

PAOLO CENSI\*, SERGIO HAUSER\*,  
ANTONIO LONGINELLI\*, PLACIDO VIZZINI\*

COMPOSIZIONE ISOTOPICA E PARAGENESI MINERALOGICA  
DI ALCUNE SERIE DI CAMPIONI DI CALCARE  
DI BASE (MESSINIANO) DELLA SICILIA CENTRALE\*\*

RIASSUNTO. — È stato studiato un centinaio di campioni provenienti principalmente da sette sezioni nel calcare di base di una zona a NW di Caltanissetta. Su tali campioni sono state determinate, mediante spettrometria di massa, le composizioni isotopiche dell'ossigeno e del carbonio e, mediante diffrattometria a raggi X, le paragenesi mineralogiche. I risultati hanno posto in evidenza un'ampia variabilità orizzontale e verticale degli ambienti di sedimentazione anche per sedimenti provenienti dallo stesso bacino. Si passa infatti da livelli deposti in ambienti salmastri con apporto di acque meteoriche, a livelli caratteristici di acque marine fortemente concentrate dall'evaporazione con presenza di gesso ed, occasionalmente, di fantasmi di cristalli di salgemma. Questi ultimi livelli mostrano la presenza dominante di aragonite che si riduce invece notevolmente, a vantaggio di dolomite e/o calcite, in altri livelli riferibili ad ambienti deposizionali intermedi. Malgrado la variabilità di tali ambienti si può confermare, almeno nei casi studiati, l'appartenenza del calcare di base alla fase iniziale del ciclo evaporitico piuttosto che ad altre fasi come è forse possibile nel caso di livelli analoghi di altre regioni. Per quanto riguarda ricostruzioni paleogeografiche e paleoambientali i dati in nostro possesso sono abbastanza in accordo con quelle formulate da OGNIBEN (1957) per la genesi del calcare di base. Si può inoltre introdurre una prima suddivisione del calcare di base in tre gruppi diversi, in relazione alle composizioni isotopiche misurabili: — calcari deposti in ambienti non evaporitici; — calcari deposti in ambienti evaporitici; — calcari di origine diversa la cui composizione isotopica originale ha subito ampie modificazioni, specialmente nel caso dei rapporti  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , a causa di intense attività batteriche legate, con ogni evidenza, alla riduzione dei solfati.

ABSTRACT. — Oxygen and carbon isotope measurements have been carried out on some 100 samples coming from several sections of « calcare di base » in Central Sicily. The mineralogical paragenesis has also been determined by means of X-ray diffraction. The results indicate a large horizontal and vertical variability of the environmental conditions of deposition even within the same basin. In fact, results indicating a brackish water environment have been obtained, along with data which can be referred to « normal sea-water conditions » and data which can clearly be ascribed to restricted, evaporating basins. In the latter case aragonite is commonly found (along with dolomite) in the limestone samples. Ghost structures of halite crystals filled with calcite or gypsum can be found occasionally in some of these samples. The results reported here are compatible with OGNIBEN's hypothesis (1957) on the genesis of the calcare di base. Three different categories of calcare di base can be taken into account according to the isotopic values obtained: — compact limestone with elements of calcareous breccia deposited under non-evaporitic conditions (both brackish water and sea-water environments); — brecciated limestone deposited in restricted, evaporating basins (both brackish water and sea-water conditions); — brecciated limestone showing strong evidence of diagenetic effects due to bacterial activity, which caused large isotopic modifications of the original isotopic composition, mainly in the case of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios.

\* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, via Archirafi 36, 90123 Palermo. \*\* Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R.

## Introduzione

Nel corso degli ultimi anni gli studi di geochimica isotopica su sedimenti evaporitici messiniani, sia affioranti in aree continentali, sia raccolti sul fondo del Mediterraneo (sondaggi DSDP), si sono succeduti a ritmo piuttosto serrato (LONGINELLI, 1979-80, e bibliografia allegata). Malgrado ciò le informazioni disponibili sono ancora largamente incomplete nel caso di alcuni particolari livelli dei sedimenti messiniani come ad esempio il calcare di base. Questa formazione, intercalata tra i sedimenti tripolacei ed i gessi della serie gessoso-solfifera, è stata largamente studiata, dal punto di vista geologico-petrografico, da OGNIBEN (1957). Questo autore la descrive come una successione di laminiti calcaree che egli ritiene di deposizione primaria (i cosiddetti « partimenti ») intercalata a strati piuttosto massicci di calcare

brecciato che egli interpreta come livelli dovuti alla risedimentazione e cementazione delle brecce determinate dall'erosione di sedimenti calcarei primari. Le condizioni di deposizione, secondo OGNIBEN, dovrebbero essere sostanzialmente riferibili ad un ambiente evaporitico.

Gli studi di geochimica isotopica finora effettuati sul calcare di base sono assai limitati e riferibili ad un modesto numero di determinazioni effettuate da DESSAU et alii (1959), DESSAU et alii (1962) e PIERRE (1974). Allo scopo di

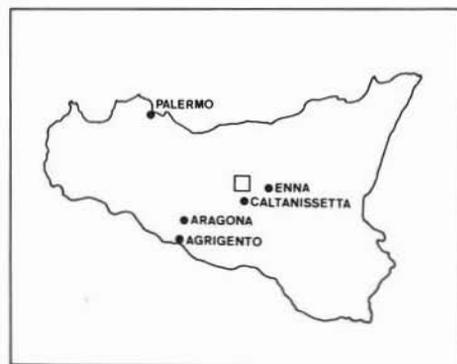


Fig. 1. — L'area oggetto del presente studio è delimitata approssimativamente dal riquadro a N di Caltanissetta.

calcare di base abbiamo iniziato uno studio su alcune serie di campioni, i cui primi risultati, ovviamente ancora largamente incompleti, vengono riportati in questa nota. La maggior parte dei campioni studiati proviene da una zona a NW di Caltanissetta, nell'area compresa tra S. Caterina Villarmosa ad Ovest, l'autostrada Palermo-Catania ad Est e Resuttano a Nord (fig. 1) che è tuttora, in parte, coperta dal calcare di base che presenta spessori variabili ma sempre dell'ordine di alcune decine di metri. La copertura calcarea è chiaramente alterata ed erosa e smembrata da eventi tettonici di un certo rilievo. Macroscopicamente si può identificare una formazione inferiore costituita da calcare compatto, talora brecciato, nel quale i clasti, generalmente a spigoli vivi e con dimensioni di alcuni cm, sono cementati da una micrite calcitica piuttosto fine, di colore grigio chiaro. Livelli più alti sono assai meno compatti, più marcatamente brecciati, spesso addirittura vacuolari e di un colore tendente al giallastro. Nella parte più alta della formazione calcarea si incontrano laminiti calcareo-gessose, generalmente di colore rossastro, il cui spessore varia da qualche decina di centimetri ad oltre un metro. In alcuni casi il calcare di base è in sequenza normale

