

S. CALDERONE *, G. DONGARRÀ *, M. LEONE *, A. LONGINELLI *

SIGNIFICATO DELLE « CLAY-IRONSTONES » NELLA SUCCESSIONE IMERESE (SICILIA)**

RIASSUNTO. — Nella successione imerese, in Sicilia, vengono identificate due formazioni tipo « clay-ironstone » in facies carbonatica, rispettivamente di età Dogger-Malm ed Eocene-Oligocene. La prima è inserita in un affioramento di chert stratificato, la seconda in un orizzonte di quarzareniti e di calcari costituiti da detriti fossili.

I livelli carbonatici della formazione più antica sono essenzialmente costituiti da carbonati misti della serie (Fe, Mn, Ca, Mg) CO₃ con termini che vanno dalla siderite ricca in Mn e Ca a calcite ricca in Fe e Mn. Subordinatamente presente la francolite. Alcuni livelli sono definiti dall'associazione manganosiderite-chert-clorite ricca in Fe. Sono periodicamente presenti impronte di cristalli attribuiti ad originari cristalli di gesso.

La facies carbonatica della formazione più giovane è caratterizzata da siderite più o meno ricca in Mg, Ca, Mn in paragenesi con clorite ricca in Fe, megaquarzo ed occasionalmente con pirite.

Le determinazioni di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ nei carbonati delle due formazioni portano ad una distribuzione in due gruppi di valori rispettivamente $\delta^{13}\text{C}$ da -4 a $-10,5$; $\delta^{18}\text{O}$ da 0 a $+5$ e $\delta^{13}\text{C}$ da -1 a $+0,5$; $\delta^{18}\text{O}$ da $+3,5$ a $+6$.

Le relazioni tra i dati composizionali e le caratteristiche tessiturali delle rocce inducono a ritenere che esse si sono formate in bacini poco profondi, ristretti, caratterizzati da periodica attività evaporitica e da influssi di acque sotterranee. L'origine dei carbonati misti è attribuita a siderizzazione, in diagenesi precoce, di sedimenti costituiti da CaCO₃, con un sostanziale contributo di CO₂ biogenica.

Dal punto di vista della evoluzione del bacino, ciò trova riscontro nell'esame dei carbonati calcio-magnesiaci e delle loro relazioni genetiche con lo chert nella successione studiata. I fenomeni esaminati sono: presenza di cristalli di dolomite con zone di ankerite e di ossidi di ferro; fenomeni di sostituzione reversibile calcite-chert; presenza di sedimenti laminati a composizione calcite-dolomite.

I risultati delle analisi isotopiche confermano quelli ottenuti con le osservazioni tessiturali e con i dati composizionali.

ABSTRACT. — In the Imerese sequence, in Sicily, two clay-ironstones, in carbonate facies, are identified, respectively of Dogger-Malm and Eocene-Oligocene age. The first one is inserted in a bedded chert formation, the second one in a formation of quartzarenites and biocalcarenes.

The carbonate beds of the oldest formation are, essentially, composed of mixed carbonate series (Fe, Mn, Ca, Mg) CO₃, ranging from Mn, Ca-rich siderite to Fe, Mn-rich calcite. Francolite is, occasionally, present. Some beds are characterized by the association Mn siderite-chert-Fe rich chlorite. Crystal molds, referred to primary gypsum crystals, are periodically present.

The carbonate facies of the earliest formation is characterized by siderite more or less rich in Mn, Mg, Ca, associated with Fe-rich chlorite, megaquartz and, sometimes, pyrite.

The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values, in the carbonates of the two clay-ironstones are arranged in

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, via Archirafi n. 36, Palermo, Italia. ** Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R.

two groups, respectively $\delta^{18}\text{C}$ from -4 to -10.5 ; $\delta^{18}\text{O}$ from 0 to $+5$ and $\delta^{13}\text{C}$ from -1 to $+0.5$; $\delta^{18}\text{O}$ from $+3.5$ to $+6$.

The relationships between the compositional data and the textural characteristics of the rocks lead to believe that they are formed in shallow-water basin, with periodical evaporitic episodes and ground water influxes. The origin of the mixed carbonates is attributed to the conversion into siderite, in early diagenesis, of calcitic sediments, with a substantial contribution of biogenic CO_2 .

With respect to the basin evolution this is verified by the examination of the genetic relations between Ca-Mg carbonates and chert in the studied sequence. The phenomena examined are: occurrence of dolomite crystals with Fe-dolomite and Fe-oxides zones; reversible replacement of chert-carbonate; occurrence of laminated sediments consisting of calcite interlayered with zoned dolomite crystals.

The results of the isotopic analyses confirm the ones obtained from compositional data and textural observations.

Introduzione

La successione imerese, che va dal Trias al Miocene, è stata oggetto di studio da parte di molti Autori, soprattutto per quello che riguarda gli aspetti genetici delle dolomie Fanusi e dei livelli calcarei della Formazione Crisanti. Le une e gli altri sono stati interpretati come sedimenti neritici comprovanti la migrazione delle facies di scogliera della piattaforma Panormide verso il bacino imerese (SCHMIDT DI FRIEDBERG, BARBIERI e GIANNINI, 1960; BROQUET, 1968).

SCANDONE et alii (1972), al contrario, considerano le dolomie Fanusi e i livelli calcarei della Crisanti come depositi clastici di bacino abbastanza profondo (dell'ordine di migliaia di metri), corrispondenti, quindi, a tipiche brecce di fianco. Secondo questi Autori anche tutti gli altri orizzonti calcarei della successione imerese, al di sopra della formazione Scillato, di età Trias sup., rappresentano depositi « addizionati », caratterizzanti un ambiente di sedimentazione di mare profondo.

BERNOULLI e JENKYNs (1974) concordano con tale interpretazione.

Nella successione imerese era riconosciuta e descritta (CALDERONE e LEONE, 1967) una formazione tipo « clay-ironstone » di età oligocenica, in facies geochimica carbonato-silicatica con predominanza sideritica. Nella stessa successione, affiorante nella sezione di Sclafani, è ora individuata, intercalata alle argilliti e ai « bedded cherts » del Dogger-Malm, un'altra « clay-ironstone » dello stesso tipo.

È noto che le formazioni di Ferro sono considerate, in genere, sedimenti di origine chimica, formatesi in bacini di acque salmastre o marine a circolazione ristretta o in mari marginali di limitate estensioni (JAMES, 1954 e 1966; GOVETT, 1966). Comuni i riscontri in ambienti di acque dolci soprattutto per quello che riguarda le « ironstones » in facies carbonatica (WELAN e ROBERTS, 1973; POSTMA, 1977).

La complessità della loro formazione, resa ancora più grave dagli scarsissimi riscontri attuali, è legata ai problemi della origine e del trasporto del ferro e ai meccanismi di formazione delle varie fasi mineralogiche nelle loro reciproche implicazioni paragenetiche. Le « ironstones », così come le « iron-formations » del Precambriano, vengono suddivise in quattro facies geochimiche, sulla base del minerale di ferro predominante (ossido-silicato-carbonato-solfuro) (JAMES, 1954 e 1966; BOR-

CHERT, 1960). Questa suddivisione ha una base teorica stabilita dalla distribuzione dei campi di stabilità delle fasi del Fe espressi in termini di Eh e pH e pertanto può riflettere, attraverso un corretto confronto con le esperienze sul terreno, il carattere dell'ambiente di formazione. Recentemente KIMBERLY (1978) ha proposto una classificazione paleoambientale delle formazioni ricche in Fe sulla base dei caratteri litologici e delle strutture sedimentarie riguardanti anche le rocce nel cui orizzonte esse sono inserite.

Il significato della presenza di « clay-ironstones » nella successione studiata costituisce quindi un elemento interessante nel globale, controverso quadro geologico in cui esse sono inserite, soprattutto per quello che riguarda lo studio della evoluzione del bacino imerese in relazione agli ambienti che lo hanno caratterizzato.

A questo scopo vengono esaminate le caratteristiche mineralogiche e geochemiche delle varie facies carbonatiche della successione, attraverso lo studio delle paragenesi e le relazioni di queste con gli elementi tessiturali riguardanti anche i rapporti chert-carbonati. L'indagine geochemica è completata da misure degli isotopi stabili del Carbonio e dell'Ossigeno e dall'esame comparativo dei risultati nelle « ironstones » e nelle altre facies carbonatiche.

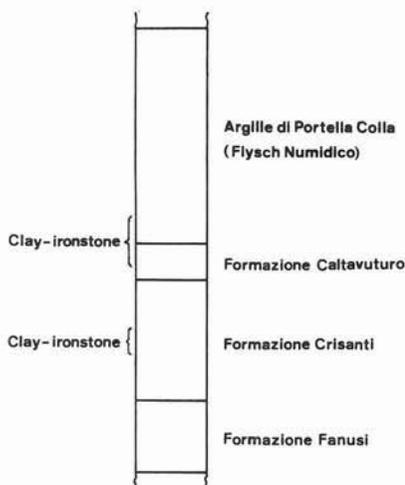
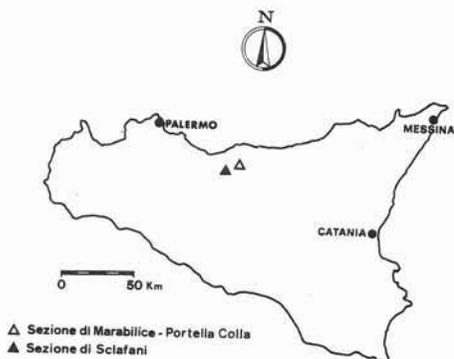


Fig. 1. — Indicazione delle zone studiate e colonna stratigrafica della successione imerese nelle due sezioni.

una « clay-ironstone » in facies carbonatica (spessore circa 50 m) definita da strati discontinui e corpi concrezionari dello spessore di 10-15 cm essenzialmente costi-

Lineamenti geologici

Nella fig. 1 sono indicate le zone studiate e la colonna stratigrafica della successione imerese nella sezione di Sclafani (F.° 259, tav. Caltavuturo) e in quella di Portella Colla (F.° 260, tav. Pizzo Carbonara).

La successione è costituita da:

- 1) Formazione Fanusi: dolomie e brecce dolomitiche (spessore 200 m; età Lias inf.).
- 2) Formazione Crisanti: argilliti, calcari detritici a grana fine e calcareniti gradate (80 m; Lias medio-sup.); argilliti, « bedded cherts », calcareniti, microbrecce calcaree, con intercalata

tuiti da (Fe, Mn, Ca, Mg) CO₃ e da interstrati di argilliti (spessore complessivo 150 m, età Dogger-Malm); breccie grossolane ad Ellipsactinia e calcareniti gradate (40 m, Giurassico sup.-Cretaceo inf.); argilliti, radiolariti, calcareniti e microbreccie calcaree silicizzate (60 m, Cretaceo inf. e medio); breccia grossolana ad elementi calcarei (15 m, Cretaceo sup.).

- 3) Formazione Caltavuturo: calcareniti più o meno sideritizzate, calcareniti ed argilliti (spessore 100 m; età: Eocene).
- 4) Argille di Portella Colla (Flysch Numidico): argilliti, microbreccie calcaree più o meno sideritizzate, « clay-ironstone » in facies carbonatica, quarzareniti (spessore 600 m circa; età: Oligocene).

Mineralogia e tessitura delle facies

L'esame delle relazioni tra la mineralogia e le caratteristiche tessiturali dei vari tipi litologici viene fatto nell'ordine che caratterizza alcune delle unità della successione. Le « clay-ironstones », rispettivamente della formazione Crisanti e delle formazioni Caltavuturo-Portella Colla, che costituiscono l'oggetto principale del presente studio, avranno una trattazione distinta.

