti del sesto ritmo iniziano (campioni dal n. 1 al n. 5) mostrando composizioni isotopiche tali da dover concludere che la situazione di lago-mare, verificatasi alla fine del quinto ritmo, era ancora esistente, pur se in situazione transitoria. Nell'intervallo tra il campione n. 5 ed il n. 6 ha luogo la variazione ambientale, determinata dall'afflusso di acqua marina in quantità certamente rilevante. Tale acqua, miscelata con i residui più o meno concentrati del precedente ambiente, inizia il suo ciclo evaporitico che, come mostrano sia i valori «normali» del

TABELLA 2

Composizione isotopica dei sedimenti del settimo ritmo di Eraclea Minoa

Campioni	$\delta_{0^{18}}(\text{SO}_4^{2-})$ (SMOW)	$\delta_{S^{34}}(\text{SO}_4^{2-})$ (MS)	$\delta_{0^{18}}(\text{CO}_3^{2-})$ (PDB1)	$\delta_{C^{13}}(\text{CO}_3^{2-})$ (PDB1)	$\delta_{0^{18}}(\text{H}_2\text{O})$ (SMOW)
n.31 Calcarente gessosa	+ 8,57	-10,61	-0,31	-0,82	
n.30 Marna con gesso	- 2,10	-20,41	-0,77	-1,45	
n.29 Marna con gesso	+ 4,32	+ 3,40			
n.28 Strati gesso cm.spessi	+12,40	+ 5,90			
n.27 Strati gesso cm.spessi	+18,73	+10,71			+5,58
n.26 Marna con gesso	+ 9,01	- 7,90	+0,63	+0,25	
n.25 Strati gesso cm.spessi	+18,76	+21,02			+4,98
n.24 Strati gesso cm.spessi	+18,30	+22,41			+5,20
n.23 Selenite massiccia	+18,69	+20,08			+4,55
n.22 Selenite massiccia	+18,33	+20,51			+5,12
n.21 Selenite massiccia	+18,58	+21,66			+5,50
n.20 Selenite massiccia	+17,92	+20,09			+5,38
n.19 Selenite massiccia	+17,70	+17,04			+5,50
n.18 Selenite massiccia	+19,14	+18,90			+4,78
n.17 Strato selenitico dm.spesso	+16,87	+18,80	-2,45	-1,10	
n.16 Marna con gesso	+15,43	+17,72	-3,16	-1,08	
n.15 Strati gesso cm.spessi	+19,44	+20,49			+4,30
n.14 Marna e gessi	- 6,92	-11,38	-1,59	-0,18	
n.13 Gessarenite	+ 7,86	-19,04			
n.12 Gessarenite	+ 6,34	-17,07			+2,53
n.11 Gessarenite	+ 2,47	-15,57			
n.10 Gessarenite	- 0,35	-28,31	+0,78	+0,37	
n. 9 Gesso a strati sottili	- 1,27	-23,81			
n. 8 Gesso a strati sottili	+ 1,26	-20,08			+2,40
n. 7 Marna con gesso	+ 2,58	-24,22	-2,26	-0,57	
n. 6 Marna con gesso	+ 1,42	-24,80	-2,00	-0,59	
n. 5 Marna con gesso	- 0,81	-25,20	-1,10	-0,07	
n. 4 Gessarenite calcarea	+ 0,55	-25,55	-2,23	-0,40	
n. 3 Gesso a strati sottili	+ 5,33	-25,98			
n. 2 Marna con gesso	+ 0,12	-26,54	-2,60	-1,04	+1,30
n. 1 Marna con gesso	+ 1,76	-16,29	-2,95	-1,44	+0,98

$\delta_{0^{18}}(\text{SO}_4^{2-})$ e $\delta_{S^{34}}(\text{SO}_4^{2-})$, sia i valori rapidamente crescenti del $\delta_{0^{18}}(\text{H}_2\text{O})$, porta alla deposizione di evaporiti in condizioni di acque madri sempre più concentrate. Si deve tuttavia supporre che il bacino non abbia mai raggiunto condizioni di secchezza o di elevatissima concentrazione. Ciò sembra comprovato più che dall'assenza nella serie anche solamente di tracce di cloruri depositi (cloruri assenti del resto sistematicamente in questa serie come in numerose altre sia della Sicilia che del continente e del fondo del Mediterraneo) dal valore del $\delta_{0^{18}}(\text{H}_2\text{O})$ che, pur diventando progressivamente più positivo, rimane tuttavia assai lontano dai valori medi che si riscontrano oggi nelle acque madri delle saline all'atto della deposizione del gesso (da circa +8 a circa +13‰). Ciò potrebbe spiegarsi con una continua addizione di acqua dolce al bacino evaporante, in quantità non sufficiente ad impedire la progressiva concentrazione della salamoia ma sufficiente a limitare

nel tempo l'evoluzione della sua composizione isotopica verso valori molto più positivi.