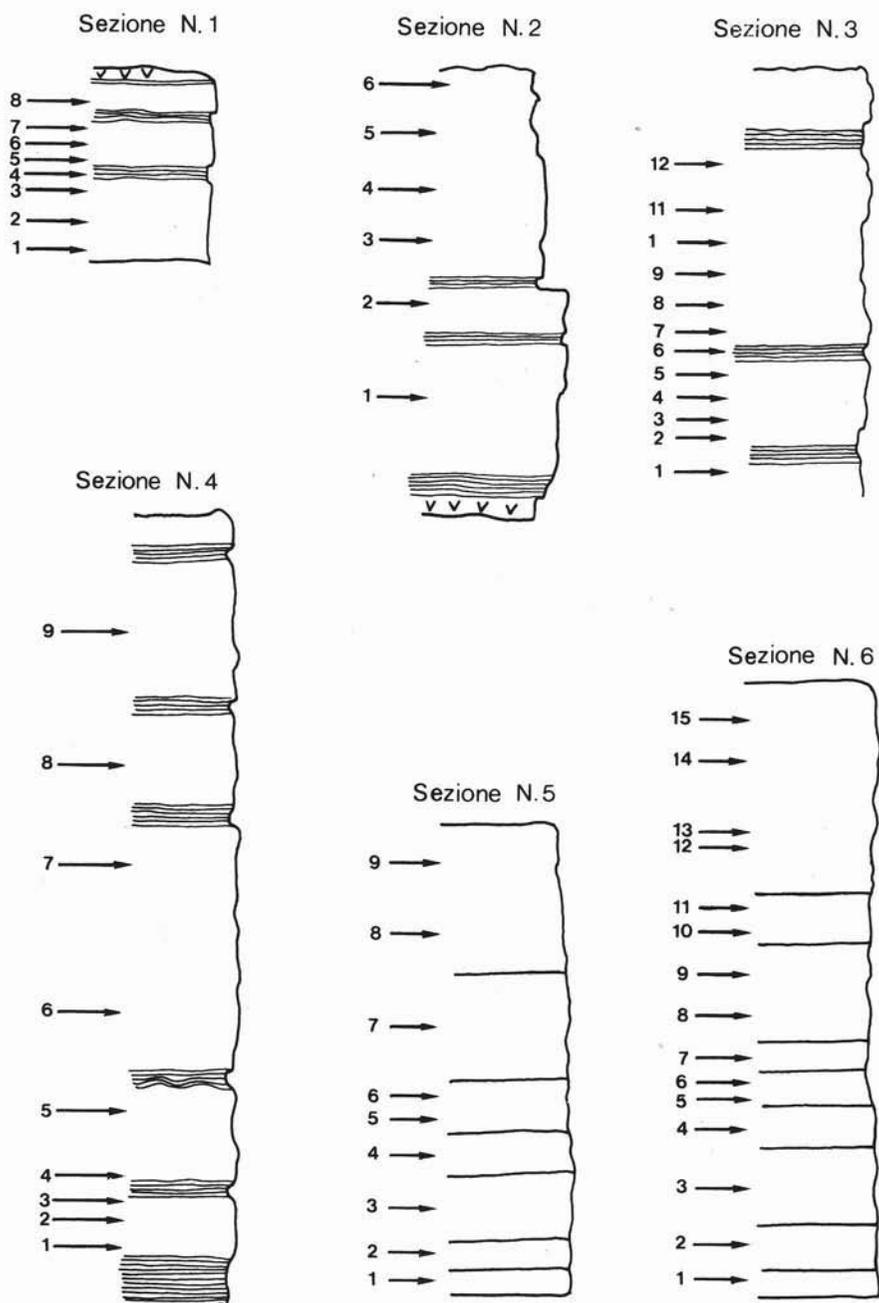


Fig. 2. — Sezioni schematiche degli affioramenti principali oggetto di questo studio e posizione approssimativa dei campioni. Gli strati con fitte lineature rappresentano i livelli laminitici.

col gesso sovrastante, in altri casi il contatto calcare-gesso è di tipo tettonico, in altri ancora la formazione gessosa è stata totalmente asportata. Sono state prese in esame sette sezioni, sei delle quali schematicamente riportate in fig. 2. La settima sezione non viene riportata trattandosi di una sequenza di circa 50 metri di calcare brecciato, apparentemente non stratificato e non separato da livelli disomogenei. Insieme ai dati ottenuti studiando queste sette sezioni, tutte localizzate in un'area di circa 200 km<sup>2</sup>, si riportano anche alcuni dati relativi a campioni di calcare di base del bacino Aragona-Comitini, a SW dell'area principale.

### Risultati ottenuti e discussione

Le misure isotopiche sono state eseguite seguendo ben note procedure di preparazione dei campioni. Nel caso specifico, 20-30 mgr di calcare sono stati polverizzati in mortaio d'agata, arrostiti a 450° C sotto vuoto per pirolizzare l'eventuale sostanza organica presente e fatti reagire a temperatura costante (25,2° C) con acido fosforico al 100 %. Le misure isotopiche sono state effettuate sulla CO<sub>2</sub> prodotta nella reazione ed opportunamente purificata, per mezzo di uno spettrometro di massa automatico Varian 250 a triplo collettore. La paragenesi mineralogica di buona parte dei campioni studiati dal punto di vista geochimico è stata determinata mediante diffrattometria a raggi X con diffrattometro Philips.

Un problema che merita un cenno a parte è quello della simultanea presenza, in molti dei campioni studiati, di calcite, aragonite e dolomite. Indipendentemente dal significato paleoambientale della presenza, in percentuale maggiore o minore, dell'uno o dell'altro di tali minerali, è opportuno accennare brevemente al significato delle misure isotopiche effettuate su tali campioni misti in quanto non è stato possibile separare i diversi componenti. È noto, dagli studi di NORTHROP e CLAYTON (1966) e di O'NEIL ed EPSTEIN (1966), che nella precipitazione di dolomite e calcite a temperatura ambiente si verifica un frazionamento isotopico dell'ordine del 4-7‰, risultando la dolomite arricchita in isotopo pesante rispetto alla calcite. Alcune misure effettuate su campioni naturali (CLAYTON et alii, 1968; FONTES et alii, 1967, 1969, 1970) hanno confermato l'esistenza di tale frazionamento mentre altre misure (EPSTEIN et alii, 1963; DEGENS ed EPSTEIN, 1964) hanno fatto rilevare valori pressochè identici per calcite e dolomite coesistenti. La conclusione alla quale si è giunti è che il frazionamento di cui sopra non si verifica quando la dolomite è un prodotto di processi metasomatici a carico del CaCO<sub>3</sub>, processi che possono verificarsi senza determinare variazioni isotopiche negli ioni (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Ciò non sempre si verifica, come dimostrato da AHARON et alii (1977) nel caso di dolomiti evaporitiche del Golfo di Eilat. Tuttavia, nel caso delle misure qui riportate, un confronto dei valori isotopici ottenuti in ciascuna sezione da campioni nei quali è presente o non è presente la dolomite indica che non è ragionevole pensare all'esistenza di fattori di frazionamento di un qualche rilievo tra la dolomite e le altre fasi carbonatiche. Si dovrebbe pertanto concludere che, in questi casi, la dolomite è il prodotto di processi metasomatici (probabilmente singenetici o comunque molto

precoci) e che pertanto, almeno dal punto di vista dell'interpretazione dei dati isotopici, non vi è motivo di discriminare tra campioni contenenti o non contenenti dolomite.

#### SEZIONE 1, TABELLA 1

Si tratta di una sezione di pochi metri di spessore, al di sopra della quale si trova il gesso in successione stratigrafica, costituita da calcare fortemente brecciato e talvolta vacuolare. Il gesso è presente con una certa abbondanza mescolato al calcare che, con la sola eccezione di un campione (calcite ed aragonite) è costituito

TABELLA 1

*Sezione n. 1 - Sella sul lato sinistro dell'autostrada tra Palermo e Catania, 1 km prima dell'uscita Ponte Cinque Archi (Carta d'Italia, F. 268, IV NE)*

Campione	Paragenesi mineralogica	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1-Dolomia brecciata	Dolomite e gesso	+1,20	-1,67
2-Calcare brecciato	Calcite e aragonite	+1,18	-1,16
3-Dolomia brecciata	Dolomite e gesso	+0,58	-2,54
4-Laminite calco-gessosa	Dolomite e gesso	+2,40	-2,38
5-Calcare vacuolare	Aragonite e gesso	-1,14	-2,20
6-Dolomia brecciata	Dolomite e gesso	+2,43	-2,10
7-Dolomia sotto laminite	Dolomite e gesso	+2,57	-2,07
8-Dolomia sopra laminite	Dolomite e gesso	+1,36	-1,36

essenzialmente da dolomite. Due livelli di laminite gessosa di colore rossastro e dello spessore di una decina di cm sono presenti nella parte più alta della sezione stessa. Malgrado la presenza del gesso, i valori del  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$  sono assai moderatamente positivi ed uno di essi, nonostante il fatto che il campione sia costituito da aragonite, è addirittura negativo. La composizione isotopica del carbonio risulta considerevolmente omogenea e prossima ai valori medi abitualmente rilevabili in carbonati di mare aperto. Si deve considerare chiaramente indicativo il fatto che perfino la fase carbonatica della laminite gessosa (campione n. 4) mostra valori isotopici di questo tipo.

