

I MARMI DEI MONTI PELORITANI COMPOSIZIONE ISOTOPICA DELL'OSSIGENO E DEL CARBONIO E RICOSTRUZIONE DEGLI AMBIENTI FORMAZIONALI

PAOLO CENSI, PAOLO FERLA

Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, via Archirafi 36, 90123 Palermo

RIASSUNTO. — Nelle sequenze prealpine dei Monti Peloritani i marmi sono molto diffusi nella parte settentrionale della catena (Complesso Nord-Peloritano, FERLA, 1974) dove si presentano in tre differenti livelli dell'antica successione stratigrafica nella quale esistono le concentrazioni metallifere a Fe, Cu, As, Sb, Pb, Zn, Ag.

Lo studio isotopico del carbonio e dell'ossigeno di queste rocce (120 campioni) ha permesso di riconoscere la natura essenzialmente conservativa del metamorfismo nei riguardi del rapporto isotopico del carbonio, con i seguenti risultati: i marmi massivi presentano $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra +3 e +4,5‰ (PDB-1). Nelle porzioni calcescitose si ha una leggera diminuzione dei valori, tra +2 e 0‰. Nelle filladi carboniose intercalate tra i livelli di marmi si hanno $\delta^{13}\text{C}$ ancora più negativi, fino a -10‰. I rapporti isotopici dell'ossigeno in tutte le rocce carbonatiche studiate presentano invece sempre notevoli oscillazioni nell'ambito dello stesso affioramento con variazioni anche superiori ai 10 ‰ di differenza.

I valori di $\delta^{13}\text{C}$ compatibili con ambienti di piattaforma di mare basso vanno modificandosi progressivamente e contemporaneamente all'arrivo del materiale pelitico durante la formazione di bacini sedimentari caratterizzati da scarsa circolazione idrica con abbondante sostanza organica. Nelle filladi carboniose i $\delta^{13}\text{C}$ del carbonato denunciano un'origine in parte biogenica con valori molto negativi. Nel Complesso Sud-Peloritano, ritenuto la copertura ercinica del basamento più antico affiorante a settentrione, i rari e limitati livelli devonici a Tentaculites (Marmi IV) presentano $\delta^{13}\text{C}$ abbastanza tipici dell'ambiente schiettamente marino. Infine i dati isotopici dell'ossigeno e del carbonio di carbonati secondari hanno in diversi casi ulteriormente confermato la presenza nei Peloritani della sovrapposizione di eventi idrotermali di età successiva e di varia natura.

ABSTRACT. — In the prealpine sequence of the Peloritani Mountains, marbles layers are commonly found, their thickness ranging from decimetres to about one hundred meters. These rocks are mainly located in the Northern Complex (FERLA, 1974)

where it is possible to recognize an old reversed sequence ranging from the green schists facies to the initial anatexis. Three different marbles levels can be identified.

They are quite useful for stratigraphic correlations and for reconstruction of the sedimentary environments in which the deposition of most of the metalliferous mineralizations of the Peloritani Mountains took place. We have measured, the oxygen and carbon isotopic composition of about 120 marble samples collected at different locations along the whole sequence. The data obtained clearly indicate that, at least in this case, metamorphism was basically a conservative process as far as the carbon isotopic composition of massive marble is concerned. In fact they show rather heavy $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from about +2‰ (PDB-1) to about +4.7‰, the average value being about +4‰. The transition from massive marble to the pelitic-arenaceous sedimentation is mainly represented by calcscists with increasing content of organic matter and is usually marked by progressively lighter $\delta^{13}\text{C}$ values. This behaviour, which in the deepest levels can also be related to the composition of the fluid phase during decarbonation processes related to the Ca-silicates genesis, is also explained, as in the case of less metamorphosed marbles from the second and third levels, as result of depositional memory. The $\delta^{13}\text{C}$ values typical of shallow sea shelf evolve progressively following the increasing supply of pelitic sediments during the formation of sedimentary basins characterized by a moderate water exchange with open sea and by fairly large storage of organic matter. The carbon isotopic composition of carbonaceous phyllites is generally quite light, probably resulting from biogenic carbon too. In the Southern Peloritani Complex, which is considered to represent the cover of hercynian age of the oldest basement outcropping in the northern section, the small devonian « Tentaculites » outcrops (Marbles IV) yield $\delta^{13}\text{C}$ which are within the range of marine values. Moreover the oxygen and carbon isotopic data confirm that repeated hydrothermal events affected the crystalline sequence of the Peloritani Mountains.