La sedimentazione evaporitica viene bruscamente troncata al livello del campione n. 16 per dar luogo alla deposizione di un altro di quegli strati marnoso-argillosi che normalmente separano l'uno dall'altro i cicli evaporitici della serie di Eraclea Minoa.

In prima istanza, ed in attesa di misure dirette su questo materiale, si può attribuire tale sedimento all'instaurarsi di un'ulteriore fase di ambiente lago-mare, come del resto chiaramente indicato dai campioni dal n. 1 al n. 14 del settimo ritmo. Per quanto riguarda il δ_{O}^{18} ed il δ_{S}^{34} del solfato, i primi campioni di tale ritmo mostrano valori tra i più negativi mai misurati in materiali evaporitici messiniani. Le variazioni più vistose si hanno nel caso del $\delta_{\text{S}}^{34}(\text{SO}_4^{2-})$ che raggiunge valori di circa 50‰ più negativi di quelli medi di evaporiti « marine » (+22 circa). La stessa acqua di cristallizzazione dei campioni n. 1 e n. 2 ha un δ_{O}^{18} addirittura inferiore a quello del Mediterraneo attuale e dell'ordine di grandezza di quello di un normale lago di acqua dolce del tipo dei laghi di Bracciano, Trasimeno ecc.. In tale ambiente dovevano alternativamente prevalere apporti di acque meteoriche o di acque marine, acque che spesso dovevano aver dilavato e riportato in soluzione precedenti materiali evaporitici. Nell'ambiente di lago-mare tali soluzioni dovevano essere sottoposte ad intense attività biologiche, con ogni probabilità batteriche di tipo ossidativo-riduttivo. A seconda degli ambienti e del variare quindi del valore di E_h potevano verificarsi le ampie variazioni isotopiche rilevate sia nel δ_{O}^{18} che nel δ_{S}^{34} , anche se non è del tutto chiaro il processo che può determinare valori negativi così generalizzati della composizione isotopica dello zolfo. Apporti di acqua marina prevalevano per esempio al livello dei campioni 10-11 e 14-15 mentre apporti di acqua meteorica dovevano essere dominanti al livello dei campioni 15-16, 25-26 e 29-30.

La composizione isotopica dell'acqua di cristallizzazione risulta più positiva (dopo la fase evolutiva iniziale) che non nel ritmo precedente, rimanendo però sempre largamente al di sotto dei valori prevedibili.

Da questo primo sintetico quadro della situazione ci si può rendere immediatamente conto di quanto complessa fosse la situazione ambientale del bacino in esame. Si deve però mettere in evidenza il fatto che tale complessità e mutevolezza di ambienti non può assolutamente essere considerata una caratteristica particolare di tale bacino. Anzi, si può dire che, dovunque vengano condotti studi di geochimica isotopica, in Sicilia, nell'Italia continentale, o sui materiali recuperati dalle carote DSDP, si ottengono risultati che concordano nel sottolineare questo carattere di estrema variabilità ambientale. L'elemento caratterizzante era la continua alternanza di apporti di acqua meteorica ed acqua marina con conseguenti mutevoli condizioni di potenziale ossido-riduttivo e passaggi alternativi da fasi di precipitazione a fasi di ridissoluzione. In tali condizioni si doveva ovviamente passare anche da ambienti ostili a qualsiasi forma di vita ad ambienti con ricca fauna, come ad esempio

provato dagli abbondanti reperti di pesci fossili nel balatino della Sicilia occidentale, reperti tanto conosciuti ed apprezzati dai dilettanti locali quanto, purtroppo, sconosciuti o misconosciuti dai ricercatori.