*Interpretazione.* Sia i risultati isotopici che la paragenesi mineralogica sembrano indicare che i sedimenti calcarei si sono probabilmente depositi insieme a gesso che è, con ogni probabilità di origine secondaria, in un bacino che veniva parzialmente alimentato da acque continentali. Alternativamente, si potrebbe avanzare l'ipotesi di una deposizione in acque marine evaporanti e quindi a rilevante concentrazione in  $^{18}\text{O}$ , ma a temperature sensibilmente elevate, del tipo di quelle rilevabili nelle « solar ponds » (POR, 1968) che possono salire facilmente a valori di 40-50° C ed oltre.

#### SEZIONE 2, TABELLA 2

Si tratta di una sezione di media potenza che corre lungo un crinale con uno sviluppo lineare dell'ordine del paio di chilometri. Il calcare è fortemente

brecciato, talora nettamente vacuolare, di colore grigio-giallastro, generalmente non molto compatto. Gli elementi della breccia sono di solito abbastanza ben riconoscibili, generalmente di dimensioni dell'ordine del centimetro o di alcuni centimetri, a spigoli vivi. Sia il cemento che gli elementi della breccia non sono normalmente monominerali; sia l'aragonite che la dolomite sono assai diffuse e dominanti rispetto alla calcite. È notevole il fatto che nel cemento di due campioni sia presente, con percentuali assai diverse, la celestina e che, almeno in un caso, un elemento della breccia sia costituito da aragonite e gesso. Per quanto riguarda la celestina è chiaro

TABELLA 2

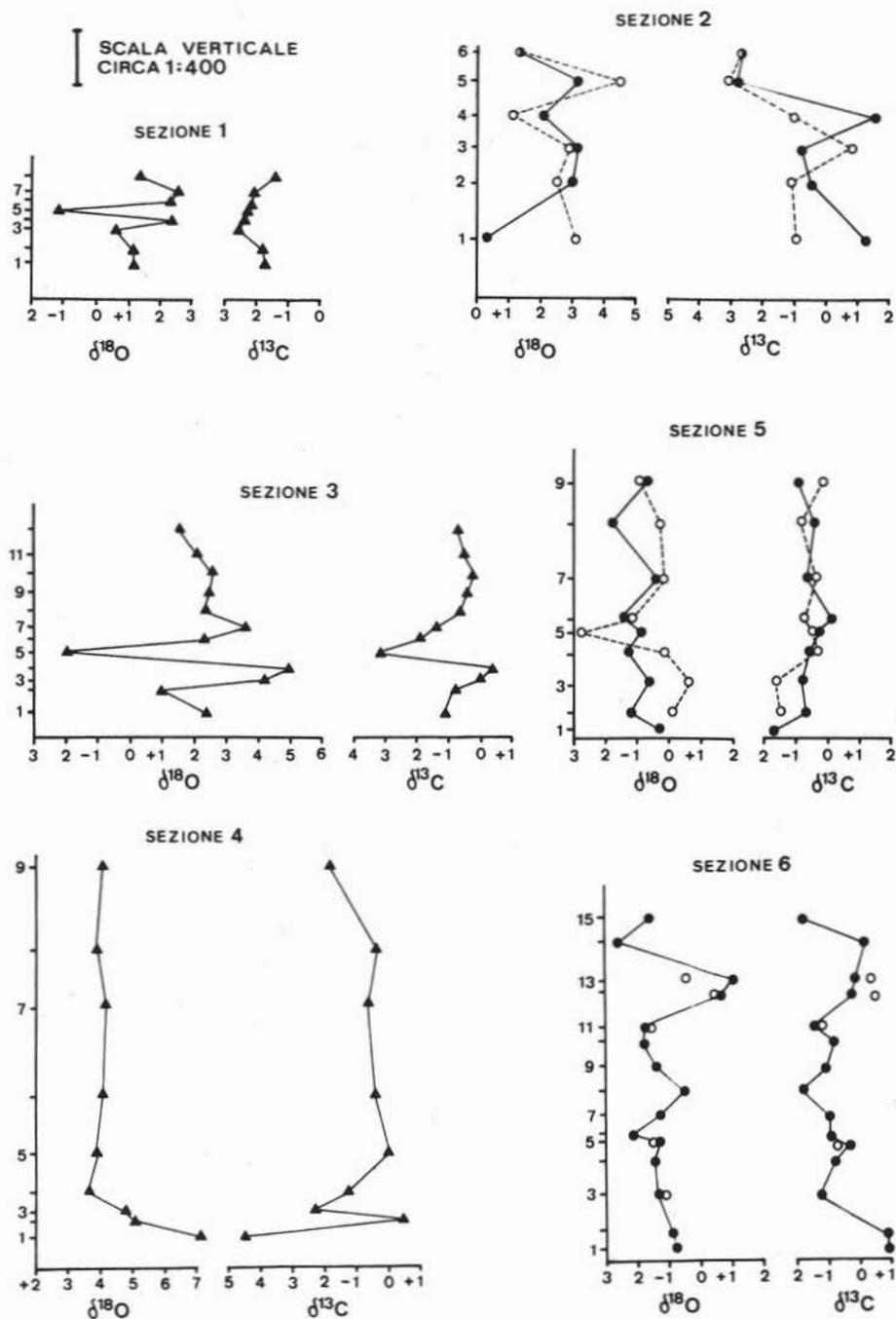
*Sezione n. 2 - Filo delle Rocche, circa 500 m a N della strada da S. Caterina Villarmosa a S. Cataldo (Carta d'Italia, F. 268, IV SW)*

Campione	Paragenesi mineralogica	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1-Dolomia brecciata			
a) cemento	Dolomite, gesso, celestina	+0,32	+1,24
b) breccia	Aragonite, gesso	+3,15	-0,86
2-Calcare brecciato			
a) cemento	Calcite, aragonite, dolomite	+3,02	-0,50
b) breccia	Aragonite, calcite, dolomite	+2,49	-1,10
3-Calcare brecciato			
a) cemento	Dolomite, aragonite	+3,17	-0,75
b) breccia	Dolomite, aragonite, calcite	+2,90	+0,81
4-Calcare brecciato			
a) cemento	Dolomite, calcite, celestina	+2,03	+1,45
b) breccia	Dolomite	+1,06	-1,04
5-Calcare brecciato			
a) cemento	Dolomite, aragonite	+3,19	-2,88
b) breccia	Dolomite, aragonite, calcite	+4,47	-3,10
6-Calcare brecciato	Dolomite, aragonite, calcite	+2,66	-2,70

che la presenza sarebbe sufficiente ad indicare, indipendentemente da diverse altre evidenze, l'ambiente evaporitico. Resta da provare, e la cosa non è possibile allo stato attuale della ricerca, se si tratta di materiale detritico oppure di  $\text{SrSO}_4$  primario, cosa che spesso si verifica in ambienti evaporitici, in zone di mescolamento tra salamoie già concentrate ed acque continentali.