Inquadramento geo-petrografico

Le sequenze metamorfiche prealpine dei Monti Peloritani presentano molteplici livelli di rocce carbonatiche che, allo stato attuale delle conoscenze su quei terreni, possono costituire utili elementi di correlazione stratigrafica e, nello stesso tempo, possono dare un contributo per una migliore e più corretta ricostruzione delle antiche successioni sedimentarie.

LOTTI (1906) attribuisce alle mineralizzazioni peloritane un'età ercinica e riconosce in quelle aree tre zone: la sottostante, con scisti filladici, contenente le mineralizzazioni; una, intermedia, calcarea, spesso tetto delle mineralizzazioni stesse; quella superiore, con micascisti e con abbondanti filoni pegmatitici. Le mineralizzazioni sarebbero legate, secondo l'autore, ad apofisi delle venute pegmatitiche.

L'ipotesi tardomagmatica venne automati-

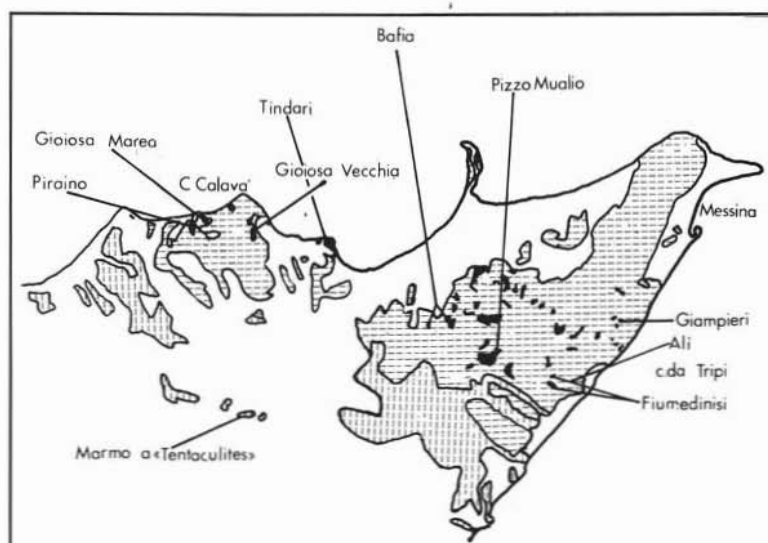


Fig. 1. — Carta geologica schematica dei terreni cristallini dei Monti Peloritani con la localizzazione degli affioramenti di marmi analizzati. - *Tratteggio orizzontale* = Complesso Nord-Peloritano. *Tratteggio verticale* = Complesso Sud-Peloritano. *Nero* = marmi.

In particolare le ricerche sui giacimenti minerari in queste aree hanno spesso evidenziato talune sistematiche ricorrenze tra la metallogenesi stessa e le rocce carbonatiche. D'altra parte sono note le posizioni dei vecchi autori che consideravano in molti casi il calcare cristallino come roccia madre di mineralizzazioni.

La letteratura sui giacimenti minerari è ricca di esempi in tal senso e non sembra che esistano dubbi sul fatto che le circolazioni dei fluidi possano avere notevoli implicazioni sulla genesi dei giacimenti nelle rocce carbonatiche.

Le mineralizzazioni polimetalliche dei Monti Peloritani sono state, in passato, sempre attribuite a processi idrotermali correlabili a venute genericamente tardomagmatiche.

camente accettata dagli autori successivi (STELLA STARRABBA, 1948; BALDANZA, 1948-1950; GIAMMONA, 1963; MAGGIORE, 1951; ecc.); secondo le descrizioni degli affioramenti delle mineralizzazioni riportate da MAGGIORE, appare evidente la sistematica coincidenza di molte concentrazioni metallifere in prossimità di calcari cristallini.