Formazione Crisanti

Argilliti. Si presentano fogliettate, di colore bruno o nerastro, in alternanza a « bedded cherts », turbiditi calcaree e calcari detritici a grana fine più o meno silicizzati. Lo spessore dei singoli livelli è molto modesto, raggiungendo raramente i due o tre centimetri. L'analisi ai raggi X su aggregati orientati rivela la presenza di quarzo e illite. Sporadica la caolinite. Talora vengono rilevate quantità assai modeste di clorite ricca in ferro, in quelle argilliti sotto e soprastanti la « clay-ironstone ».

« Bedded cherts » e radiolariti. Sono molto diffusi, costituendo gran parte dei tipi litologici intercalati alle argilliti. Le radiolariti vere e proprie sono comunque poco comuni e limitate alla parte alta della sezione in esame.

Una caratteristica comune è la presenza di discrete quantità di materia organica, spesso conservata in micronucleazioni di pirite, disposta in plaghe o lettini subparalleli alla stratificazione, in una massa di fondo di quarzo cripto e microcristallino associato talora a materiale argilloso-carbonatico (fig. 2). La sostanza organica è solitamente in un elevato stato di ossidazione che non consente l'identificazione della sua originaria natura. Nelle rare radiolariti si ritrovano frustule e spicole di spugna e resti di radiolari molto frequentemente sostituiti da calcite.

Nei « bedded cherts » si notano microunità di forma rotondeggiante, costituite da quarzo calcedonico e quarzo microgranulare, evidenza di una derivazione da intramicriti ora completamente silicizzate. Non vengono riscontrate fasi instabili della SiO₂, come opale CT (α -cristobalite disordinata e α -tridimite), opale A (altamente disordinato, quasi amorfo) secondo la terminologia di JONES e SEGNET (1971).

Rimarchevole la presenza sporadica ma costante, nei « bedded cherts » sottostanti la « clay-ironstone », di clorite ricca in Fe in forma di pellets dalle dimen-

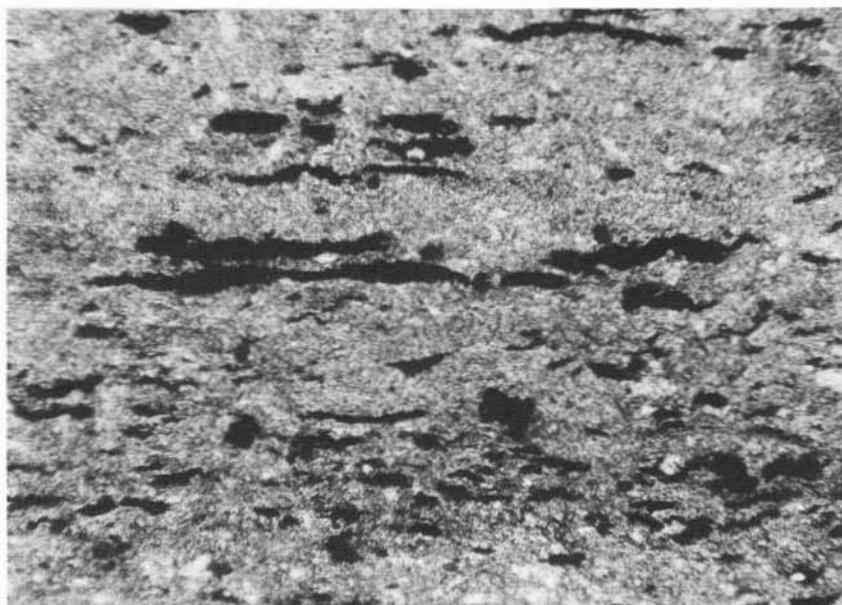


Fig. 2. — Formazione Crisanti. Materia organica in lettini subparalleli alla stratificazione nei « bedded cherts ». Ingr. lineari 150, solo polarizzatore.

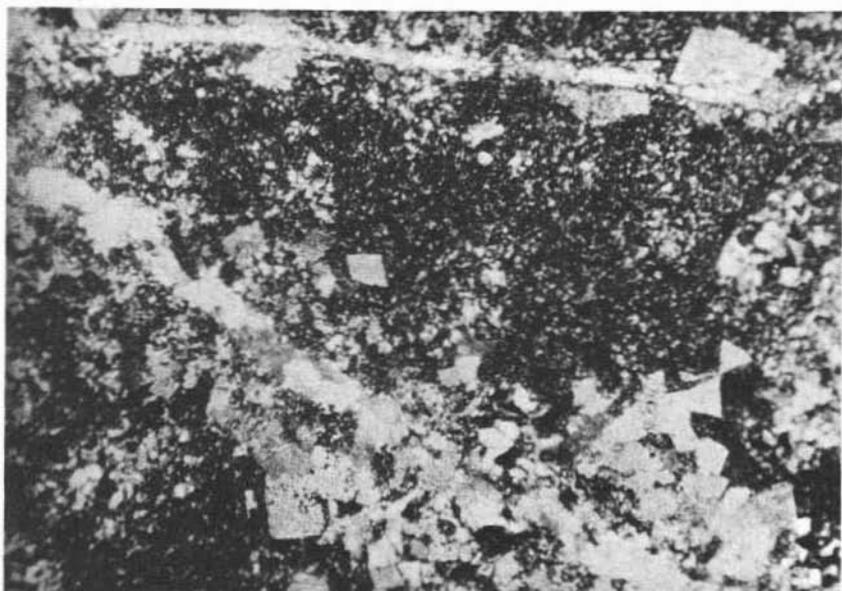


Fig. 3. — Formazione Crisanti. Calcite neogenica in « pearl-strings » e romboedri nello chert. Ingr. lineari 85, nicols incrociati.

sioni variabili (10-100 μ). La clorite, presumibilmente autigena, corrisponde sempre, dal punto di vista della struttura cristallina, al politipo Ib.

Brecciole e intramicriti talora oolitiche più o meno silicizzate. Caratterizzano la parte bassa della sezione, al di sopra delle dolomie Fanusi.

Sono costituite da numerosi allochimici di forma varia, in genere rotondeggianti, talvolta ben costipati e di dimensioni variabili tra 100 e 300 μ . Essi sono costituiti prevalentemente da frammenti di micrite a tessitura uniforme e subordinatamente da ooliti, resti fossili e resti di probabile origine algale. Meno frequentemente questi livelli sono rappresentati da oomicriti. Il cemento è costituito in prevalenza da micrite ma non mancano casi in cui la sparite è presente in discrete quantità. Quasi costantemente si notano resti di materia organica in piccoli lettini discontinui, subparalleli alla stratificazione.

I tipi litologici descritti risultano spesso interessati da un processo di silicizzazione più o meno spinto. In alcuni campioni, dove il fenomeno è più vistoso, sia gli allochimici che il cemento risultano sostituiti da « chert ». In questi casi possono ancora notarsi le impronte degli allochimici per le maggiori dimensioni dei granuli di quarzo che li costituiscono.

Frequentemente è presente calcite di neoformazione che si manifesta in plaghe o in cristalli a perfetto contorno romboedrico e spesso sotto forma di « pearl strings » (fig. 3). Come è noto (CHANDA et alii, 1976; MÍŠIK, 1971), questo particolare aspetto della calcite in cristalli idiomorfi, che si sviluppano al di là del margine delle venette, sta a significare il simultaneo riempimento delle fratture di contrazione da parte della calcite in una massa costituita da silice ancora sotto forma di gel e quindi di consistenza gelatinosa. Non mancano i romboedri di calcite dispersi nello chert. È lecito ritenere che gli episodi genetici della calcite neogenica siano quasi contemporanei alla formazione dello chert.

Non mancano episodi di generazioni successive di calcite.

Quando la silicizzazione è meno spinta vengono interessati soltanto gli allochimici restando inalterata la matrice micritica (fig. 4). Questi casi, abbastanza frequenti, possono essere ricondotti ad un processo selettivo di silicizzazione in microambienti caratterizzati dalla presenza di sostanza organica (SIEVER, 1962). La decomposizione di questa, in ambiente ossidante, determina un locale abbassamento di pH che comporta una mobilitazione del carbonato e una precipitazione, al suo posto, di silice. Tale processo può operare soltanto in diagenesi piuttosto precoce, nello stadio di precompattazione, poichè sia l'attività batterica che l'ossidazione della sostanza organica cessa nei sedimenti già consolidati.

I sedimenti della sezione in esame, interessati dalla silicizzazione, presentano tipici fenomeni di sostituzione reversibile calcite-chert, regolati da condizioni chimico-fisiche che possono dare informazioni sul tipo e sull'ambiente di diagenesi. SIEVER (1962) e WALKER (1962) suggeriscono che la sostituzione reversibile calcite-chert può prendere luogo dove le fluttuazioni del pH avvengono in condizioni di forte alcalinità; queste fluttuazioni sono causate dalle variazioni della quantità di CO_2 disciolta, derivata sia dalla decomposizione della sostanza organica contenuta nel sedimento o, in aree ad attiva circolazione di acque sotterranee, dall'aria del suolo e dell'atmosfera.

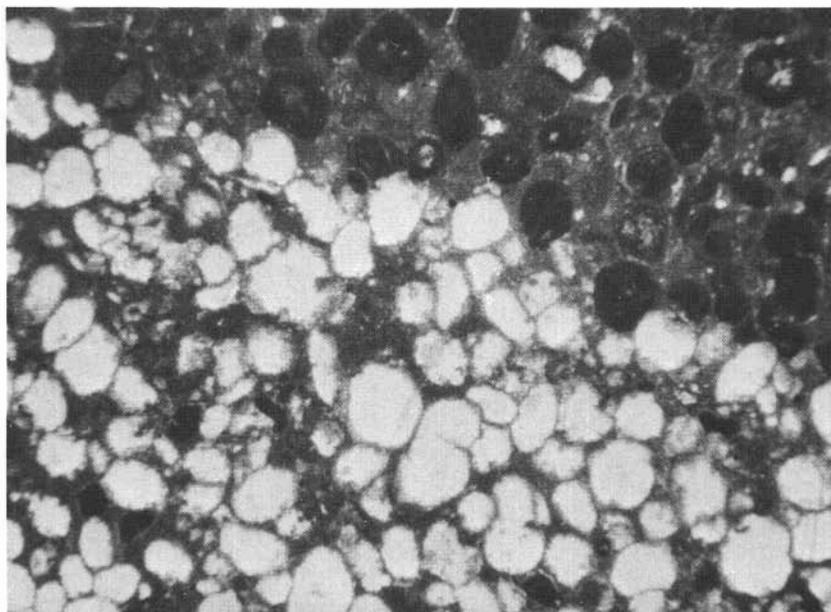


Fig. 4. — Formazione Crisanti. Intramicrite oolitica caratterizzata da fenomeni di silicizzazione selettiva che interessa preferenzialmente gli allochimici. Ingr. lineari 35, solo polarizzatore.

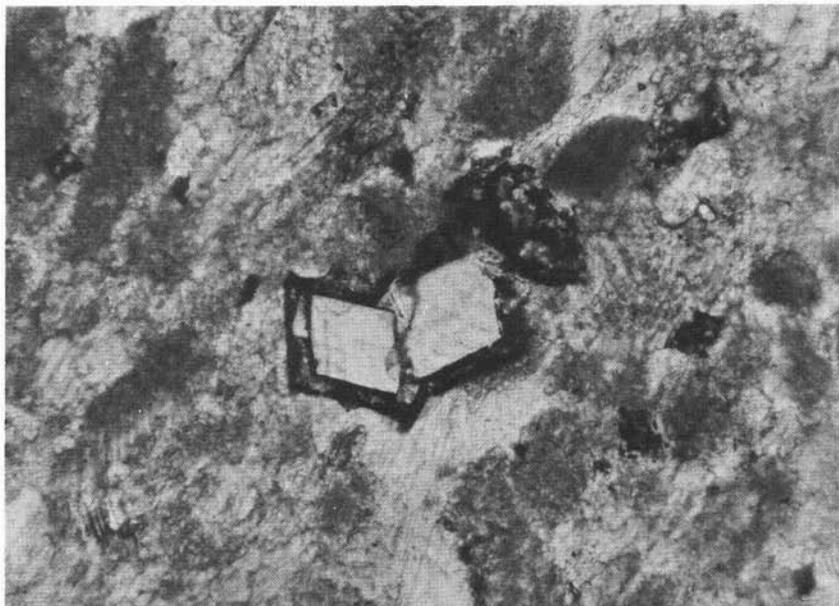


Fig. 5. — Formazione Crisanti. Cristalli zonati di dolomite. La zona di ankerite è messa in evidenza dalla colorazione con ferricianuro di potassio. Ingr. lineari 200, solo polarizzatore.