Come si può rilevare in fig. 2, la sezione è costituita da una bancata di gesso sormontata da un livello di gesso finemente laminitico e da tre bancate di calcare di potenza variabile, intercalate ad altri due livelli di gesso laminitico, tutti di colore rossastro, come abitualmente si verifica in queste zone.

Per quanto concerne la composizione isotopica dei campioni esaminati (vedi anche fig. 3) si verifica un fatto abbastanza singolare. Sia il  $\delta^{18}\text{O}$  che il  $\delta^{13}\text{C}$  del cemento sono talvolta minori e talvolta maggiori degli analoghi valori rilevabili sugli elementi della breccia. La composizione isotopica dell'ossigeno, nonostante ampie variazioni, si mantiene su valori sensibilmente elevati mentre quella del carbonio sembra evolvere da valori positivi a valori decisamente negativi nella parte più alta della sezione. Tuttavia esiste in generale un singolare andamento



che sembrerebbe indicare evoluzioni ambientali che si riflettono con notevoli analogie sia sul cemento che sugli elementi della breccia.

*Interpretazione.* I dati e le considerazioni sopra riportate porterebbero ad avanzare la seguente ipotesi per quanto riguarda le condizioni di deposizione di questi materiali. In un bacino di notevole estensione si erano già verificate condizioni ambientali tali da determinare la deposizione di materiali evaporitici, da calcari principalmente aragonitici a gessi. Successivamente, ripetute invasioni di acqua marina avrebbero portato all'erosione ed al collasso dei sedimenti precedentemente depositi ed alla loro cementazione con materiali in parte riprecipitati. Tale sequenza di eventi potrebbe essersi ripetuta più di una volta portando a reiterati rimaneggiamenti dei materiali precedenti. Un punto non del tutto chiaro in questa ipotesi è la successione temporale di tali eventi e gli intervalli di tempo necessari per ottenere una sostanziale litificazione dei materiali depositi, prima della loro erosione. Ciò in particolare nel caso dei materiali carbonatici in quanto, come già notato, i frammenti di breccia mostrano in genere vari spigoli vivi. Si deve essere trattato, in conclusione, di condizioni di deposizione nettamente evaporitiche con acque sensibilmente concentrate. È possibile che nella parte più alta della sezione la situazione ambientale abbia cominciato ad evolversi nel senso di una certa diluizione da parte di acque meteoriche affluenti in un bacino con comunicazioni ormai assai ridotte verso il mare aperto. Sia il  $\delta^{18}\text{O}$  che il  $\delta^{13}\text{C}$  sembrano confermare tale ipotesi.

### SEZIONE 3, TABELLA 3

Questa sezione si trova a poche centinaia di metri di distanza dalla sezione n. 2, fa parte della stessa formazione e non deve essere stratigraficamente molto lontana dalla medesima sezione. È però piuttosto difficile stabilire una corretta relazione stratigrafica tra le due sezioni in quanto una serie di accidenti tettonici rende tale correlazione piuttosto problematica. Il calcare è brecciato e talvolta vacuolare ma nei campioni studiati non è stato possibile separare il cemento da eventuali elementi di breccia. L'aragonite è una delle fasi carbonatiche più comuni mentre, in questa sezione, la presenza di celestina non è mai stata rilevata. Il gesso è pure piuttosto diffuso e, nei campioni n. 3 e n. 6, è presente del quarzo detritico. Questo fatto è di particolare rilievo nel caso del campione n. 6 che è una laminite costituita essenzialmente da dolomite. La composizione isotopica dell'ossigeno mostra un andamento con variazioni assai ampie nella parte inferiore della sezione e con minime variazioni nella parte superiore. Tale andamento è ripetuto (pur se con un'ampiezza assai minore) dai valori del  $\delta^{13}\text{C}$ . È degno di nota il fatto che il campione che mostra il  $\delta^{18}\text{O}$  più positivo (+4,96) sia costituito al 100 % da aragonite mentre il campione più negativo (-2,02) è costituito al 99 % da calcite. Un'ultima osservazione va fatta sul campione n. 2; in tale campione infatti è possibile notare la presenza di fantasmi di cristalli di salgemma riempiti di calcite e di gesso.

*Interpretazione.* L'evoluzione paleoambientale è chiaramente delineata dalla curva della composizione isotopica dell'ossigeno. Dopo avvenuta la deposizione

della laminite basale (e, probabilmente, di successivi livelli evaporitici) il bacino deve essere stato invaso da acque marine con conseguente erosione e risedimentazione dei materiali precedentemente depositi mentre si verificava una nuova evoluzione verso un ambiente ristretto, con comunicazioni assai ridotte verso il mare

TABELLA 3

Sezione n. 3 - Filo delle Rocche, circa 150 m a N della strada da S. Caterina Villarmosa a S. Cataldo (Carta d'Italia, F. 268, IV SW)

Campione	Paragenesi mineralogica	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1-Laminite calco-gessosa	Dolomite, gesso	+2,42	-1,17
+2-Calcare brecciato	Calcite, dolomite, gesso	+0,95	-0,86
3-Calcare brecciato	Calcite, aragonite, quarzo	+4,15	+0,06
4-Calcare brecciato	Aragonite	+4,96	+0,38
5-Calcare brecciato	Calcite, aragonite	-2,02	-3,21
6-Laminite calcarea	Dolomite, quarzo	+2,31	-1,87
7-Dolomia brecciata	Dolomite	+3,73	-1,39
8-Dolomia brecciata	Dolomite, gesso	+2,26	-0,64
9-Calcare brecciato	Dolomite, aragonite	+2,48	-0,39
10-Calcare brecciato	Dolomite, aragonite, calcite	+2,63	-0,19
11-Calcare brecciato	Aragonite, dolomite, calcite	+2,06	-0,52
12-Calcare brecciato	Aragonite, calcite	+1,63	-0,70

\* In questo campione sono presenti fantasmi di cristalli di halite riempiti di  $\text{CaCO}_3$  o di gesso.

aperto. Raggiunto il livello del campione n. 4, una nuova invasione di acque marine (con probabile consistente apporto anche di acque continentali) dava inizio ad un ulteriore ciclo evaporitico che si arrestava successivamente nella sua evoluzione determinando un ambiente solo parzialmente ristretto che si manteneva pressochè invariato per tutto il tempo necessario alla deposizione della parte superiore dei sedimenti che costituiscono la sezione. Non si può ovviamente escludere una successione assai più numerosa di fasi evaporitiche e di episodi di invasione marina le cui tracce potrebbero essere state facilmente cancellate dall'ultima serie di eventi.

#### SEZIONE 4, TABELLA 4

La sezione in questione è una delle più potenti fin qui studiate ed è costituita da un'alternanza di laminite gessose, di spessore variabile da alcune decine di cm a circa due metri, e di strati di calcare fortemente brecciato, vacuolare, di colore giallastro, generalmente di alcuni metri di spessore. La sezione si trova subito al di sotto dei gessi ed il contatto è stratigrafico. La serie dei gessi ha qui una notevole potenza, sempre superiore ad alcune centinaia di metri. L'aragonite è, senza dubbio, la fase carbonatica più comune ed abbondante, seguita dalla dolomite, la calcite risultando pressochè assente. Due dei campioni studiati hanno mostrato concentrazioni di celestina dell'ordine di qualche per cento.

I valori relativi alla composizione isotopica dell'ossigeno sono sempre netta-

mente positivi mantenendosi in media intorno a +4 con una punta superiore a +7. La composizione isotopica del carbonio, pur con qualche oscillazione, si mantiene intorno a valori caratteristici di acque marine normali, con la sola eccezione del campione n. 1 sensibilmente più negativo e forse, in parte, del campione n. 3.