Le ricerche sui Peloritani di questi ultimi anni hanno permesso di riconoscere una storia alpina particolarmente complessa evidenziata da un notevole numero di unità tettoniche sovrapposte (OGNIBEN, 1960; TRUILLET, 1968; DUÉE, 1969; LENTINI e VEZZANI, 1975; AMODIO MORELLI, 1977 et al.). D'altra parte gli studi sulle sequenze metamorfiche hanno evidenziato come talune complessità strutturali siano in parte ereditate

da una più antica catena ercinica a sua volta formata da uno stile a falde (FERLA, 1972-1974).

I Peloritani, pertanto, presentano una fascia meridionale costituita da sequenze erciniche di basso grado metamorfico dislocate dalla successiva orogenesi alpina in varie unità tettoniche carreggiate verso meridione e caratterizzate tuttavia da differenti coperture meso-cenozoiche. Le sequenze metamorfiche sono databili per la presenza di sporadici ma significativi piccoli livelli calcescistosi con *Tentaculites* (Devoniano Medio). Queste unità, con basamento del tutto correlabile, sono state riunite nel cosiddetto Complesso Sud-Peloritano (FERLA, 1972-1974-1982) e presentano mineralizzazioni del tutto trascurabili.

La parte settentrionale dei Peloritani, invece, è costituita da almeno due unità tettoniche con rocce di grado metamorfico più elevato. Quella inferiore, caratterizzata da un metamorfismo basso-intermedio, è a sua volta sovrastante i terreni del complesso meridionale; le sequenze di alto grado metamorfico costituiscono le porzioni tettonicamente superiori e settentrionali della catena.

Il Complesso Nord-Peloritano, costituito da metamorfiti con strutture e storia più articolata delle successioni erciniche, è essenzialmente un basamento preercinico, profondamente dislocato nella fase orogenica successiva e sovrascorso in falda rovesciata, in epoca tardoercinica, sulle successioni dell'originaria copertura (FERLA, 1982). Le unità accennate corrispondono, pertanto, a porzioni rispettivamente meno profonde (U. Mandanici) e più profonde (U. Aspromonte) del basamento preercinico accennato. Entrambe queste unità presentano estesi affioramenti di marmi, in particolare, distribuiti lungo una ristretta fascia, dal Tirreno allo Ionio, spesso prossima al contatto fra le due unità (fig. 1).

Nelle sequenze di maggior grado metamorfico, gneissiche, sono frequenti le pegmatiti in corpi filoniani talora di dimensioni ragguardevoli (Tindari, Novara di Sicilia, ecc.) (ALAIMO e FERLA, 1974); rocce granitoidi a composizione iperaluminosa, in modesti corpi intrusivi, affiorano nei settori settentrionali della catena a Capo d'Orlando-S. Gregorio (FERLA e NEGRETTI, 1969) e a Capo Rasocolmo (PUGLISI e ROTTURA, 1973). Nei

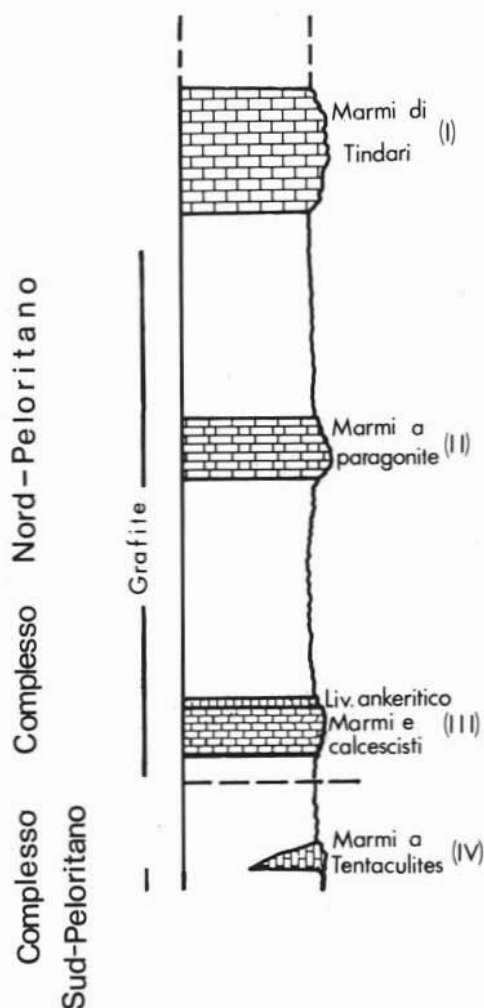


Fig. 2. — Colonna stratigrafica schematica dei marmi dei M. Peloritani.