Ricordiamo che la parte inferiore della formazione Crisanti (Lias medio-sup.) è rappresentata da argilliti e da calcari detritici a grana da media a fine, più o meno silicizzati.

La loro caratteristica macroscopica più evidente è la presenza di laminazioni più o meno marcate, che talora trovano corrispondenza nelle osservazioni al microscopio in sezioni sottili.

Vengono segnalati due aspetti composizionali e tessiturati: cristalli zonati e laminazioni, su scala millimetrica, calcite-dolomite.

L'esame composizionale e tessiturale è stato fatto mediante saggi colorimetrici selettivi con soluzioni di alizarina rosso-sodica e di ferricianuro di potassio e in alcuni casi con microsonda.

I cristalli zonati di dolomite si ritrovano nella matrice micritica, nel cemento sparitico e nello chert. Essi, di dimensioni variabili tra 50 e 100 μ , sono costituiti, generalmente, da un nucleo di dolomite (Ca-dolomite) e da almeno una zona a composizione ankeritica (fig. 5). L'ankerite presenta spesso sensibili contenuti in Mn, come viene rivelato dalle scansioni in microsonda. In molti casi è presente anche una zona ad ossidi di ferro, probabilmente ematite, con resti di ankerite in continuità ottica con la zona non ossidata. Sono abbastanza comuni anche dei piccoli romboedri di ankerite totalmente ossidati e costituiti da ematite (fig. 6).

Talora vengono osservati vistosi fenomeni di digestione da parte della micrite o della microsparite del cemento, indicanti condizioni di dedolomitizzazione (fig. 7).

Relativamente ai cristalli zonati descritti è lecito ritenere che la loro formazione sia il risultato di variazioni composizionali, nel tempo, delle soluzioni interstiziali durante la diagenesi non tardiva. L'ammissione è fondata sulle seguenti considerazioni:

- 1) la dolomitizzazione è avvenuta nel bacino di sedimentazione, come indicano le relazioni tessiturali dei cristalli di dolomite nei riguardi della matrice micritica e degli allochimici (fig. 5 e 7);
- 2) le zone ad ematite sono, chiaramente, il risultato di ossidazione di corrispondenti zone ad ankerite (evidenti, anche in cristalli non zonati, le pseudomorfofi di ematite in ankerite (fig. 6)). Risultano evidenti in molti casi, le tessiture di corrosione nel nucleo dolomitico dei cristalli, al contatto con la zona ad ematite. La corrosione può essere imputata all'abbassamento del pH, legato all'ossidazione della ankerite ad ematite: $2\text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2 e^-$ (fig. 7);
- 3) in uno stesso cristallo la zona ad ematite, è spesso seguita da una zona non alterata ad ankerite e questa da una nuova zona ad ematite: se l'ossidazione prendesse luogo dopo il completamento del cristallo, anche la zona intermedia ad ankerite dovrebbe essere ossidata.

Sulla base di queste considerazioni è facile pensare che la formazione dei cristalli di dolomite sia avvenuta prima della compattazione in un ambiente di mare basso. In esso, a condizioni di acque stagnanti, favorevoli alla mobilizzazione del Fe per abbassamento di Eh e alla formazione conseguente di ankerite, si sarebbero alterate condizioni di turbolenza per influsso di acque dolci o anche marine ossige-

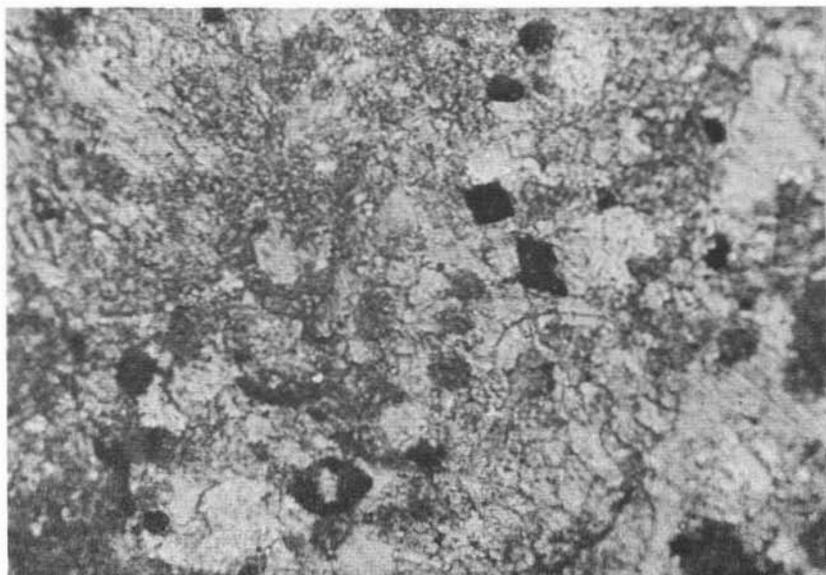


Fig. 6. — Formazione Crisanti. Romboedri di ankerite totalmente ossidati in ematite. Ingr. lineari 200, solo polarizzatore.

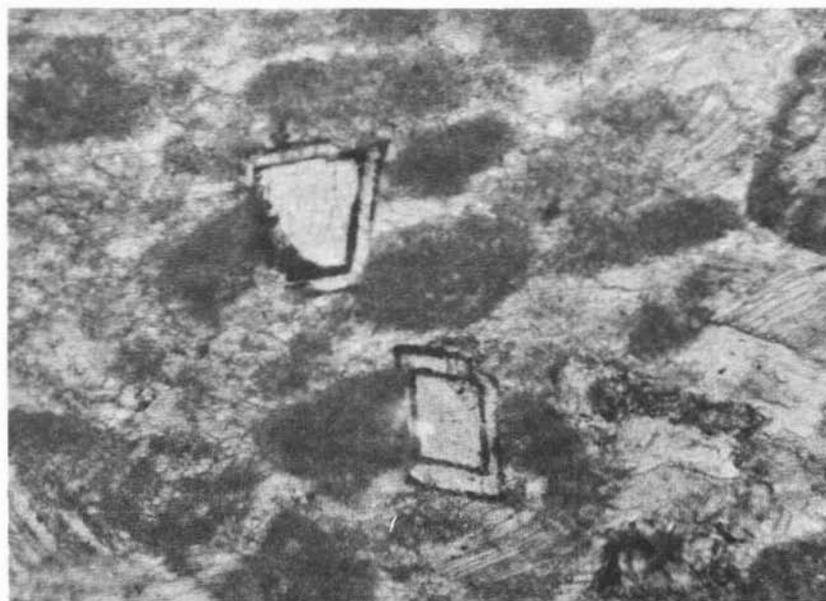


Fig. 7. — Formazione Crisanti. Fenomeni di parziale dedolomitizzazione in cristalli zonati di dolomite. Ingr. lineari 200, solo polarizzatore.

nate con conseguente ossidazione dell'ankerite precedentemente formatasi.

Per quanto riguarda i fenomeni di dedolomitizzazione nei cristalli zonati le

considerazioni che derivano dalle osservazioni tessiturali indicano che esse rappresentano l'ultimo episodio diagenetico che la roccia abbia subito. È lecito pertanto ricondurli ad una diagenesi piuttosto tardiva. Peraltro non esistono, allo stato attuale, evidenze che consentano di attribuire gli episodi di dedolomitizzazione ad un aumento della concentrazione del Ca nelle soluzioni interstiziali e ad una mobilitazione del Mg, per locali solubilizzazioni di minerali solfatici secondo la reazione $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$; senza peraltro potere escludere che questa sia la causa della stabilizzazione della calcite al posto della dolomite.

Analoghe tessiture in cristalli zonati di dolomite erano rilevate da KATZ (1971) nella Formazione Mahmal del Giurassico (Israele). In questa formazione esistono tutte le evidenze di un deposito in ambiente di mare molto basso caratterizzato da variazioni periodiche del rapporto $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ e delle condizioni chimico-fisiche delle soluzioni.

Riscontro di cristalli zonati di dolomite è riferito da BOURROUILH-LE JAN (1973) in ambiente reefale. Essi si sarebbero formati per circolazione freatica.

Cristalli zonati di dolomite erano trovati invece da SCHOLLE (1971) in una formazione supposta di mare profondo e la loro origine era attribuita dall'Autore a fenomeni di diagenesi molto tardiva che avrebbero reso possibile la mobilitazione, da minerali argillosi, del Fe^{+2} e del Mg^{+2} necessari alla formazione del carbonato.

Tuttavia i suggerimenti delle suddette tessiture relativamente all'ambiente di formazione erano confermati, nel nostro caso, dalla presenza, nella parte inferiore della formazione Crisanti, di rocce carbonatiche a grana fine caratterizzate da laminazioni su scala millimetrica a submillimetrica (fig. 8). Le laminazioni sono definite da alternanze calcite-dolomite. In sezione sottile il detritico bioclastico è pressochè assente. Le lamine sono generalmente sottili; talora, ma molto raramente, con lenticini di sostanza organica che separano le bande di calcite e di dolomite.

I cristalli di dolomite, le cui dimensioni raggiungono i 600 μ sono sempre zonati: il nucleo risulta sempre costituito da dolomite calcica e la periferia da una zona di ankerite più o meno ferrifera o da un'alternanza dolomite calcica-ankerite.

Presente del quarzo neogenico in cristalli euedrali, con doppia terminazione, dalle dimensioni di 10-20 μ . Nel residuo insolubile della roccia vengono messe in evidenza, oltre al quarzo, che è prevalente, feldspati e clorite ricca in ferro, probabilmente di tipo *Ib*.

Sembra del tutto lecito ammettere che questa facies sia di mare superficiale, sulla base di corrispondenze tessiturali in sedimenti stromatolitici attuali.

In particolare, GEBELEIN e HOFFMAN (1973) suggeriscono, su base sperimentale, che la dolomite si formerebbe in diagenesi tardiva nelle sedi delle lamine algali, utilizzando il Mg che esse possono avere complessato durante il loro sviluppo.

Nel nostro caso i cristalli zonati di dolomite aprono la problematica relativa all'eventualità che il Fe possa essere complessato dalla sostanza organica come il Mg e che venga poi mobilizzato, selettivamente rispetto al Mg, durante la decompo-

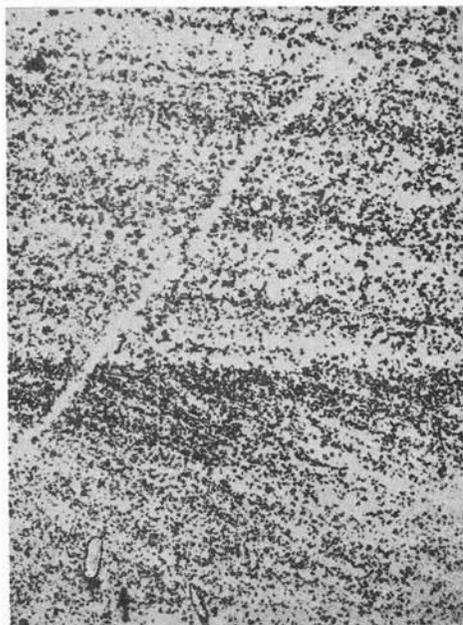


Fig. 8. — Formazione Crisanti. Laminazioni calcite-dolomite. La dolomite, in cristalli zonati con ankerite, è messa in evidenza con ferricianuro di potassio. Ingr. lineari 3, luce naturale. tutto assenti i resti fossili. La calcite campione.

sizione di essa. Ciò per giustificare le zonature nei cristalli di dolomite. O che le laminazioni organiche non siano un substrato preferenziale di nucleazione dei carbonati le cui zonature rifletterebbero variazioni della composizione delle soluzioni interstiziali durante la diagenesi. Il problema è tuttora aperto.