TABELLA 4

*Sezione n. 4 - Contrada Castello, strada provinciale dalla statale 121 a Resuttano Bivio, lato destro della strada, lungo il torrente Vaccarizzo (Carta d'Italia, F. 268, IV NE)*

Campione	Paragenesi mineralogica	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1-Calcare brecciato med.compatto	Dolomite, aragonite, celestina	+7,13	-4,39
2-Calcare compatto	Aragonite	+5,17	+0,45
3-Calcare brecciato	Aragonite, dolomite	+4,80	-2,28
4-Dolomia brecciata	Dolomite, celestina	+3,59	-1,22
5-Calcare brecciato	Aragonite, dolomite	+3,90	+0,07
6-Calcare brecciato	Aragonite, dolomite	+4,06	-0,38
7-Calcare brecciato	Aragonite, dolomite, calcite	+4,15	-0,59
8-Calcare brecciato	Aragonite, dolomite	+3,88	-0,34
9-Calcare brecciato	Aragonite, dolomite	+4,13	-1,78

*Interpretazione.* I sedimenti di questa sezione sono stati evidentemente depositi in un ambiente ristretto, di acque marine evaporanti, che hanno mantenuto, per un periodo di tempo piuttosto lungo, concentrazioni sensibilmente elevate ed assai omogenee. Probabilmente il bacino era in grado di ricevere un apporto limitato ma abbastanza costante di acqua marina, sufficiente ad impedire la formazione di un vero bacino evaporitico pur consentendo concentrazioni piuttosto elevate. Quando tale apporto si riduceva in maniera considerevole si verificavano gli episodi di più intensa evaporazione che hanno causato la deposizione dei livelli di gesso laminitico, anche se le condizioni di sedimentazione di tali laminiti gessose devono ancora venir chiarite, come nel caso del « balatino » (corrispettivo assai più grossolano di queste laminiti). In un ambiente di questo genere, che preludeva chiaramente a quello che, poco più tardi, avrebbe determinato la precipitazione dei gessi, potevano venirsi a creare, ad intervalli, condizioni di tipo euxinico, cosa questa che si verifica abbastanza facilmente in un bacino evaporante a causa dei gradienti verticali di densità che possono verificarsi, con produzione di  $\text{CO}_2$  da decomposizione di sostanza organica. Ciò spiegherebbe il valore piuttosto negativo del  $\delta^{13}\text{C}$  nel campione n. 1 e, forse, nel n. 3. Alternativamente, si potrebbe pensare ad un apporto di acque continentali il cui effetto non si faceva sostanzialmente risentire nel caso dei  $\delta^{18}\text{O}$  a causa dell'intensa evaporazione ma determinava una se pur limitata variazione nel caso dei  $\delta^{13}\text{C}$  a causa dell'apporto di  $\text{CO}_2$  totale disciolta, in condizioni di non equilibrio isotopico con la  $\text{CO}_2$  atmosferica.

## SEZIONE 5, TABELLA 5

Si tratta di un fronte di cava con taglio fresco, costituito essenzialmente da strati piuttosto potenti di calcare brecciato, generalmente compatto, di colore grigio chiaro o leggermente giallino. Gli elementi della breccia sono a spigoli vivi, di dimensioni dell'ordine del cm o di alcuni centimetri ed il cemento è costituito da una micrite assai omogenea.

TABELLA 5

Sezione n. 5 - Cava sul lato W della statale 121, km 146,8, a N di S. Caterina Villarmosa (Carta d'Italia, F. 268, IV NW)

Campione	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1-Calcare compatto	-0,32	-1,66
2-Calcare brecciato		
a) cemento	-1,20	-0,69
b) breccia	+0,06	-1,50
3-Calcare brecciato		
a) cemento	-0,57	-0,80
b) breccia	+0,60	-1,61
4-Calcare brecciato		
a) cemento	-1,25	-0,55
b) breccia	-0,13	-0,42
5-Calcare brecciato		
a) cemento	-0,92	-0,32
b) breccia	-2,85	-0,44
6-Calcare brecciato		
a) cemento	-1,32	+0,10
b) breccia	-1,11	-0,75
7-Calcare brecciato		
a) cemento	-0,22	-0,64
b) breccia	-0,21	-0,34
8-Calcare brecciato		
a) cemento	-1,74	-0,38
b) breccia	-0,22	-0,79
9-Calcare brecciato		
a) cemento	-0,58	-0,91
b) breccia	-0,86	-0,13

In questo caso la paragenesi mineralogica non è stata ancora studiata, mentre la composizione isotopica è stata determinata separatamente, in ogni campione, per il cemento e gli elementi della breccia. I valori ottenuti sono piuttosto omogenei, sia nel caso dei  $\delta^{18}\text{O}$  che nel caso dei  $\delta^{13}\text{C}$ , ed oscillano intorno ai valori più comunemente rilevabili in calcari depositi in condizioni di mare aperto. Alcuni campioni, raccolti al di fuori della cava e stratigraficamente assai più alti nella serie (Tabella 8, camp. n. 16, 17, 18 e 19) hanno mostrato valori analoghi, con l'eccezione del n. 17 che ha un  $\delta^{18}\text{O}$  assai positivo ed indica quindi il verificarsi di un primo episodio evaporitico. È da notare che questi ultimi campioni contengono percentuali piuttosto elevate di celestina.

*Interpretazione.* I campioni di questa sezione non mostrano alcun indizio che faccia pensare ad un ambiente deposizionale ristretto o comunque in evoluzione

verso condizioni evaporitiche. Si dovrebbe quindi concludere che i materiali studiati si sono formati in un ambiente litorale francamente marino che comportava l'erosione e lo smantellamento, a causa del moto ondoso, di una precedente formazione calcarea pure formatasi sostanzialmente in ambiente marino.

#### SEZIONE 6, TABELLA 6

Questa sezione si trova a poca distanza dalla precedente (poco più di un chilometro in linea d'aria), fa parte della stessa formazione e sembra essere strati-

TABELLA 6

Sezione n. 6 - Cava sul lato N della statale 121, km 148,6 a N di S. Caterina Villarmosa (Carta d'Italia, F. 268, IV NW)

Campione	Paragenesi mineralogica	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1-Calcare compatto	Calcite	-0,77	+0,88
2-Calcare compatto	Calcite	-0,87	+0,86
3-Calcare brecciato			
a) cemento	Calcite	-1,27	-1,25
b) breccia	Calcite	-1,10	-0,39
4-Calcare compatto	Calcite, celestina	-1,44	-0,87
5-Calcare brecciato			
a) cemento	Calcite, celestina	-1,21	-0,39
b) breccia	Calcite	-1,27	-0,75
6-Calcare compatto	Calcite, celestina	-2,08	-0,98
7-Calcare compatto	Calcite, celestina	-1,30	-0,99
8-Calcare compatto	Calcite, celestina	-0,51	-1,94
9-Calcare compatto	Calcite, celestina	-1,42	-1,08
10-Calcare compatto	Calcite, celestina	-1,85	-0,92
11-Calcare brecciato			
a) cemento	Calcite, celestina	-1,77*	-1,52
b) breccia	Calcite	-1,62	-1,32
12-Calcare brecciato			
a) cemento	Calcite, celestina	+0,52	-0,32
b) breccia	Calcite	-0,48	+0,42
13-Calcare brecciato			
a) cemento	Calcite, celestina	+1,02	-0,15
b) breccia	Calcite	-0,53	+0,25
14-Calcare compatto	Calcite, celestina	-2,67	+0,11
15-Calcare compatto	Calcite, celestina	-1,69	-1,86

graficamente più bassa. È costituita anche essa da potenti bancate di calcare, dello spessore anche di diversi metri, costituite principalmente da calcare compatto, talvolta brecciato ma mai vacuolare, di colore grigio chiaro. Gli elementi della breccia, ove presenti, sono anche in questo caso a spigoli vivi, generalmente calcitici e cementati da una micrite calcitica che contiene però quantità variabili (fino ad oltre il 15%) di celestina. Esiste in questo caso una certa difficoltà a conciliare la presenza di abbondante celestina (minerale ovviamente caratteristico di sedimenti evaporitici) con i valori di composizione isotopica che, pur se meno omogenei

rispetto a quelli rilevati nella sezione precedente, si mantengono intorno a valori marini mostrando semmai, nella parte alta della sezione, una tendenza ad evolvere verso valori più negativi, pur se con ampie oscillazioni.