Peloritani le aree più ricche di tracce tardo-magmatiche sono prive di concentrazioni metallogeniche, che, in definitiva, risultano invece concentrate nell'unità sottostante.

La ricostruzione delle successioni premetamorfiche ha reso possibile individuare vere e proprie evoluzioni composizionali legate all'antica sequenza stratigrafica. Le intercalazioni carbonatiche sono molteplici, tuttavia è possibile riconoscere dei livelli che, sia per la composizione delle antiche sequenze pelitico-arenacee, in cui sono intercalate, sia per la posizione stratigrafica risultano perfettamente correlabili anche in settori fra loro piuttosto lontani e spesso notevolmente dislocati

dalla tettonica successiva.

Secondo FERLA (1972, 1974) le sequenze maggiormente metamorfiche e verosimilmente più antiche sono costituite da un'originaria serie molto potente a composizione pelitico-arenacea del tipo grovacca con frequenti intercalazioni di apporti vulcanici legati ad un magmatismo orogenico (FERLA e AZZARO, 1978 b). Verso la parte alta questa successione presenta un'intercalazione di rocce carbonatiche (Marmi I) dello spessore del centinaio di metri che viene spesso a coincidere con il limite inferiore della successione in sequenza capovolta dell'unità gneissica (U. Aspromonte) (fig. 2).

Le porzioni superiori dell'originaria successione, oggi anch'essa rovesciata, sono osservabili nella sottostante unità tettonica (U. Mandanici): queste sono costituite da una sequenza pelitica generalmente caratterizzata dalla sistematica presenza di originaria sostanza organica. Nell'ambito di questa serie si individua un altro livello carbonatico, dello spessore di oltre 50 m (Marmi II).

Nell'originaria serie, al di sopra di questi marmi, si ha la ripresa della sedimentazione pelitica con intercalazioni vulcanoclastiche e silicee (chert) e quindi si ha un'ulteriore deposizione di rocce carbonatiche (Marmi III) quasi nella parte ormai sommitale della successione affiorante e costituita da termini pelitico-arenacei (FERLA, 1982).

Le rocce carbonatiche comprendono quindi vari livelli che, anche se con difficoltà, possono essere utilizzati come elementi di correlazione stratigrafica, anche se ovviamente esistono spesso problemi non facilmente risolvibili solo in campagna dell'esatta attribuzione del livello individuato.

L'interesse per le rocce carbonatiche peloritane è quindi legato non soltanto a considerazioni di ordine geostatigrafico, ma anche al riconoscimento della natura in maggior parte « legata agli strati » e spesso stratiforme di molte delle mineralizzazioni peloritane (FERLA, 1982). Queste ultime, infatti, sono localizzate fra i due livelli carbonatici superiori (Marmi II e III) e, per alcune di esse, anche in posizione leggermente sottostante il livello intermedio, sempre nell'originaria sequenza, oggi capovolta.

In questa sede, quindi, è stato affrontato lo studio della composizione isotopica del-

l'ossigeno e del carbonio delle rocce carbonatiche peloritane, distribuite lungo l'allineamento accennato, e coincidente con le concentrazioni metallifere, con il preciso intento di avere un decisivo supporto alle ipotesi di precise correlazioni fra metallogenese peloritana e particolari ambienti sedimentari.

I dati isotopici, inoltre, possono dare utili informazioni sulle varie vicissitudini subite da queste antiche rocce, e possono confermare ulteriormente l'intervento di venute idrotermali sulle quali, tuttavia, si hanno varie testimonianze dalle alterazioni subite dalle rocce metamorfiche e pegmatitiche in alcuni settori peloritani (FERLA, 1964; FERLA e AZZARO, 1972 a, b).

Caratteri petrografici dei marmi peloritani

MARMI I

I marmi delle successioni a maggior grado metamorfico (U. Aspromonte), chiamati in questa sede per comodità di esposizione Marmi I, raggiungono, come accennato, spessori dell'ordine del centinaio di metri. Tuttavia nei vari settori dei Peloritani sono affioranti talora spessori inferiori, a causa della tormentata tettonica subita da queste aree con formazione di molteplici scaglie minori, o anche a causa di originarie variazioni laterali.