La « clay-ironstone » della sezione di Sclafani

Essa risulta intercalata ai « bedded cherts » e alle argilliti del Dogger-Malm, al di sotto delle breccie ad *Ellipsactinia*.

Trattasi di un'assise argillosa dello spessore di 50 m circa con intercalazioni di strati concrezionari e concrezioni generalmente caratterizzati, relativamente alla composizione mineralogica, da manganosiderite, quarzo e subordinatamente francolite, caolinite e clorite ricca in ferro. Molto bassa la quantità di pirite e del è occasionalmente presente in qualche

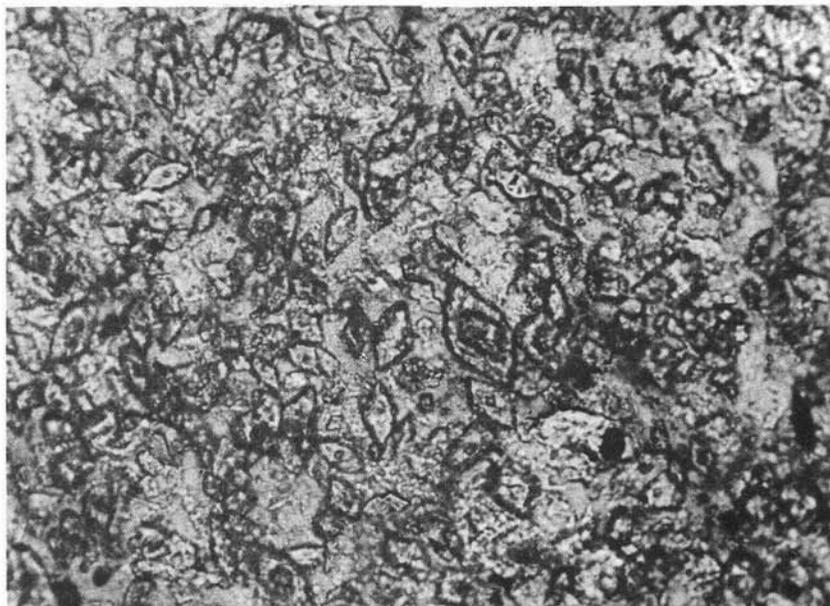


Fig. 9. — Formazione Crisanti. Cristalli euedrali di manganosiderite in chert. Ingr. lineari 350, solo polarizzatore.

La composizione delle argilliti risulta essere: quarzo, illite, strati misti disordinati illite-montmorillonite e scarse quantità di clorite ricca in ferro. Anche nelle argilliti risultano assenti resti fossili.

Per quanto riguarda le tessiture, in sezioni sottili gli strati concrezionari si presentano in forma di aggregati massivi di cristalli micritici di manganosiderite. Viene rilevata, a volte, una mancanza di uniformità nelle dimensioni dei cristalli, i quali possono raggiungere occasionalmente le dimensioni di 50-100 microns. Il tenore della frazione carbonatica è dell'80-90 %. La frazione detritica è costituita da rari granuli di quarzo che raggiungono le dimensioni del silt e da minerali argillosi i quali si identificano nei termini trovati negli interstrati argillosi della formazione. Significativa, a volte, la presenza di chert, soprattutto nelle parti stratigraficamente inferiore e superiore della « clay-ironstone ».

Cristalli euedrali di manganosiderite (fig. 9) dalle dimensioni che vanno da dieci a qualche centinaio di microns sono presenti nei livelli di « bedded cherts » sovrastanti l'affioramento della clay-ironstone. Le relazioni tessiturali chert-carbonato non mettono in evidenza segni chiari di sostituzione reciproca fra le due fasi. Minute plaghe di chert risultano spesso incluse nei romboedri del carbonato, i quali presentano, a volte, segni di zonature senza evidenza di variazioni composizionali da zona a zona.

Macroscopicamente gli strati caratterizzati dall'associazione chert-manganosiderite presentano segni più o meno sfumati di laminazioni. La fig. 10 è relativa ad una sezione levigata, normale alla stratificazione, in cui nelle zone oscure, costituite essenzialmente da chert pigmentato da materia organica, disposta in lettini discontinui subparalleli alla stratificazione, sono presenti rari cristalli di manganosiderite, mentre le zone più chiare risultano sempre più ricche di carbonato sino a costituire, a volte, un mosaico continuo di cristalli euedrali e subeuedrali di carbonato di ferro e manganese. Frequenti plaghe di clorite ricca in ferro sono diffuse nella massa carbonatica mettendo in evidenza relazioni di paragenesi fra il silicato e la manganosiderite. È lecito quindi ritenere che chert e carbonato si siano formati pressochè contemporaneamente e che i romboedri di manganosiderite si siano accresciuti nella silice quando questa era ancora allo stato gelatinoso.

Negli strati concrezionari di manganosiderite vengono notate spesso impronte o fantasmi di cristalli allungati, talvolta ad habitus apparentemente monoclini, senza evidente orientamento, anche se l'elongazione è sempre parallela al piano normale alla superficie di stratificazione. Essi si presentano spesso in forme raggriate (fig. 11) ed in relazioni reciproche riconducibili verosimilmente ad esiti di geminazione. Sovente le forme cristalline risultano riempite da un mosaico microspartito di cristalli carbonatici, nel quale il saggio colorimetrico con alizarina rivela variazioni composizionali con marcata presenza di un carbonato fortemente calcico. Associati al carbonato sono, in esse, aggregati di pirite con tessiture tendenzialmente framboidali. Frequenti i segni di ossidazione secondaria.

L'esame di queste forme conduce all'ipotesi che esse siano le impronte di originari cristalli evaporitici in seguito solubilizzati. Esiste una identità tessiturale con i

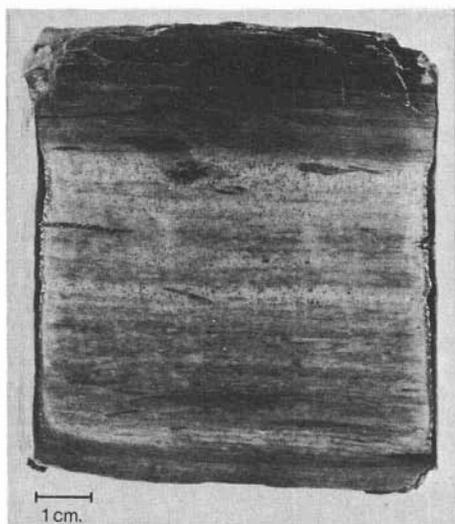


Fig. 10. — Formazione Crisanti. Sezione levigata di uno strato. Le zone oscure sono costituite da chert e da materiale organico; le zone chiare da manganosiderite. Evidenti gli esiti di laminazione.

Ricordiamo peraltro che la presenza della pirite è assolutamente sporadica nel resto della roccia e quando essa viene rilevata, le osservazioni tessiturali suggeriscono che si è formata dopo la manganosiderite. D'altra parte è improbabile l'attribuzione

cristalli evaporitici descritti da SUMMERSON (1966) e RANDAZZO (1969) in dolomie ed argilliti. Cristalli di gesso con forme analoghe sono stati sinterizzati in gels di argille bentonitiche da CODY (1976).

Nel nostro caso acquista consistenza l'ipotesi che le forme cristalline riscontrate nell'ironstone studiata siano da attribuire ad originari cristalli di gesso. Ciò per la presenza in esse di pirite e di un carbonato molto più calcico che quello della roccia ospite. Pirite e carbonato si sarebbero formati, in ambiente ancora riducente, dopo o quasi contemporaneamente alla formazione della manganosiderite che costituisce la roccia, in condizioni locali di più elevata attività di Ca e di specie ioniche ridotte dello zolfo derivanti dalla solubilizzazione del gesso.

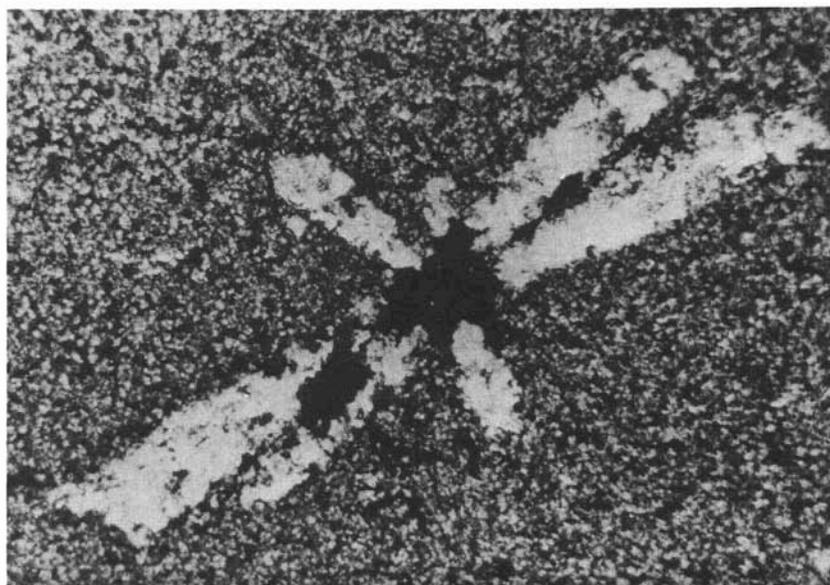


Fig. 11. — Formazione Crisanti, « clay-ironstone ». Forme cristalline riempite da carbonati misti, particolarmente ricchi in Ca, a tessitura microspartitica. Le zone oscure sono costituite da ossidi di ferro in seno ai quali è presente pirite a tessitura framboidale. Ingr. lineari 150, nicols incrociati.

TABELLA 1

Composizione chimica delle frazioni carbonatiche nelle «clay-ironstones»

SCL = Sclafani; MAR, PC, VM = Marabilice-Portella Colla.

Camp.	SCL 3	SCL 4	SCL 10	SCL 6	SCL II	Mar II	Mar I6	Mar 19	Mar 21	Mar 23
FeCO ₃	57.2	57.3	52.2	56.3	59.4	61.8	56.2	54.2	58.5	66.2
MnCO ₃	23.9	24.2	30.1	24.0	21.6	18.1	18.3	22.2	23.4	11.9
MgCO ₃	8.4	7.5	5.7	9.9	7.2	10.5	15.0	13.6	9.2	10.9
CaCO ₃	10.5	11.0	12.0	9.8	11.8	9.6	10.5	10.0	8.9	11.0
	Mar 25	Mar 27	Mar 29	Mar 13	Mar 30	Mar 32	Mar 33	Mar 34	Mar 35	Mar 36
FeCO ₃	59.4	60.7	61.3	46.3	65.2	64.0	56.0	57.3	64.8	63.4
MnCO ₃	16.4	18.6	15.8	31.1	5.3	8.9	18.4	14.9	11.8	12.8
MgCO ₃	13.3	11.3	12.8	12.6	12.6	11.6	12.2	12.6	12.0	12.5
CaCO ₃	10.9	9.4	10.1	10.0	16.9	15.5	13.4	15.2	11.4	11.3
	Mar 36	Mar 37	Mar 38	Mar 39	PC 3	PC 9	PC 12	PC 13	PC IV	PC IX
FeCO ₃	66.6	65.1	65.9	55.0	77.5	65.5	72.0	71.1	75.5	40.5
MnCO ₃	9.0	6.4	9.1	21.7	6.0	7.9	5.4	7.7	3.8	34.7
MgCO ₃	10.7	12.0	12.7	11.8	10.3	11.2	12.3	10.6	12.2	10.2
CaCO ₃	13.7	16.5	12.3	11.5	6.2	13.4	10.3	10.6	8.5	14.6
	PC 5	PC 6	VM 5	VM 14	VM 15	VM 16	VM 20	VM 21	VM 22	VM 27
FeCO ₃	72.8	74.5	70.0	73.9	72.9	74.8	77.1	73.2	74.2	70.5
MnCO ₃	6.5	5.5	6.3	5.1	4.5	5.9	3.7	11.8	10.2	6.4
MgCO ₃	9.8	8.5	10.7	10.7	10.2	10.3	10.3	8.1	8.5	10.4
CaCO ₃	10.9	11.5	13.0	10.3	12.4	9.0	8.9	6.9	7.1	12.7