*Interpretazione.* Sulla base dei dati ottenuti è plausibile ipotizzare l'esistenza di un ambiente « marino » normale, del tutto analogo a quello riferibile alla sezione precedente. Lungo la costa il moto ondosso determinava probabilmente l'erosione e lo smantellamento di precedenti formazioni calcaree non evaporitiche e di più recenti livelli depositi in ambiente evaporitico (presenza di celestina). In alternativa si potrebbe pensare alla possibilità di un trasporto della celestina da parte di acque continentali. L'età del calcare eroso non è ovviamente nota, tuttavia doveva trattarsi di un calcare di età tale da giustificare un processo di completa litificazione. A prescindere dalla presenza della celestina si dovrebbe concludere che i materiali della sezione studiata hanno ben poco in comune con ambienti evaporitici.

TABELLA 7

*Sezione di Cozzo Calcare; al lato della carreggiata E, autostrada Palermo-Catania, uscita Resuttano, lungo la strada per Alimena (Carta d'Italia, F. 260, III SW)*

Campione	Paragenesi mineralogica	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1-Calcare laminato	Calcite	-1,93	-5,33
2-Calcare compatto	Calcite,celestina	-1,39	-2,83
3-Calcare brecciato	Calcite,celestina	-2,20	-1,47
4-Calcare brecciato	Calcite,celestina	-1,59	-1,62
5-Calcare brecciato	Calcite,celestina	-1,23	-1,02
6-Calcare brecciato	Calcite,celestina	-1,47	-1,26
7-Calcare brecciato	Calcite,celestina	-1,68	-1,75
8-Calcare brecciato	Calcite,celestina	-1,50	-1,44
9-Calcare brecciato	Calcite,celestina	-1,83	-0,99
10-Calcare brecciato	Calcite,celestina	-1,23	-0,61
11-Calcare brecciato	Calcite,celestina	-1,15	-0,79
12-Calcare brecciato	Calcite,celestina	-1,69	+1,90
13-Calcare brecciato	Calcite,celestina	-1,32	-0,42
14-Calcare brecciato	Calcite,celestina	-0,95	-0,05
15-Calcare brecciato	Calcite,celestina	-1,95	-2,40
16-Calcare brecciato	Dolomite,calcite	+0,80	-7,25

SEZIONE 7, TABELLA 7

Come accennato nella parte introduttiva, i campioni in considerazione provengono da una sezione con uno spessore di circa 50 metri, costituita da calcare brecciato non chiaramente stratificato e che non consente separazioni in livelli diversi. Nella parte sommitale della sezione si trova un livello laminitico simile a quelli trovati in altre sezioni. La sequenza dei materiali è piuttosto monotona, sia dal punto di vista mineralogico, sia dal punto di vista isotopico. Si deve rilevare che, anche in questo caso, le misure sono state fatte sulla roccia totale non essendo

stato possibile separare con sicurezza elementi di breccia. Sia la paragenesi mineralogica che i dati di composizione isotopica sono molto simili ai risultati ottenuti nel caso della sezione precedente (n. 6). La differenza maggiore si rileva nei primi e negli ultimi campioni in Tabella 7 i cui  $\delta^{13}\text{C}$  sono considerevolmente negativi.

*Interpretazione.* Ovviamente l'interpretazione dei risultati ottenuti non può sostanzialmente scostarsi da quella tracciata nel caso della sezione precedente. Le uniche reali differenze sono l'assenza di elementi di breccia chiaramente separabili nel caso della sezione n. 7 ed il fatto che il ciclo sedimentario relativo alla sezione esaminata sembra aver inizio e fine con condizioni ambientali 'un po' particolari ( $\delta^{13}\text{C}$  assai negativi) che potrebbero indicare un sensibile apporto di acque meteoriche.

#### TABELLA 8

In questa Tabella vengono riportati i risultati delle misure isotopiche relative ad un certo numero di campioni sparsi raccolti principalmente nel bacino di Aragona-Comitini (Agrigento), a SW dell'area dalla quale provengono tutti gli altri campioni. Si tratta di una prima campionatura d'assaggio per ottenere informazioni sull'ordine di grandezza dei valori isotopici in questa zona, in vista di una seconda campionatura di dettaglio che consenta di estendere e di rendere più completo lo studio sui calcari di base della Sicilia. I campioni in Tabella 8 provengono da diverse sezioni emergenti nella zona, essendo il tipo litologico prevalente il calcare brecciato e vacuolare nel quale però, in generale, non è possibile separare gli elementi della breccia dalla micrite del cemento.

I dati isotopici presentano oscillazioni assai ampie da una sezione all'altra coprendo l'intervallo da  $-4,07$  a  $+5,01$  nel caso del  $\delta^{18}\text{O}$  e da  $-1,62$  a  $-9,33$  nel caso del  $\delta^{13}\text{C}$ . È ovvio che così ampi intervalli di valori implicano altrettanto ampie variazioni delle condizioni ambientali di deposizione, variazioni che, con ogni probabilità, si sono verificate sia nel tempo (verticalmente) che nello spazio (orizzontalmente). Tale mutevolezza di ambienti di sedimentazione non rappresenta certo una novità nello studio delle evaporiti messiniane. Essa è già stata posta in evidenza in numerose note, a cominciare da quella di RUGGIERI (1958) fino alle più recenti di FONTES et alii (1973 a), FONTES et alii (1973 b), PIERRE (1974), PIERRE e FONTES (1978), LONGINELLI (1979-80). Tuttavia è opportuno rilevare che tale variabilità era stata fino ad ora notata essenzialmente nel caso delle evaporiti *sensu strictu* mentre ora sembra che si debba estendere questo concetto anche al calcare di base. Alcuni dei campioni misurati mostrano infatti valori tali (vedi p. es. il n. 2, il n. 6 ed il n. 12) da far pensare ad acque salmastre con fortissima diluizione da parte di acque continentali. Al contrario, un campione come il n. 9 sembra indicare condizioni di deposizione francamente marine mentre i campioni n. 10, 14 e 15 sono stati chiaramente depositi in un bacino nel quale l'effetto di concentrazioni delle acque marine a causa dell'evaporazione aveva ormai raggiunto valori assai elevati, tali da preludere ad una precipitazione di gesso a breve scadenza

TABELLA 8

*Campioni di calcare di base raccolti nel bacino Aragona-Comitini (Carta d'Italia, F. 267). I campioni dal n. 16 al n. 19 provengono dalla zona della Sezione n. 5*