In genere è perfettamente riconoscibile l'antica stratificazione, specialmente nelle porzioni di transizione alle sequenze pelitico-arenacee, che si realizzano attraverso passaggi graduali caratterizzati da sottili intercalazioni ricche in miche, feldspati, quarzo ma anche epidoti, anfiboli di tipo tremolitico (ATZORI, 1969; FERLA, 1970) e le metamorfite cui passano verso l'alto sono caratterizzate dalla presenza di staurolite, kyanite, muscovite, biotite (Piraino, Tindari, Pizzo Muilio). Al metamorfismo statico tardoercinico con caratteristiche essenzialmente termiche sono da ricondurre le cristallizzazioni di granato, pirosseno, wollastonite nelle intercalazioni silicatiche entro i marmi, mentre nelle metamorfite incassanti sulle precedenti paragenesi si sovrappone la cristallizzazione di silimanite, cordierite, plagioclasio ecc. (FERLA, 1974).

I marmi veri e propri presentano un'antica

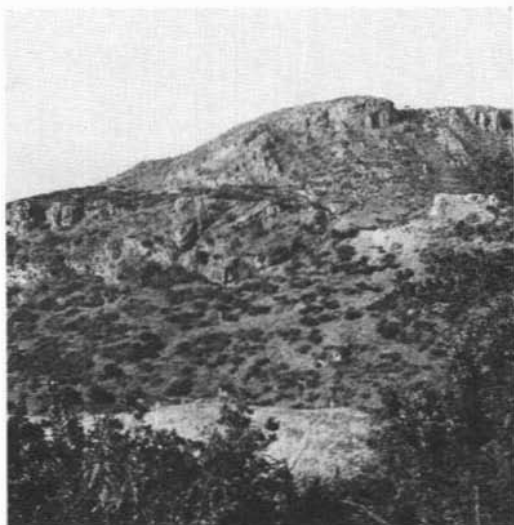


Fig. 3. — Marmi I - Tindari.

stratificazione data da grossi banchi metrici, all'interno dei quali la stessa può essere evidenziata da locali livelli più scuri, grafitosi (fig. 3 e 4), o dalla presenza di vere intercalazioni concordanti di anfiboliti. Queste anfiboliti sono ancora presenti nella parte bassa della sequenza, di passaggio ai termini mica-scistosi e all'interno degli stessi (Piraino, Gioiosa Marea, Bafia, Peloritani orientali, Fiumedinisi). A Bafia nei pressi del ponte di Val Carbone, i livelli anfibolitici intercalati nei marmi, di passaggio a livelli a granato e diopside, mostrano, in base ai dati chimici sugli elementi maggiori ed alcuni elementi in tracce (¹), una composizione basaltica relativa a magmi orogenici (tholeiiti di arco) molto simili a quanto riscontrato nelle successioni di altri settori peloritani (tab. 1 e fig. 5, 6) (FERLA e AZZARO, 1978 b).

I marmi I presentano una grana grossa (fig. 7), cristallina e sono spesso oggetto di sfruttamento come pietrisco. La composizione è prevalentemente calcitica. In qualche caso è possibile riconoscere intercalazioni centimetriche, generalmente a grana più fine e di colore più chiaro, giallastro, costituite da dolomite. Comunissime risultano, infine, le

Fig. 4. — Scistosità S_2 nei marmi. Sono visibili livelli a silicati di calcio cristallizzati lungo la S_2 (Marmi di Tindari di transizione ai micascisti).