TABELLA 2

Composizione chimica delle frazioni solubili di HCl nei subcampioni di uno strato concrezionario. «Clay-ironstone» della sezione di Sclafani

	Fe	Mn	Mg	Ca _{carb}	P ₂ O ₅	Ca _{ap}
N	23.5	8.6	1.4	2.2	0.3	0.3
M	24.9	9.1	1.3	2.3	1.1	1.0
L	22.2	8.5	2.0	2.2	1.4	1.3
I	19.4	7.5	1.3	2.1	3.4	3.2
H	16.6	6.9	1.2	2.1	6.5	6.1
G	16.2	6.3	1.2	2.4	7.4	6.9
F	15.2	5.6	1.0	2.3	8.6	8.1
E	18.5	6.8	1.3	2.3	5.5	5.2
D	18.9	7.4	1.2	2.2	5.7	5.4
C	22.3	9.5	1.7	2.1	1.7	1.6
B	25.3	9.6	1.4	2.3	0.2	0.2
A	22.6	8.4	1.6	2.0	0.1	0.1

nari sono riportate nella Tabella 1. Nella Tabella 2 sono raccolti i risultati riguardanti

dei fantasmi di cristalli ad altre fasi originarie come baritina o fosfati tipo vivianite (Fe₃(PO)₄)₂·8H₂O) o carbonatoapatite. Ciò per la solubilità notevolmente bassa di questi minerali; le costanti di equilibrio in soluzione acquosa delle suddette fasi, in condizioni standard, sono rispettivamente: $k_{\text{bar.}} = 10^{-10}$ (calcolato dai dati termodinamici), $k_{\text{viv.}} = 10^{-36}$ (NRIAGU, 1972); $k_{\text{ap.}} = 10^{-59}$ (EMERSON, 1975). La costante di equilibrio del gesso, calcolata dai dati termodinamici, di contro, è $k = 10^{-5}$.

Peraltro la carbonatoapatite, posta in evidenza ai raggi X, è presente nei nostri campioni in microtessiture che non consentono di porre una relazione genetica del minerale con la manganosiderite.

Le composizioni chimiche delle frazioni carbonatiche negli strati concrezionari

12 subcampioni relativi ad un numero corrispondente di punti, equidistanti l'uno dall'altro, lungo una normale alla superficie di stratificazione di uno strato concrezionario dalla potenza di 10 cm circa. I risultati che riguardano la frazione solubile in HCl sono diagrammati nella fig. 12. Le variazioni dei dati individuano un andamento ciclico. È facile rilevare una correlazione positiva tra Fe e Mn ($r_{Fe/Mn} = 0,95$) ed una correlazione negativa tra la manganosiderite e la carbonatopatite ($r = -0,96$). Le variazioni relative al magnesio non sembrano significative. I tenori del residuo insolubile, costituito da quarzo e minerali argillosi, è pressochè costante nei vari subcampioni.

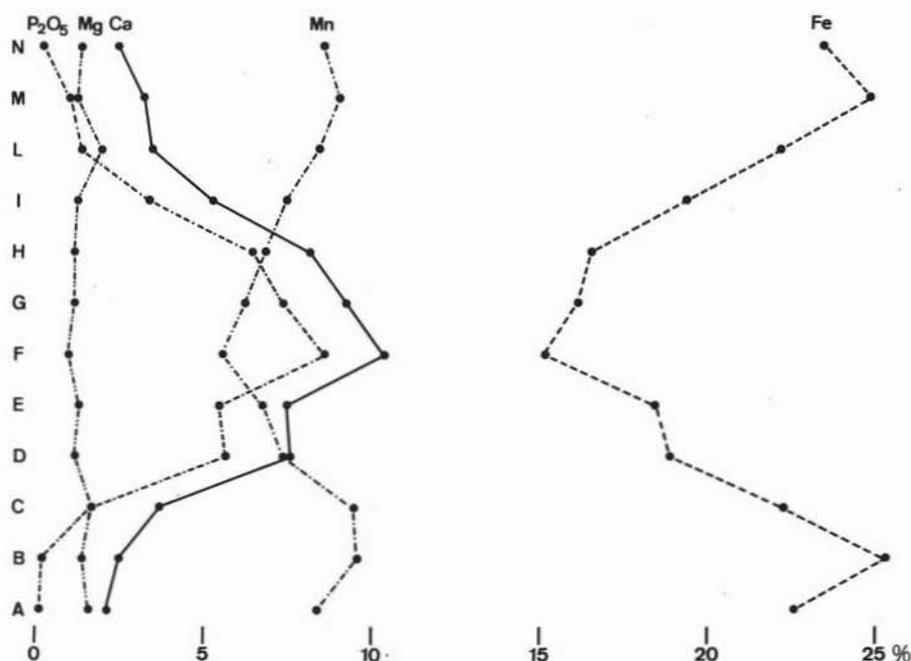


Fig. 12. — Variazioni composizionali nei subcampioni di cui alla tab. 2. Le variazioni relative al Ca si riferiscono al totale dell'elemento ($Ca_{carb.} + Ca_{apat.}$).

I risultati diffrattometrici ai raggi X, nella geometria e nell'intensità dei riflessi, concordano con i risultati delle analisi chimiche.

In qualche campione dell'affioramento l'analisi chimica indica un eccesso di P₂O₅ rispetto al tenore di Ca per la formazione della carbonatoapatite. Si potrebbe pensare, in questi casi, alla presenza, oltre al fosfato di Ca, di un fosfato di Fe, tipo vivianite. Tuttavia le riprese ai raggi X non indicano mai la presenza di questa fase. Ciò probabilmente per la bassa concentrazione di essa o per il suo carattere criptocristallino. Ricordiamo che anche la carbonatoapatite dei nostri campioni ha una natura criptocristallina.

In alcune zone i livelli carbonatici della clay-ironstone mostrano fenomeni di

alterazione, di probabile origine meteorica, con esiti macroscopici di strutture a giunti colonnari. I prodotti di alterazione del carbonato sono generalmente goethite e nsutite ($\gamma\text{-MnO}_2$).

La « clay-ironstone » della sezione Marabilice-Portella Colla

L'età degli affioramenti è Eocene-Oligocene. Essi si manifestano in ritmi costituiti da livelli discontinui, spesso lenticolari o concrezionari, del tutto simili, macroscopicamente, a quelli della sezione di Sclafani, di spessore massimo di 15-20 cm e da interstrati molto potenti di argilliti di colore bruno. La composizione mineralogica delle argilliti è definita dalla presenza di caolinite, illite, interlaminazioni disordinate illite-montmorillonite e quarzo. Abbondanti gli ossidi di ferro, definiti ai raggi X in goethite od ematite; la percentuale di Fe_2O_3 raggiunge punte del 12 %. Esse risultano in tutte le nostre determinazioni prive di fossili.

I caratteri dei livelli concrezionari sono quelli di una « clay-ironstone » nella sua facies geochimica caratteristica carbonatica-silicatica con predominanza della siderite. Essi sono costituiti da un'associazione siderite-clorite ricca in ferro-quarzo. La tessitura del carbonato è prevalentemente micritica.

Episodiche ma significative le concentrazioni di pirite. Essa si accompagna sempre alla presenza di materiale detritico col quale risulta intimamente associata. È chiara comunque la sua implicazione paragenetica con la siderite. I detriti sono costituiti da resti fossili e da granuli di quarzo dalle dimensioni del silt grossolano, disposti in lettini subparalleli alla stratificazione. Nella fig. 13 appare chiaro lo sviluppo della pirite euedrale nei lettini di quarzo detritico. Le dimensioni dei cristalli di pirite sono notevolmente superiori alle dimensioni dei granuli di quarzo. Questo stesso elemento tessiturale è indicativo del carattere autigeno del solfuro di ferro. I resti fossili risultano totalmente diagenizzati. Essi sono spesso riempiti da megaquarzo e/o siderite, pirite, clorite ricca in ferro identificabile in termini ripidolitici. Il politipo della clorite è sempre *Ib*. Anche i gusci dei fossili sono frequentemente diagenizzati risultando costituiti da quarzo e/o siderite, pirite, clorite od ancora da calcite neogenica. Sul significato genetico di queste associazioni mineralogiche rimandiamo alle note precedenti (CALDERONE e LEONE, 1967; ALAIMO, CALDERONE, LEONE, 1971).

Nella Tabella 1 vengono riportate le composizioni dei carbonati dei livelli a siderite. Qui le variazioni notevoli nei tenori di Ca possono essere attribuite a resti di calcite dovuti ad una incompleta sideritizzazione del sedimento. Relativamente al Mg non si registrano notevoli variazioni quantitative da campione a campione, ma in generale i tenori dell'elemento risultano significativamente più elevati che nei campioni della « clay-ironstone » della sezione di Sclafani. Il contenuto in Mn, generalmente più basso in questa sezione, presenta tuttavia punte molto elevate come in MAR 39 e PC IX.

Abbastanza frequentemente, alternate ai livelli a siderite, si ritrovano delle rocce calcaree essenzialmente detritiche, in strati ben definiti dello stesso spessore dei livelli

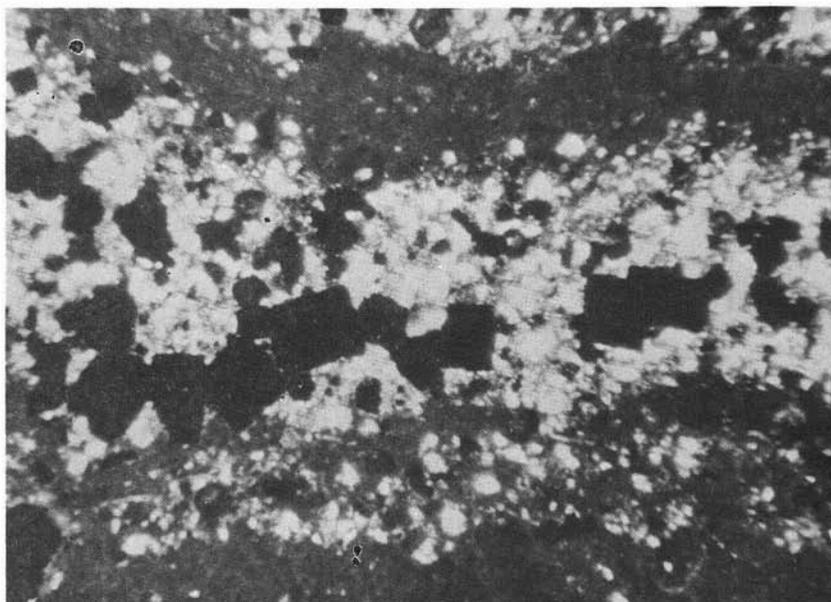


Fig. 13. — « Clay-ironstone » della sezione Marabilice-Portella Colla. Cristalli eudrali di pirite in lettini di quarzo detritico. La matrice è costituita da siderite. Ingr. lineari 50, nicols incrociati.