Campione	Provenienza	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1-Calcare marnoso brecc.	Comitini, casello FS	+1,91	-2,82
2-Calcare sovrastante il "Tripoli"	Strada Aragona-S. Angelo	-2,43	-8,98
3-Calcare brecciato	Grotte	+1,97	-5,26
4-Calcare brecciato	Grotte	-0,59	-4,50
5-Calcare brecciato	Contrada Montagna-Villa	-1,61	-4,78
6-Calcare brecciato	" Bartolozzi	-4,07	-4,80
7-Calcare brecciato	Strada C.da Montagna-Favara-3,	3,4	-4,31
8-Calcare brecciato	1,5 m. sopra il n.7	-1,35	-5,47
9-Calcare brecciato	100 m dal bivio Canicattì- Montedoro	-0,42	-1,62
10-Calcare sovrastante il "Tripoli"	sotto Palazzo di Blasco	+3,65	-2,21
11-Calcare brecciato sovrast. il "Tripoli"	sotto Palazzo di Blasco		
a) cemento		+1,60	-2,68
b) breccia		+0,91	-2,74
12-Calcare brecciato	6° Km strada Arag.-S. Elisab.	-2,55	-9,33
13-Calcare brecciato	1 m sopra il n.12	-2,31	-8,64
14-Calcare compatto	Valle Platani, 3,5 Km a NE di Casteltermini	+4,82	-2,51
15-Calcare compatto	0,7 m sopra il n.14	+5,01	-2,96
16-Calcare brecciato	20 m sopra Sez. n.5, F.268	-0,99	-1,74
17-Calcare brecciato	qualche m sopra il n.16	+6,56	-0,94
18-Calcare brecciato	qualche m sopra il n.17	-0,99	-0,87
19-Calcare brecciato	qualche m sopra il n.18	-1,47	-0,97

(a prescindere, naturalmente, da improvvisi fenomeni di diluizione per apporto di acque marine o meteoriche).

Queste formazioni si dimostrano quindi particolarmente valide ed interessanti dal punto di vista della ricostruzione delle condizioni ambientali anche perchè, in più di un punto, è possibile campionare il calcare di base a cominciare dai livelli immediatamente sovrastanti i sedimenti tripolacci.

### Conclusioni

I risultati di questo primo studio consentono di trarre conclusioni di un certo rilievo riguardanti le condizioni di sedimentazione del calcare di base e di tracciare una prima distinzione in gruppi del calcare stesso, principalmente in relazione alla sua composizione isotopica. Non vi è alcun dubbio che il calcare di base in Sicilia fa parte del ciclo sedimentario messiniano anche se non tutti i livelli sono stati direttamente interessati da condizioni chiaramente evaporitiche. Le paragenesi mineralogiche, la presenza di elementi di breccia, le differenze (e le similitudini)

di composizione isotopica tra i clasti ed il cemento, la composizione isotopica totale e la presenza di fantasmi di cristalli di salgemma riempiti di calcite o di gesso sono in ragionevole accordo con l'ipotesi di OGNIBEN (1957) sulle condizioni di formazione del calcare di base. Si deve trattare infatti (almeno in molti casi) della risedimentazione e cementazione di breccie dovute all'abrasione esercitata dal mare (e forse, in parte, alla dissoluzione e trasporto da parte di acque continentali) di precedenti sedimenti carbonatici di tipo sub-evaporitico o evaporitico. Tutto ciò è anche compatibile con le considerazioni di RYAN e CITA (1978) sull'esistenza di superfici di erosione sottostanti il complesso evaporitico inferiore. Come già accennato, esistono alcune difficoltà nello stabilire una successione cronologica di tali eventi, difficoltà causata dal fatto che gli elementi della breccia, almeno dove essi sono chiaramente identificabili, hanno le caratteristiche di un calcare ben litificato e mostrano spigoli vivi e ben netti. È necessario supporre una rapida litificazione dei sedimenti carbonatici per poter prendere in considerazione una sequenza di deposizione, abrasione e rideposizione in tempi relativamente assai brevi. In qualche caso (come p. es. nelle sezioni n. 5 e n. 6) si potrebbe prendere in considerazione un contributo di materiali clastici carbonatici da parte di formazioni di età assai maggiore anche se non è affatto facile fornire indicazioni sulla eventuale età e posizione stratigrafica di tali ipotetiche formazioni. Inoltre, in alcuni casi, come per esempio nelle sezioni n. 2 e n. 3, la presenza di clasti formati da gesso e aragonite indica senza possibilità di equivoci che il materiale di partenza faceva già parte del ciclo evaporitico messiniano e che la successione cronologica degli eventi di sedimentazione, erosione e risedimentazione deve essere stata piuttosto rapida.

D'altra parte è almeno teoricamente possibile accettare fenomeni di litificazione singenetica.

Dal punto di vista delle condizioni ambientali e della loro variabilità si è già detto che è necessario prendere in considerazione, come nel caso delle evaporiti *sensu strictu*, la più ampia mutevolezza di tali ambienti. Se, oltre ai dati qui riportati, si tiene conto di quelli ottenuti nel passato da altri ricercatori (DESSAU et alii, 1959; DESSAU et alii, 1962 e PIERRE, 1974) e si riportano tali risultati in un piano cartesiano ( $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$  contro  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$ , fig. 4) si può immediatamente rilevare una tale dispersione dei punti da costringere, nel caso della composizione isotopica del carbonio, ad utilizzare una scala logaritmica. Non è semplice suddividere in gruppi separati i punti riportati nel grafico. Infatti, la mancanza di dati attendibili relativi alla composizione isotopica dell'acqua « marina » messiniana nel Mediterraneo ed alla temperatura media, lascia ampi margini di incertezza nel tracciare tali separazioni. Comunque, in prima approssimazione, e tenendo conto appunto di margini ragionevoli di incertezza, si possono suddividere i dati relativi ai campioni di calcare di base in tre gruppi fondamentali:

- 1) campioni che sono stati deposti in condizioni « non evaporitiche ». È chiaro che in questo caso è opportuno prendere in considerazione due sottogruppi e cioè:

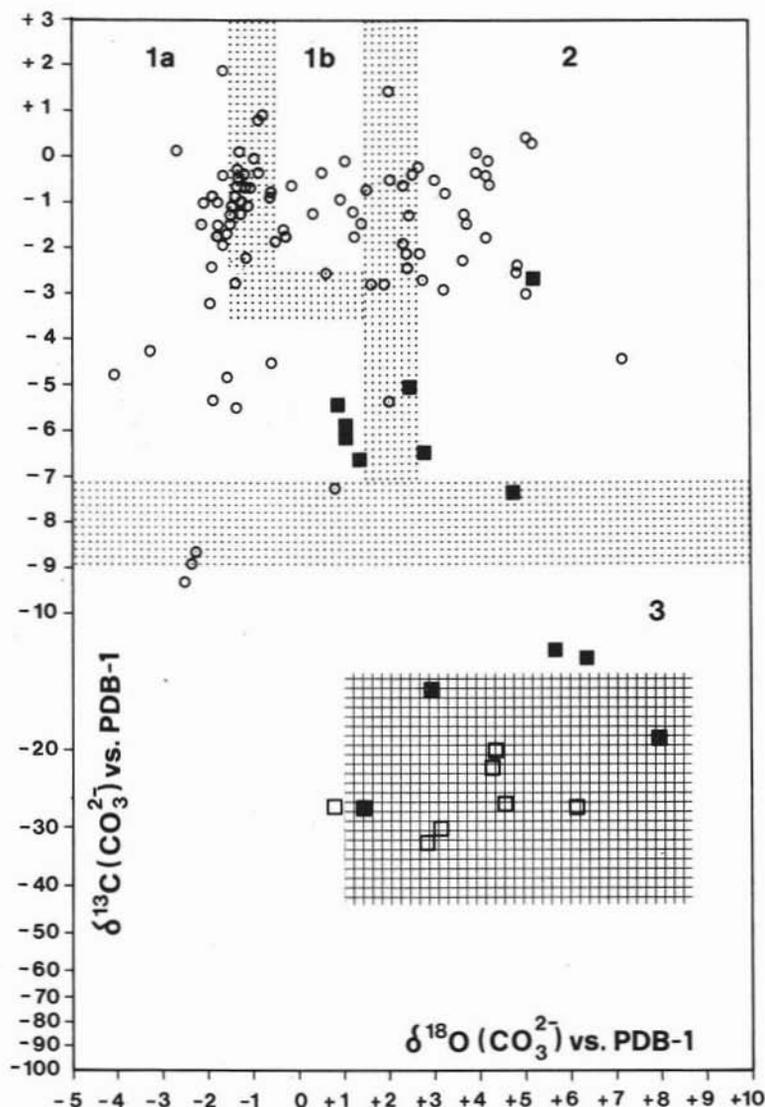


Fig. 4. — Composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio nei campioni di calcare di base fino ad ora studiati. I cerchi si riferiscono ai campioni oggetto di questo lavoro, i quadrati neri e bianchi rispettivamente ai campioni di DESSAU et alii (1959) e DESSAU et alii (1962) e l'area finemente quadrata copre l'intervallo di valori ottenuti da PIERRE (1974).