TABELLA 1

Analisi chimiche delle anfiboliti intercalate nei Marmi (I) di Val Carbone (Bafia)

Campione	BF 9	BF 9B	BF 9C	BF 9D	BF 9E
SiO ₂	45.25	45.50	44.65	45.74	44.83
TiO ₂	1.02	1.03	1.05	0.89	0.94
Al ₂ O ₃	14.43	15.43	14.56	14.48	14.95
Fe ₂ O ₃	12.88	12.24	13.02	11.65	12.00
MnO	0.25	0.23	0.23	0.22	0.25
MgO	10.68	10.26	11.18	11.05	11.58
CaO	11.19	10.16	10.73	10.30	10.86
K ₂ O	0.79	0.70	0.70	1.00	0.98
Na ₂ O	1.36	2.03	1.41	1.84	1.58
P ₂ O ₅	0.09	0.09	0.08	0.07	0.06
P.F	2.06	2.34	2.40	2.76	1.97
Rb (ppm)	25	17	25	37	22
Sr	744	608	575	833	753
Y	23	20	28	21	25
Zr	55	86	63	58	94
Nb	9	11	8	8	8

vene, i riempimenti multipli, le chiazze, costituiti generalmente da calcite spatica, talora anche da dolomite, di epoca successiva. I campioni analizzati dal punto di vista isotopico provengono da Piraino, Gioiosa Marea,

(¹) Le determinazioni sono state eseguite tramite fluorescenza X con correzione completa degli effetti di matrice sia sugli elementi maggiori che sugli elementi in tracce.

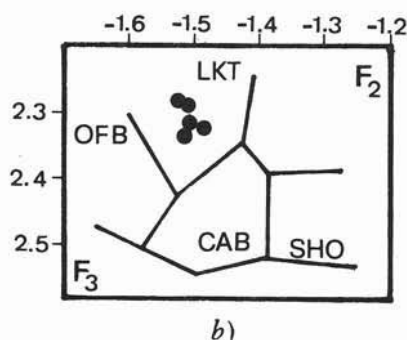
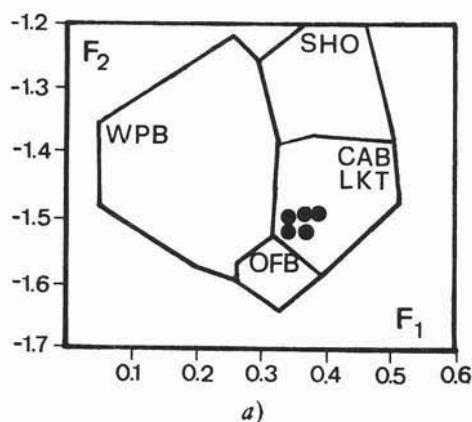


Fig. 5. — Anfiboliti intercalate nei Marmi I di Val Carbone (Bafia). - *a*), *b*) = diagrammi discriminanti di PEARCE (1976). WPB = basalti interni alle placche; OFB = basalti di fondo oceanico; SHO = basalti shoshonitici; LKT = basalti tholeiitici di arco; CAB = basalti calc-alcinali.

Tindari, Bafia Val Carbone, Pizzo Sughero, Pizzo Mualio, ecc. (tab. 2).

MARMI II

Nell'unità di Mandanici le rocce carbonatiche sono localizzabili, come accennato, nelle porzioni relativamente meno metamorfiche della successione, in due distinti livelli. Quello originariamente più profondo (MARMI II, foto fig. 8) ha spessori di oltre 50 m e si presenta in bancate metriche all'interno delle quali è possibile riconoscere l'andamento della stratigrafia originaria in pieghe fortemente strizzate e coricate. Le deformazioni metamorfiche tuttavia mantengono ancora l'assetto originario della sequenza carbonatica nella quale tuttavia si riconosce facilmente

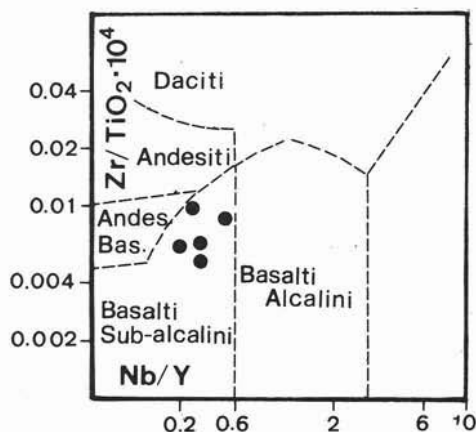


Fig. 6. — Diagramma $Zr/TiO_2 \cdot 10^4$ - Nb/Y secondo WINCHESTER e FLOYD (1977). Le anfiboliti di Val Carbone.

l'aspetto cipollino marcato da quantità sempre apprezzabili di fillosilicati, quarzo. Importante la presenza costante di grafite che, d'altra parte, risulta abbondante nei livelli filladici in cui questi marmi sono intercalati.