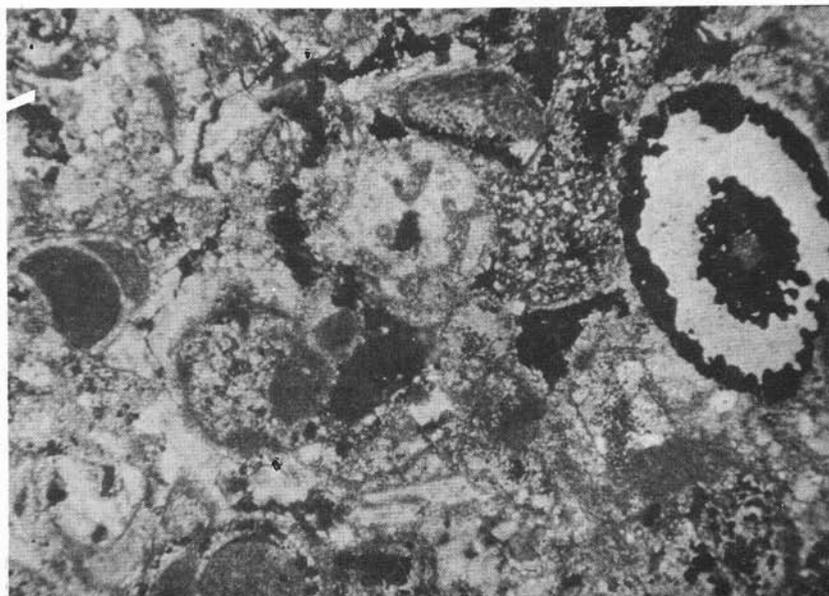


Fig. 14. — « Clay-ironstone » della sezione Marabilice-Portella Colla. Associazione paragenetica siderite-pirite in resti fossili. Ingr. lineari 85, nicols incrociati.

summenzionati. Esse sono costituite da gusci di resti fossili, intraclasti calcitici e quarzo detritico in una matrice prevalentemente micritica. Il rapporto quantitativo

detrito-matrice è estremamente variabile. Non si riscontra gradazione dei grani i quali sono straordinariamente mal classificati.

In queste rocce i fenomeni di siderizzazione della calcite sono molto vistosi sia nella matrice che nei fossili e negli intraclasti. La pirite è sempre presente nei livelli siderizzati. Essa è riscontrata soprattutto nei resti fossili in associazione paragenetica con la siderite (fig. 14). Comune nei fossili anche l'associazione autigena megaquarzo-clorite ricca in Fe. Nella fig. 15 sono evidenti le nucleazioni del fillosilicato cloritico nel megaquarzo. Rari i cristalli di gesso e di baritina. Presente anche l'ankerite. Da notare la circostanza per cui possono riscontrarsi livelli di queste rocce calcaree detritiche a matrice sideritica immediatamente al di sopra o al di sotto di quelli a matrice calcitica.

Composizione isotopica del carbonio e dell'ossigeno nei carbonati delle « clay ironstones » e di alcuni calcari

Nella prospettiva di un'indagine sulle relazioni genetiche intercorrenti fra i tipi litologici della successione in esame sono state effettuate determinazioni di composizioni isotopiche di C e O su campioni rappresentativi di tutte le facies carbonatiche presenti.

In particolare, per quanto riguarda la formazione Crisanti, sono stati presi in considerazione i carbonati della « clay-ironstone », i calcari detritici a grana fine e la calcite nello « chert ». Relativamente alla sezione Marabilice-Portella Colla (Formazione Caltavuturo e Argille di Portella Colla) sono state eseguite misure sulla siderite della « clay-ironstone » e la calcite delle brecciole calcaree. Per due campioni sono stati separati per via gravitativa (liquidi pesanti) e sfruttando la diversa suscettività magnetica (separatore magnetico Frantz) i due carbonati presenti: la siderite e la calcite dei resti fossili. Mentre nel caso della calcite la preparazione è stata effettuata secondo la tecnica correttamente in uso (EPSTEIN et alii, 1953), per la siderite, in considerazione della lentezza della sua reazione con H_3PO_4 al 100 %, è stata eseguita in « break-off seals » per un tempo non inferiore a 60 giorni (BECKER e CLAYTON, 1972).

I risultati ottenuti sono riportati in termini di δ , essendo δ definito dalla seguente relazione:

$$\delta = \left(\frac{{}^{18}O/{}^{16}O \text{ camp.}}{{}^{18}O/{}^{16}O \text{ standard}} - 1 \right) \times 1.000$$

Tale relazione è ovviamente valida anche nel caso dei rapporti ${}^{13}C/{}^{12}C$. Lo standard di riferimento è il PDB-1. I risultati sono riportati in Tabella 3 e fig. 16.

Questa mostra tre raggruppamenti di valori abbastanza ben definiti.

Un primo gruppo è rappresentato da valori di $\delta^{13}C$ attorno allo zero (da -3 a +1,5) e $\delta^{18}O$ con tendenza negativa (da -1 a -4). Essi sono relativi a campioni di calcari a grana fine, di calcite neogenica nello chert della formazione

TABELLA 3

Risultati delle determinazioni isotopiche. Campioni esaminati e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ relativi

CAMPIONI	N°	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
SCLAFANI - intramicrite silicizzata	43	+1.25	-1.12
" - calcite neogenica nello chert nel campione 43	44	-1.32	-3.57
" - calcare detritico a grana fine	46	+1.65	-1.55
" - siderite nella "clay-ironstone"	5	-8.04	+1.26
" - " " " "	22	-8.03	+2.88
" - " " " "	23	-8.10	+2.20
" - " " " "	24	-6.33	+1.24
" - " " " "	51	-10.63	+2.14
" - " " " "	52	-8.83	+1.90
" - " " " "	54	-8.13	+1.29
" - " " " "	55	-6.23	+1.42
" - " " " "	63	-4.06	+0.97
MARABILICE - siderite nella "clay-ironstone"	15	-7.42	+2.11
" - " " " "	16	-4.65	+0.53
" - " " " "	17	-8.22	-3.31
" - " " " "	18	-9.48	+2.69
" - " " " "	19	-7.89	+1.78
" - " " " "	20	-10.41	+4.46
" - " " " "	21	-8.17	+4.44
PORTELLA COLLA- calcite di resti fossili separata dal campione 10	9	-2.97	-3.79
" " - siderite nella "clay ironstone"	10	-6.79	+3.77
" " - brecciola calcarea	11	-1.95	-3.00
" " - " " "	12	-2.23	-3.06
" " - siderite nella "clay-ironstone"	13	+0.27	+5.74
" " - " " " "	14	-0.43	+5.79
" " - " " " "	27	-5.57	+5.00
" " - " " " "	33	-6.64	+4.83
" " - " " " "	34	-0.83	+3.88
" " - calcite di resti fossili separata dal campione 34	134	-0.51	-0.72
" " - siderite della "clay-ironstone"	35	-0.03	+5.20
" " - " " " "	36	+0.17	+4.27
" " - " " " "	38	-0.87	+3.68
" " - " " " "	39	-5.62	+2.73

Crisanti, di breccie calcaree della sezione Marabilice-Portella e di calcite dei resti fossili separata da due strati concrezionari della « clay-ironstone » della stessa sezione (campione 9 dal 10 e 34 dal 134).

I valori di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ conducono ad ammettere una situazione assimilabile ad ambiente marino. La tendenza negativa del $\delta^{18}\text{O}$ potrebbe indicare una precipitazione in acque salmastre, oppure, più probabilmente, originariamente marine con successivi, parziali scambi isotopici dei calcari con acque meteoriche in diagenesi.

Un secondo gruppo è rappresentato da valori di $\delta^{13}\text{C}$ negativi (da -4 a -10,5) e di $\delta^{18}\text{O}$ positivi (da 0 a +5). Essi si riferiscono a misure effettuate sui carbonati

della « clay-ironstone » della successione in studio. I risultati ottenuti si devono ritenere indicativi di un ambiente abbastanza ristretto con acque evaporate e con condizioni tali da determinare notevoli apporti di CO_2 biogenica.

Un terzo gruppo, infine, si riferisce a campioni di siderite della sezione di Portella Colla e mostra valori di $\delta^{13}\text{C}$ attorno allo zero (da -1 a $+0,5$) e di $\delta^{18}\text{O}$ positivi (da $+3,5$ a $+6$). Questi valori di $\delta^{18}\text{O}$ si devono considerare, come quelli del gruppo precedente, indicativi di un ambiente ristretto con acque notevolmente evaporate. In alternativa a questa ipotesi, si potrebbe ammettere una positivizzazione in fase diagenetica con acque notevolmente arricchite in ^{18}O . In questo caso, però, non si vede come sia possibile ammettere uno scambio isotopico per i campioni del secondo e terzo gruppo ed escludere tale possibilità per quelli del primo gruppo.

Di conseguenza si deve concludere che i campi dei valori relativi alle misure effettuate mettono in luce il differente ambiente di precipitazione dei carbonati della successione.

I carbonati delle « clay-ironstones » oltre a presentare valori positivi di $\delta^{18}\text{O}$, si differenziano su larga scala per quanto concerne la provenienza del carbonio, che deriverebbe sia da materia organica che da preesistenti carbonati. Ciò è anche dimostrato dai risultati relativi alle due coppie di campioni (9 e 10; 34 e 134), frazione arricchita in resti fossili e frazione arricchita in siderite.

Infine, la negativizzazione dei valori di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ della calcite neomorfica nello chert (n.° 44), relativamente alla calcite degli allochimici dello stesso campione (n.° 43), indicherebbe il passaggio da un ambiente marino ad uno caratterizzato da influssi di acque dolci.

Discussione sull'origine delle formazioni ricche in ferro

La « clay-ironstone » di Sclafani (Dogger-Malm) e quella della sezione Marabilice-Portella Colla (Eocene-Oligocene) sono rispettivamente inserite in un affioramento di « bedded cherts » e in un orizzonte di calcari costituiti da detriti fossili e da quarzareniti. Le facies carbonatiche delle due formazioni, simili per le loro strutture macroscopiche, presentano delle differenze significative per alcuni loro aspetti composizionali e microstrutturali. Nella prima risulta pressochè assente la pirite e non vengono rilevati resti significativi di un'originaria presenza di CaCO_3 : nella seconda la pirite è segnalata come materiale autigeno là dove si evidenzia la presenza di un apporto detritico identificabile in resti fossili calcitici e/o granuli di quarzo.

In definitiva nella « ironstone » di Sclafani risultano del tutto assenti resti fossili carbonatici e non viene rilevata l'associazione siderite-pirite, mentre nell'altra « ironstone » questa associazione è presente e sembra essere legata ad occasionali episodi che hanno interessato periodicamente il deposito della formazione geologica. È noto (BERNER, 1971) che i parametri i quali controllano la genesi della pirite in ambiente diagenetico marino sono il ferro, la sostanza organica metabolizzabile

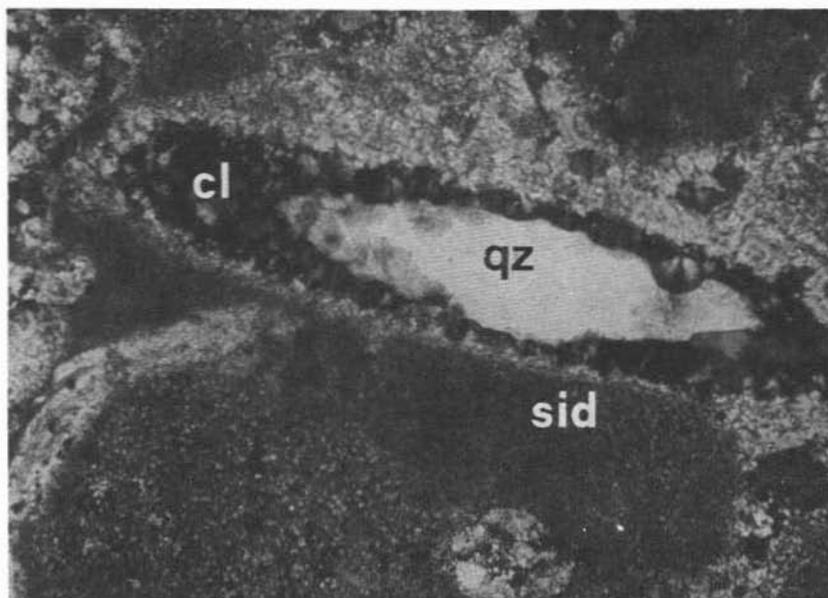


Fig. 15. — « Clay-ironstone » della sezione Marabilice-Portella Co'la. Associazione paragenetica siderite-clorite ricca in ferro-quarzo. Evidenti le nucleazioni raggiate di Fe-clorite nel megaquarzo. Sid = siderite, cl = clorite ricca in Fe, qz = megaquarzo. Ingr. lineari 200, nicols incrociati.