- a) quello dei campioni sedimentati in ambienti più o meno intensamente interessati dall'apporto di acque continentali ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  di valore variabile ma sempre piuttosto negativi);
- b) quello dei campioni sedimentati in un ambiente riferibile, in prima istanza, a condizioni di « acqua marina normale ».

Ovviamente, trattandosi del mare messiniano, si deve presumere, per l'acqua

di tale mare, una composizione isotopica dell'ossigeno perlomeno uguale e forse maggiore rispetto a quella del Mediterraneo attuale. La composizione isotopica di tali campioni è prossima a zero sia nel caso dell'ossigeno che in quello del carbonio;

- 2) campioni la cui deposizione ha avuto luogo da acque marine (occasionalmente anche acque meteoriche, quando il  $\delta^{18}\text{O}$  può essere considerato significativo da questo punto di vista) sottoposte a concentrazioni più o meno rilevanti a causa del processo di evaporazione. I  $\delta^{18}\text{O}$  di tali campioni sono sempre piuttosto positivi (da +2 o +3 fino a +8 ed oltre) mentre i  $\delta^{13}\text{C}$  sono non lontani da zero, almeno nei casi nei quali si trattava di acqua marina;
- 3) campioni deposti in condizioni ambientali diverse (probabilmente molto spesso acque marine evaporate) le cui composizioni isotopiche hanno subito sostanziali variazioni in fase diagenetica, molto probabilmente a causa dell'attività di batteri solfato-riducenti. Tali campioni mostrano  $\delta^{18}\text{O}$  abbastanza variabili e  $\delta^{13}\text{C}$  pure variabili entro un ampio intervallo ma *sempre molto negativi* rispetto ai valori mostrati da tutti gli altri campioni.

Campioni attribuibili al terzo gruppo sono, per esempio, una parte di quelli studiati da DESSAU et alii (1959), quelli studiati da DESSAU et alii (1962) e quelli studiati da PIERRE (1974). Fra i campioni da noi misurati nessuno è attribuibile con sicurezza al terzo gruppo. Tre dei campioni mostrano valori al limite tra il primo ed il terzo gruppo, tuttavia i  $\delta^{13}\text{C}$ , pur essendo molto negativi, potrebbero ancora venir interpretati come dovuti a condizioni genetiche di tipo euxinico. Può darsi che, avendo campionato sezioni piuttosto lontane dal vero calcare solfifero e dalle mineralizzazioni a zolfo, si sia rimasti fuori (o, al più, ai limiti) dalle zone interessate da un sostanziale apporto della  $\text{CO}_2$  da metabolismo che determina i valori più negativi indicati nel grafico. Si potrebbe pure rilevare l'importanza diagnostica di analisi isotopiche di questo tipo per l'identificazione di mineralizzazioni a solfo entro un raggio abbastanza ampio e senza dover ricorrere ad impegnativi lavori.

#### BIBLIOGRAFIA

- AHARON P., KOLODNY Y., SASS E. (1977) - *Recent hot brine dolomitization in the « solar lake », Gulf of Elat, isotopic, chemical and mineralogical study.* Journ. of Geol., 85, 27-48.
- CLAYTON R.N., JONES B.F., BERNER R.A. (1968) - *Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions.* Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 415-432.
- DEGENS E.T., EPSTEIN S. (1964) - *Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments.* Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 23-44.
- DESSAU G., GONFIANTINI R., TONGIORGI E. (1959) - *L'origine dei giacimenti solfiferi italiani alla luce delle indagini isotopiche sui carbonati della serie gessoso-solfifera della Sicilia.* Boll. Serv. Geol. Ital., 81, 313-348.
- DESSAU G., JENSEN M.L., NAKAI N. (1962) - *Geology and isotopic studies of Sicilian sulfur deposits.* Econ. Geol., 57, 410-438.

- EPSTEIN S., GRAF D. L., DEGENS E. T. (1963) - *Oxygen isotope studies on the origin of dolomite*. In: CRAIG, MILLER and WASSERBUR Eds., « Isotopic and cosmic chemistry », 169-180.
- FONTES J. C., FRITZ P., GAUTHIER J., KULBICKI G. (1967) - *Minéraux argileux, éléments traces et compositions isotopiques ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  et  $^{15}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) dans les formations gypsifères de l'Eocène supérieur et de l'Oligocène de Cormeilles-en-Parisis*. Bull. Centre Rech., Pau, SNPA, 315-366.
- FONTES J. C., KULBICKI G., LETOLLE R. (1969) - *Les sondages de l'atoll de Mururoa: aperçu géochimique et isotopique de la série carbonatée*. Cahiers du Pacifique, 13, 69-74.
- FONTES J. C., FRITZ P., LETOLLE R. (1970) - *Composition isotopique, mineralogique et genèse des dolomites du Bassin de Paris*. Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 279-294.
- FONTES J. C., LEPRVIER C., MELIERES F., PIERRE C. (1973 a) - *Isotopes stables dans les carbonates évaporitiques du Miocène supérieur de la Méditerranée occidentale*. In: C. W. DROGER Ed., « Messinian events in the Mediterranean, North Holland », Amsterdam, 91-100.
- FONTES J. C., LETOLLE R., NESTEROFF W. D., RYAN W. D. F. (1973 b) - *Oxygen, carbon, sulfur and hydrogen stable isotopes in carbonate and sulfate mineral phases of Neogene evaporites sediments and in interstitial waters*. In: « Initial reports of the DSDP », 13, 788-796.
- LONGINELLI A. (1979-80) - *Isotope geochemistry of some messinian evaporites: paleoenvironmental implications*. Paleogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol., 29, 95-123.
- NORTHROP D. A., CLAYTON R. N. (1966) - *Oxygen isotope fractionation in systems containing dolomite*. J. Geol., 74, 2, 174-196.
- OGNIBEN L. (1957) - *Petrografia della serie solfifera siciliana e considerazioni geologiche relative*. Mem. Descr. Carta Geol. Italia, 33, 1-275.
- O'NEIL J., EPSTEIN S. (1966) - *Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite-carbon dioxide*. Science, 152, 198-201.
- PIERRE C. (1974) - *Contribution à l'étude sédimentologique et isotopique des évaporites messiniennes de la Méditerranée: implications géodynamiques*. Tesi, Università di Parigi.
- PIERRE C., FONTES J. C. (1978) - *Isotope composition of Messinian sediments from the Mediterranean Sea as indicators of paleoenvironments and diagenesis*. In: « Initial Reports of the DSDP », 42, 1, 635-650.
- POR F. D. (1968) - *Solar lake on the shores of the Red Sea*. Nature, 218, 860-861.
- RUGGIERI G. (1958) - *Gli esotici neogenici della colata gravitativa della Val Marecchia (Appennino Romagnolo)*. Atti Accad. Sci. Lett. Arti, Palermo, 17, 189-205.
- RYAN W. B. F., CITA M. B. (1978) - *The nature and distribution of Messinian erosional surfaces-Indicators of a several-kilometer-deep Mediterranean in the Miocene*. Mar. Geol., 27, 193-230.