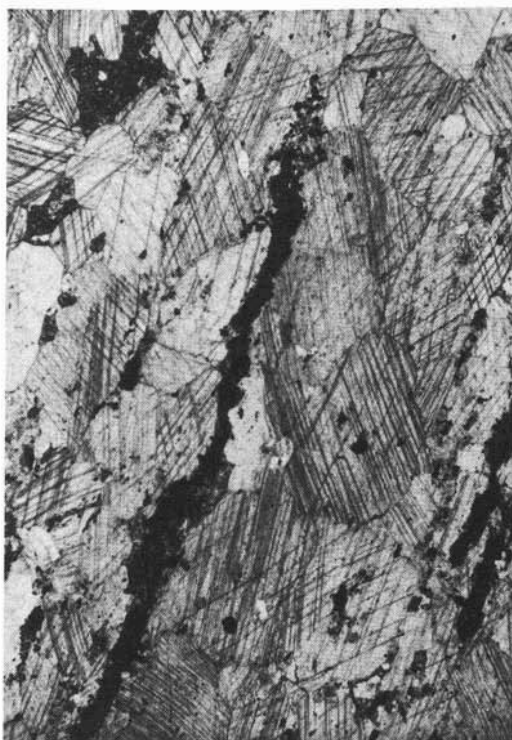


Fig. 7. — Aspetti strutturali dei marmi I con tracce di epidoti ed anfiboli (Nicols +, 50x).

TABELLA 2

Marmi I

Localizzazione, composizione isotopica dell'Ossigeno e del Carbonio e paragenesi dei campioni analizzati

CAMPIONE	LOCALITÀ*	COORDINATE	δ ¹⁸ O		δ ¹³ C		paragenesi
			‰	‰	‰	‰	
- MARM I -							
CR58	PIKAINO	VC 880240	- 3.91	+4.05			
CR30	GIOIOSA MAREA	VC 920250	- 6.12	+2.49			
CR31	"	VC 920250	- 3.55	+3.76			
CR24	"	VC 920250	- 1.94	+3.77			
CR40	"	VC 920250	- 0.79	+3.84			
CR42	"	VC 920250	- 9.51	+3.12			
CR43	"	VC 920250	- 9.44	+1.90			
TIN1d	TINDARI Mongiove	VC 029220	- 8.07	+3.77			
TIN1Z	" Santuario	VC 042218	- 8.98	+3.76			
TIN1S	Capo Tindari	VC 041228	- 4.78	+3.83			
TIN13a	"	VC 038228	- 4.42	+4.50			
TIN113f	"	VC 038228	- 7.26	+1.67			
TIN117e	"	VC 039228	-13.47	-2.08			
TRA10	TINDARI OLIVERI	VC 041208	-10.35	+1.55			
TRA10b	"	VC 041208	- 8.98	+2.11			
TRA11b	"	VC 041207	-11.48	+1.67			
TRA14a	"	VC 042203	-11.82	+2.99	me-bf-or		
TRA14b	"	VC 042203	- 9.96	+1.61	f'		
TRA14d	"	VC 042203	-12.93	+1.51	me-bf		
TRA14e	"	VC 042203	-11.46	+4.07			
TRA22a	"	VC 045225	- 4.27	+4.17			
TRA114g	"	VC 045224	-17.01	-1.59			
BF5a	BAFIA Val Carbone	WC 179135	-15.90	+1.53	dolom		
BF5b	"	WC 179135	-16.88	+1.40	dolom		
BF5c	"	WC 179135	- 7.90	+3.82			
BF5d	"	WC 179135	-11.09	+4.17			
BF5e	"	WC 179135	-10.97	+3.95			
BF5f	"	WC 179135	- 6.54	+4.34			
BF10c	"	WC 179135	-14.61	+1.78	pe-gr		
BF12	BAFIA Pizzo Sughero	WC 190140	-10.90	+4.02			
MNA1	MANDANICI V.ne Mangiarano	WC 271090	- 7.67	+4.20			
MNA2	"	WC 271091	- 7.79	+3.68			
MNA3	"	WC 272091	- 4.97	+3.69			
MANF10	" Pizzo Mualto	WC 254094	- 1.48	+4.67			
MANF12b	" Femina Morta	WC 236094	- 7.73	+3.56			
MANF12d	"	WC 236094	-11.63	+1.07			
MANF4b	" Serra Maurrara	WC 251085	- 2.71	+4.39			
MANF5b	" Pizzo Acqua Bianca	WC 278112	- 5.72	+4.00			
MANF15b	" Pizzo Gardile	WC 229090	- 6.25	+3.07			
MANO2b	" Pizzo Mualto	WC 253092	- 3.01	+4.41			