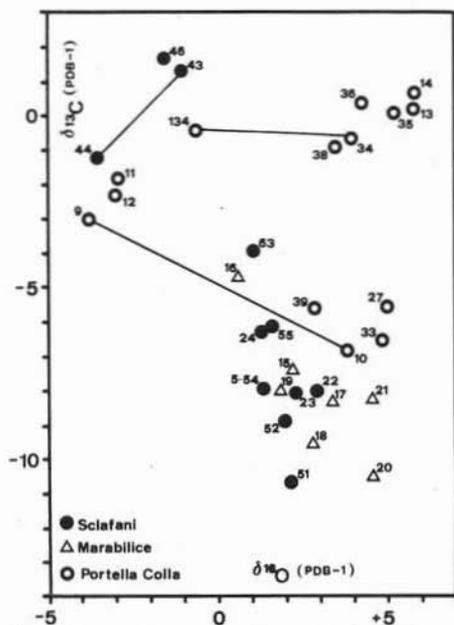
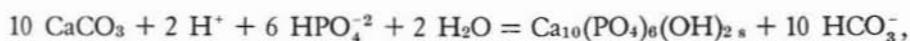


Fig. 16. — Rappresentazione dei risultati delle determinazioni isotopiche.

e l'ione SO_4^{2-} . Nelle nostre formazioni, a parte l'elevata concentrazione di Fe, il contributo della sostanza organica nella formazione della fase carbonatica è generalmente testimoniato dai valori significativamente negativi del $\delta^{13}\text{C}$ nella fase sideritica. Quindi la presenza discontinua della pirite, in uno degli affioramenti e la presenza non significativa di essa nell'altro, potrebbe porre in discussione la loro attribuzione ad un ambiente di formazione squisitamente marino. Ciò anche nella considerazione della sensibilissima capacità di stabilizzazione della pirite rispetto alla siderite, sia pure in ambienti caratterizzati da bassissime attività in soluzione delle specie chimiche ridotte dello zolfo. Ricordiamo (GARRELS e CHRIST, 1965; BERNER, 1971) che il campo di stabilità della pirite, in termini Eh-pH,

è notevolmente più esteso che quello della siderite. A meno che non si vogliano giustificare le concentrazioni di pirite nei livelli sideritici, caratterizzati dalla presenza di

materiale detritico, considerando la possibilità di una più attiva diffusione, in un deposito a grana più elevata, degli ioni SO_4^{2-} dell'acqua marina, attraverso l'interfaccia acqua-sedimento. Ciò ammettendo anche che in tutti gli altri casi in cui manca il materiale detritico, ed è assente la pirite, il sistema si chiuda in maniera tanto precoce all'acqua di mare da non consentire la diffusione degli ioni SO_4^{2-} . Ma ciò non troverebbe giustificazione nelle relazioni tessiturali descritte prima. Ricordiamo che nei livelli manganosideritici della sezione di Sclafani, in cui la presenza della pirite è notevolmente bassa, la frazione carbonatica raggiunge tenori dell'80-90 %, e poichè essa si configura nella compagine della roccia come cemento di una frazione detritica irrilevante, è lecito ritenere che la sua formazione sia avvenuta in diagenesi molto precoce, ben prima dell'inizio della compattazione. Ricordiamo inoltre la presenza pressochè periodica nella facies carbonatica della « clay-ironstone » di Sclafani, delle impronte di cristalli, che considerazioni composizionali e tessiturali ci hanno indotto ad attribuire a cristalli originari evaporitici, riferibili probabilmente a gesso, formatosi prima della manganosiderite. In ciascuno degli strati era inoltre evidenziata una distribuzione quantitativa di carbonato apatite in correlazione negativa con la manganosiderite (Tab. 2). STUMM e LECKIE (1970) e BERNER (1974) hanno dimostrato il ruolo fondamentale che il carbonato di calcio può avere nella precipitazione dell'apatite. Secondo gli autori i sedimenti di CaCO_3 , soprattutto se a grana fine (elevata area superficiale), costituiscono il supporto ideale per la nucleazione del fosfato di calcio il quale in altre condizioni potrebbe restare in soluzione indefinitamente, anche in condizioni di sovraturazione. Un altro meccanismo di formazione del fosfato di Ca potrebbe consistere nella trasformazione della calcite in carbonato apatite. I dati termodinamici relativi a quest'ultimo minerale non sono noti, tuttavia la costante di equilibrio K della reazione di conversione della calcite in apatite



calcolata da STUMM e MORGAN (1970), conduce ad un $\Delta G = -30$ kcal/mole di apatite formata.

Sulla base di tutte queste considerazioni ci sembra lecito ipotizzare, per i livelli carbonatici della « clay-ironstone » di Sclafani, un ambiente di formazione identificabile in un bacino marino ristretto, non profondo, con una sostanziale alimentazione di acque sotterranee. Le associazioni mineralogiche dei livelli sideritici verrebbero giustificate dalla seguente successione schematica di eventi:

- 1) cristallizzazione del gesso, all'interfaccia sedimento-acqua, per attività evaporitica, in un sedimento essenzialmente costituito da CaCO_3 ed ossidi di Fe e Mn. L'influsso nel bacino di acque sotterranee e/o del materiale detritico potrebbe essere responsabile del trasporto del ferro e del manganese. La francolite potrebbe nuclearsi nel sedimento micritico di CaCO_3 utilizzando il fosforo che si diffonde dal basso verso l'interfaccia sedimento-acqua;
- 2) mobilizzazione di Fe^{2+} e Mn^{2+} nelle soluzioni interstiziali, dopo la sepoltura, in un ambiente anaerobico per decomposizione di materia organica, e trasfor-

mazione della calcite in carbonati misti di Fe, Mn, Ca, Mg, secondo la reazione $\text{CaCO}_3 + \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{MeCO}_3 + \text{Ca}^{2+}$. Ciò in condizione di elevata attività di Fe^{2+} e Mn^{2+} ; le costanti di equilibrio delle equazioni relative ai due elementi, calcolate dai valori delle relative energie libere di reazione in condizioni standard, sono rispettivamente $k = a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{+2,32}$; $k = a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{+1,57}$.

- La francolite, secondo un'ipotesi alternativa a quella espressa al punto 1), si formerebbe in questo stadio, in diagenesi precoce, per reazione degli ioni fosfato con il Ca che deriva dalla conversione del CaCO_3 in manganosiderite. Il fosforo deriverebbe dalla decomposizione della materia organica e dalla riduzione degli ossidi di ferro, che in condizioni ossidanti lo avevano legato alla loro superficie (STUMM e LECKIE, 1970). La precipitazione preferenziale della francolite rispetto ad un fosfato di Fe tipo vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sarebbe motivata dalla solubilità delle apatiti che è notevolmente più bassa che quella del fosfato di Fe;
- 3) solubilizzazione dei cristalli di gesso, nella fase finale del processo di siderizzazione del sedimento calcitico, quando le soluzioni interstiziali sono divenute sottosature rispetto al solfato di calcio e l'attività del Ca^{2+} , derivante dalla solubilizzazione della calcite, è opportunamente diminuita;
 - 4) cristallizzazione, in ambiente ancora anaerobico, al posto del gesso, di carbonati misti e pirite. Per quello che riguarda la composizione dei carbonati ricordiamo che alcuni punti delle impronte dei cristalli — e solo quelli in tutti i campioni esaminati della « clay-ironstone » di Sclafani — si colorano con alizarina tradendo la presenza anche di termini carbonatici di composizione prossima a quella della calcite.

I risultati delle determinazioni isotopiche confermerebbero l'ipotesi di questo modello. Ciò per i valori del $\delta^{13}\text{C}$ tanto negativi da giustificare il significativo contributo di CO_2 biogenica nella formazione della manganosiderite e per i valori significativamente positivi del $\delta^{18}\text{O}$, testimonianza di un'attività evaporitica nel bacino. Tanto più significativi appaiono i risultati delle determinazioni isotopiche se essi vengono posti a confronto, anche per una definizione della evoluzione del bacino, con i risultati delle composizioni isotopiche del carbonio e dell'ossigeno relativi alle calciti della parte sottostante la « clay-ironstone » (figura 16, punti 43-44).

È da dire che la periodicità dei suddetti eventi genetici, che sembra scontata nelle determinazioni composizionali della roccia, non trova riscontro, il più delle volte, in tessiture macroscopiche degli strati concrezionari, nei quali raramente, vengono rilevati segni molto sfumati di laminazioni. Tranne nei livelli della parte stratigraficamente superiore della « clay-ironstone » di Sclafani, nei quali (fig. 9 e 10) è posta in evidenza l'associazione manganosiderite-chert. Tuttavia l'andamento dei risultati analitici in ogni strato concrezionario (Tabella 2, fig. 12) e i caratteri tessuturali relativi accreditano l'ipotesi secondo la quale i fattori i quali controllano, in senso generale, la formazione di ogni livello carbonatico sarebbero sostanzialmente l'attività evaporitica e l'intensità del flusso delle soluzioni cui sarebbe legato il trasporto del Fe e del Mn. In questo senso è lecito individuare, in ogni strato

concrezionario, un ciclo in cui, dal basso verso l'alto, si ha testimonianza di una graduale diminuzione dell'intensità del flusso a favore di un corrispondente incremento dell'attività evaporitica, sino ad un massimo di questa, che, nel caso dello strato cui si riferiscono i risultati della Tabella 2, coincide con la zona mediana di esso. In corrispondenza di questa zona vengono rilevate le impronte di cristalli attribuiti al gesso. Da quel punto all'altra superficie limite dello strato si ha una inversione delle relazioni fra i due fattori. Nella fig. 17 è rappresentata la successione delle fasi relative al ciclo.

Per quello che riguarda la « clay-ironstone » della sezione Marabilice-Portella Colla i valori del $\delta^{18}\text{O}$ nelle sideriti sono ancora più elevati che quelli della sezione di Sclafani (fig. 16). A queste misure isotopiche non fa certo riscontro una sistematica presenza di minerali evaporitici come il gesso. Questa fase mineralogica è rilevata ai raggi X solo occasionalmente nei livelli sideritizzati mentre è riscontrata macroscopicamente, in cristalli delle dimensioni di qualche centimetro o in aggregati massivi, negli interstrati argillosi di alcuni affioramenti della « clay-ironstone ». Nei livelli sideritizzati è rilevata, come è stato detto prima, la paragenesi siderite-pirite sempre in corrispondenza di tessiture caratterizzate da lettini di materiale detritico costituito da resti fossili calcitici e/o granuli di quarzo (fig. 13 e 14).