La variabilità degli ambienti ed il continuo, evidente e talvolta massiccio apporto di acque meteoriche rilevati in tutti i bacini presi in considerazione fino ad oggi, suggeriscono alcune considerazioni di carattere generale sulla crisi di salinità. Queste considerazioni vengono per ora volutamente limitate nel senso di evitare una loro contrapposizione ad alcune delle ipotesi oggi più accreditate. Ciò potrà avvenire, se sarà il caso, quando avremo a disposizione una quantità di dati assai maggiore, tale da chiarire definitivamente alcuni dei punti controversi. Ci si può comunque domandare quale possa essere la validità di un qualsiasi « modello » per tale crisi di salinità. Infatti, l'aderenza di un modello ad un determinato fenomeno è tanto maggiore quanto minore la variabilità delle diverse componenti che concorrono a determinare il fenomeno stesso. Le risultanze geochimiche sembrano provare l'opposto e cioè una variabilità esasperata delle componenti stesse.

Ci si potrebbe poi domandare (e solo in apparenza paradossalmente) se la crisi di salinità messiniana non sia più interessante per il ruolo giocato dalle acque meteoriche piuttosto che per quello giocato dall'acqua marina. In opportune condizioni di alimentazione dovrebbe essere possibile completare un ciclo sedimentario come quello messiniano in un tempo relativamente brevissimo. Tenendo conto dello spessore medio di evaporiti rilevato nel Mediterraneo dalle prospezioni geofisiche (FINETTI e MORELLI, 1972), sarebbe necessario evaporare una colonna d'acqua marina dell'ordine di 80.000 metri per deporre tali sedimenti, della potenza di un chilometro circa. L'eccesso di evaporazione nel Mediterraneo attuale (superiore ad un metro l'anno) porterebbe all'evaporazione di una tale colonna d'acqua in un tempo dell'ordine di 100.000 anni o poco più. La durata del Messiniano è oggi generalmente valutata intorno al milione-milione e mezzo di anni. Per giustificare una tale durata o si ammettono periodi di secchezza superiori di un ordine di grandezza rispetto ai periodi di « evaporazione » o si ammette un ruolo dominante giocato dalle acque meteoriche in questa complessa « lotta contro il tempo ». È nostra opinione che una risposta a questi problemi potrà venire più facilmente da studi di tipo geochimico che da studi puramente geologici o sedimentologici.

BIBLIOGRAFIA

- CRAIG H. (1961) - *Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters*. Science, 133, 1833-1834.
- DECIMA A. (1964) - *Ostracodi del genere Cyprideis Jones del Neogene e del Quaternario italiani*. Paleont. Ital., 57, 81-133.
- DECIMA A., WEZEL F. C. (1971) - *Osservazioni sulle evaporiti messiniane della Sicilia centro-meridionale*. Riv. Min. Sic., 130-132, 172-187.
- EPSTEIN S., BUCHSBAUM H. A., LOWENSTAM H. A., UREY H. C. (1953) - *Revised carbonate-water isotopic temperature scale*. Bull. Geol. Soc. Am., 64, 1315-1326.

- EPSTEIN S., MAYEDA T. K. (1953) - *Variations of the O^{18}/O^{16} content of waters from natural sources*. Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 213-224.
- FINETTI I., MORELLI C. (1972) - *Wide scale digital seismic exploration of the Mediterranean Sea*. Boll. Geof. Teor. Appl., 14, 291-311.
- GONFIANTINI R., FONTES J. C. (1963) - *Oxygen isotopic fractionation in the water of crystallization of gypsum*. Nature, 200, 644-646.
- HARDIE L. A., EUGSTER H. P. (1971) - *The depositional environment of marine evaporites: a case for shallow, clastic accumulation*. Sedimentology, 16, 187-220.
- LONGINELLI A., CORTECCI G. (1970) - *Composizione isotopica dell'ossigeno nei solfati. Tecniche di misura*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 26, 733-743.
- LONGINELLI A., CRAIG H. (1967) - *Oxygen-18 variations in sulfate ions in sea-water and saline lakes*. Science, 156, 56-59.
- OGNIBEN L. (1955) - *Inverse graded bedding in primary gypsum of chemical deposition*. J. Sedim. Petrol., 25, 273-281.
- OGNIBEN L. (1957) - *Petrografia della serie solfifera siciliana e considerazioni geologiche relative*. Mem. Descrit. Carta Geol. Ital., 33, 1-275.
- RYAN W. B. F., HSU K. J. (1973) - *Initial reports of the Deep Sea Drilling Project, Washington, U.S. Gov. Print. Office, XIII, 1-1415*.