Su questa base ci sembra lecito ipotizzare che la « clay-ironstone » della sezione Marabilice-Portella Colla si sia deposta in un bacino poco profondo, ristretto e molto probabilmente sbarrato. In questa accezione la genesi della pirite nel bacino potrebbe essere derivata dall'influsso in esso di acqua di mare in occasionali episodi

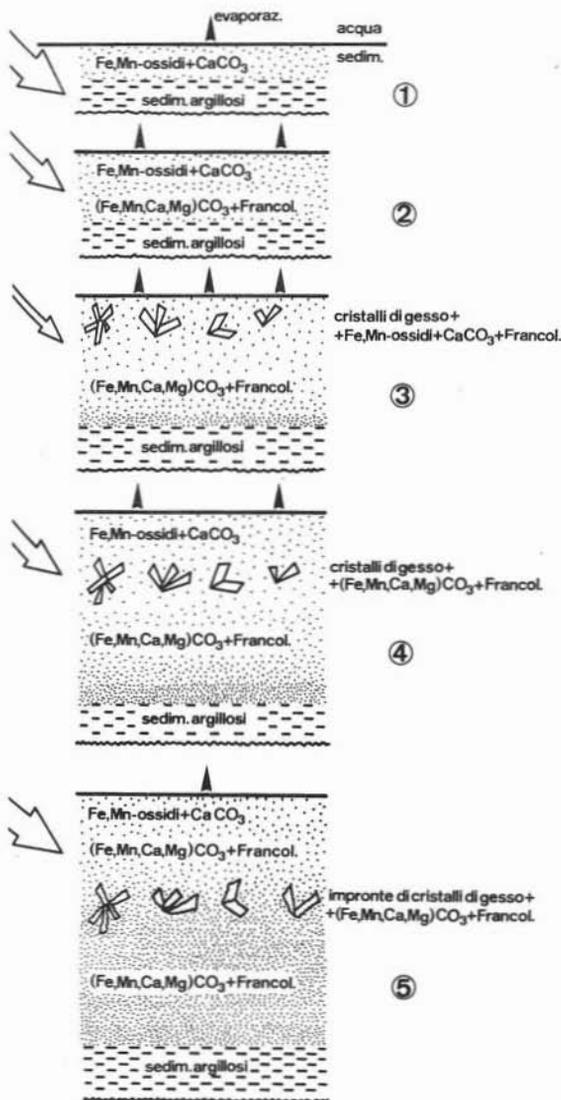


Fig. 17. — Rappresentazione schematica del ciclo relativo all'origine dei livelli carbonatici della « clay-ironstone » di Sclafani. Le dimensioni delle frecce, a sinistra della figura, sono proporzionali all'intensità del flusso di acque sotterranee nel bacino. Il numero delle frecce, sull'interfaccia sedimento-acqua, è proporzionale all'intensità dell'attività evaporitica.

di tempesta. Questi episodi coinciderebbero col trasporto nel bacino dei detriti derivanti dalla demolizione della sua barriera. Dopo il deposito del materiale clastico le condizioni riducenti dell'ambiente, in corrispondenza di un'elevata attività di Fe determina la genesi della pirite e i processi di siderizzazione dei resti fossili con le relative caratteristiche paragenetiche e tessiturali di cui si è detto prima. Nella figura 16 il confronto fra i campioni 134-34 e 9-10 pone in evidenza la diversa estrazione ambientale, rispettivamente del carbonato di Ca dei detriti fossili e della siderite. Per quanto riguarda la prima coppia di campioni i valori pressochè corrispondenti di $\delta^{13}\text{C}$ inducono a ritenere che la CO_2 per la formazione della siderite sia quasi del tutto derivata dalla calcite e il valore altamente positivo del $\delta^{18}\text{O}$ nel carbonato di Fe sia il risultato dell'attività evaporitica nel bacino. Tuttavia il contributo della CO_2 biogenica nei processi di siderizzazione è generalmente significativo.

Una testimonianza di un più elevato contributo di acqua di mare nel bacino relativo alla sezione Marabilice-Portella Colla potrebbe essere individuato in una maggiore concentrazione di Mg nelle sideriti relative. Il valore medio del tenore di Mg nei carbonati di Sclafani è $7,3 \pm 0,9$; in quelli della sezione Marabilice-Portella Colla è $11,2 \pm 0,3$. In aggiunta a ciò va ricordato il riscontro di ankerite nei livelli dei detriti calcarei sideritizzati.

Per quanto riguarda la provenienza del Fe e del Mn al momento attuale ci sembra lecito invocare, anche in questo caso, una provenienza dal continente con un trasporto mediante detriti argillosi e/o acque sotterranee. Tuttavia riteniamo che tutta la problematica relativa meriti un confronto con lo studio di situazioni geologiche corrispondenti.

Conclusioni

L'origine delle « clay-ironstones », rispettivamente della sezione di Sclafani e della sezione Marabilice-Portella Colla, viene ricondotta ad ambienti identificabili in bacini poco profondi, ristretti, caratterizzati da periodica attività evaporitica e da influssi di acque sotterranee. Si perviene a questi risultati attraverso l'esame dei seguenti fatti:

- 1) relazioni paragenetiche dell'associazione siderite-pirite nelle facies carbonatiche delle « clay-ironstones » e rapporti tessiturali dell'associazione con il materiale detritico;
 - 2) presenza periodica, in una delle facies, di impronte di cristalli che, considerazioni tessiturali e composizionali, consentono di attribuire ad originari cristalli evaporitici riferibili probabilmente a gesso;
 - 3) variazioni composizionali relative agli elementi Fe, Mn, Mg, Ca negli strati carbonatici concrezionari e correlazione della manganosiderite con la carbonatoapatite;
 - 4) risultati delle determinazioni isotopiche relative al Carbonio ed all'Ossigeno.
- Il significato delle « clay-ironstones » nella successione imerese trova riscontro

dal punto di vista della evoluzione del bacino, in determinazioni mineralogiche, geochimiche e tessiturali che riguardano alcune relazioni genetiche carbonato-chert nella parte sottostante la « clay-ironstone » della formazione Crisanti.

In particolare i fatti individuati sono:

- presenza di cristalli di dolomite con zonature di ankerite e di ossidi di Fe: ciò è indicativo di un ambiente di bacino poco profondo con acque stagnanti in cui si alternano episodi di turbolenza e ossigenazione delle acque;
- fenomeni di sostituzione reversibile calcite-chert in rocce carbonatiche più o meno silicizzate, indicativi di fluttuazioni di pH in condizioni di forte alcalinità. Fluttuazioni causate da variazioni della quantità di CO₂ disciolta nelle soluzioni, derivata presumibilmente, oltre che della decomposizione di sostanza organica, anche dall'aria del suolo e dell'atmosfera in zone ad attiva circolazione di acque sotterranee;
- presenza di sedimenti laminati a composizione calcite-dolomite del tutto simili a quelli riscontrati in letteratura e considerati rappresentativi di una facies di mare superficiale;
- i risultati delle analisi isotopiche confermano quelli ottenuti mediante le osservazioni tessiturali e composizionali.

BIBLIOGRAFIA

- ALAIMO R., CALDERONE S., LEONE M. (1971) - *Caratteri genetici della associazione siderite-clorite*. Mineralogica et Petrograph. Acta, 17, 1-13.
- BECKER R. H. e CLAYTON R. N. (1972) - *Carbon isotopic evidence for the origin of a banded iron-formation in Western Australia*. Geoch. Cosm. Acta, 36, 577-595.
- BERNER R. A. (1971) - *Principles of chemical sedimentology*. McGraw-Hill, New York.
- BERNER R. A. (1974) - *Kinetic model of the early diagenesis of nitrogen, sulfur, phosphorus and silicon in anoxic marine sediments*. In the Sea, vol. V, Ed. Goldberg, E. A. John Wiley Sons, N.Y.
- BERNOULLI D. e JENKYN H. C. (1974) - *Alpine, Mediterranean and Central Atlantic mesozoic facies in relation to the early evolution of the Tethys*. Modern and ancient Geosynclinal Sedimentation, S.E.P.M. Special publication n. 19, 129-160.
- BORCHERT H. (1960) - *Genesis of marine sedimentary iron ore*. Inst. Min. and Metall., Bull 640 (Trans., vol. 69), 261-279.
- BOURROUILH-LE JAN F. (1973) - *Les dolomies et leurs genèses*. Bull. Centre Rech. Pau-SNAPA, 7, 111-135.
- BROQUET P. (1968) - *Etude géologique de la region des Madonies (Sicile)*. Thèse Fac. Sc. Lille.
- CALDERONE S. e LEONE M. (1967) - *Contributo allo studio del Flysch Numidico siciliano - II: Indagine geochimica e mineralogica del Membro di Portella Colla*. Atti della Acc. Sc. Lett. Arti Palermo, ser. IV, XXVII, pp. 353-426.
- CHANDA S. K. et al. (1976) - *Early diagenetic chert nodules in Bhandar limestone, Maihar, Tatna district, Madhya Pradesh, India*. Journ. Geol., 84, 213-224.
- CODY R. D. (1976) - *Growth and early diagenetic changes in artificial gypsum crystals grown within bentonite muds and gels*. Geol. Soc. Am. Bull., 87, 1163-1168.
- EMERSON S. (1976) - *Early diagenesis in anaerobic lake sediments chemical equilibria in interstitial waters*. Geoch. Cosmoch. Acta, 40, 925-934.

- EPSTEIN S. et al. (1953) - *Revised carbonate-water isotopic temperature scale*. Geol. Soc. Am. Bull., 64, 1315-1326.
- GARRELS R. M. e CHRIST C. L. (1965) - *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper e Row, New York.
- GEBELEIN C. D. e HOFFMAN P. (1973) - *Algal origin of dolomite laminations in stromatolitic limestone*. Journ. of Sed. Petr., 43, 603-613.
- GOVETT G. J. S. (1966) - *Origin of banded iron formations*. Geol. Soc. Am. Bull., 77, 1191-1212.
- JAMES H. L. (1954) - *Sedimentary facies of iron formation*. Econ. Geol., 49, 235-291.
- JAMES H. L. (1966) - *Chemistry of iron-rich sedimentary rocks*. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 440-W.
- JONES J. B. e SEGNIET E. R. (1971) - *The nature of opal. I. Nomenclature and constituent phases*. Journ. Geol. Soc. Aust., 18, 57-68.
- KATZ A. (1971) - *Zoned dolomite crystals*. Journ. Geol., 79, 38-51.
- KIMBERLEY M. M. (1978) - *Paleoenvironmental classification of iron formations*. Econ. Geol., 73, 215-229.
- MISIK M. (1971) - *Observations concerning calcite veinlets in carbonate rocks*. Journ. of Sed. Petr., 41, 450-460.
- NRIAGU J. O. (1972) - *Stability of vivianite and ion-pair formation in the system $Fe_3(PO_4)_2-H_2PO_4-H_2O$* . Geoch. Cosmochim. Acta, 36, 459-470.
- POSTMA D. (1977) - *The occurrence and chemical composition of recent Fe-rich mixed carbonates in a river bog*. Journ. of Sed. Petr., 47, 1089-1098.
- RANAZZO A. F. (1969) - *Crystal molds in argillites of the Carolina slate belt, Nort Carolina*. Journ. Sed. Petr., 39, 820-821.
- SCANDONE P. et al. (1972) - *Sul significato delle Dolomie Fanusi e dei calcari ad Ellipsactinie nella Sicilia settentrionale*. Riv. Min. Sic. n. 133-135, 51-61.
- SCHMIDT DI FRIEDBERG P. et al. (1960) - *La geologia del gruppo montuoso delle Madonie (Sicilia centro-settentrionale)*. Boll. Serv. Geol. d'Italia, 81, 73-104.
- SCHOLLE P. A. (1971) - *Diagenesis of deep-water carbonate turbidites, Upper Cretaceous Monte Antola Flysch, northern Appennines, Italy*. Journ. Sed. Petr., 41, 233-251.
- SIEVER R. (1962) - *Silica solubility, 0°-200° C and diagenesis in siliceous sediments*. Journ. Geol., 70, 127-150.
- STUMM W. e LECKIE J. O. (1970) - *Phosphate exchange with sediments: its role in the productivity of surface waters*. Advance in water pollution research, vol. 2. Pergamon Press, N.Y., III, 26/1 - 26/16.
- STUMM W. e MORGAN J. J. (1970) - *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons, N.Y.
- SUMMERSON C. H. (1966) - *Crystal molds in dolomite: their origin and environmental interpretation*. Journ. Sed. Petr., 36, 221-224.
- WALKER T. R. (1962) - *Reversible nature of chert-carbonate replacement in sedimentary rocks*. Geol. Soc. Am. Bull., 73, 237-242.
- WHELAN I. e ROBERTS H. H. (1973) - *Carbon isotope composition of diagenetic carbonate nodules from freshwater swamp sediments*. Journ. of Sed. Petr., 43, 54-58.