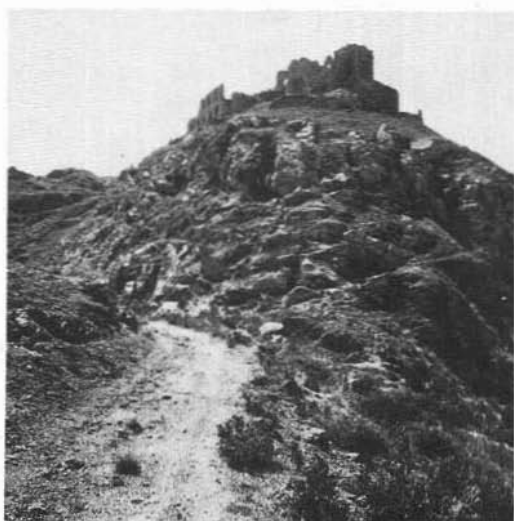


Fig. 8. — Marmi II a paragonite di Gioiosa Vecchia. Il sentiero si trova in parte sulla sottostante unità con filladi Sud-Peloritane.

Mandanici ha, in genere, un aspetto più calcescistoso per un'originaria stratificazione più sottile e con maggiori intercalazioni pelitico-arenacee. Lo spessore appare di qualche decina di metri (fig. 10); nella porzione superiore si ha un passaggio (fig. 9) abbastanza brusco ad un livello ankeritico dello spessore di un paio di metri che sembra costituire un vero e proprio livello guida nelle correlazioni



Fig. 9. — Livello ankeritico sovrastante i marmi III (C. da Piano Case, Ali).

Sistematiche ricerche sulla composizione dei filosilicati associati a queste rocce carbonatiche hanno evidenziato la presenza di paragonite a Gioiosa Vecchia (FERLA e LUCIDO, 1973). Nel settore orientale dei Peloritani di Fiumedinisi-Ali, la paragonite è stata riscontrata nei marmi di C.da Croce, di C.da Montagne, di C.da Nociarino, di C.da Belvedere, di C.da Calcara e nella parte alta di C.da Tripi (FERLA, 1982) da dove provengono i campioni analizzati in questa sede (tab. 3). Questi dati confermano, comunque, ancora una volta, l'attribuzione del settore di Gioiosa Vecchia alla sequenza di Mandanici contrariamente quanto spesso riportato nella letteratura geologica più recente.

Il livello di marmi che presenta anche intercalazioni dolomitiche, spesso passa a calcescisti per l'aumentata incidenza dell'originaria componente pelitica, specialmente nella parte attualmente bassa della successione.

MARM III

Il secondo livello carbonatico dell'unità di

TABELLA 3
Marmi II

Localizzazione, composizione isotopica dell'Ossigeno e del Carbonio e paragenesi dei campioni analizzati

CAMPIONE	LOCALITA'	COORDINATE	18		paragenesi
			6 O	6 C	
- MARMII -					
GV42	G10105A VECCHIA	YC 940228	- 5.41	+ 3.87	PP
GV43	"	YC 940228	- 3.50	+ 3.78	PP
GV44	"	YC 940228	- 3.74	+ 3.09	PP
GV46	"	YC 940228	- 4.86	+ 3.65	PP
GV48	"	YC 941228	- 6.88	+ 1.46	PP
GV49	"	YC 941228	- 4.68	+ 1.44	PP
GV411	"	YC 942225	- 7.08	+ 3.96	PP
GV412	"	YC 943220	- 5.12	+ 3.35	PP
CR0128	"	YC 932240	-10.00	+ 2.85	me-pp-ab
CR1128	"	YC 932240	- 3.08	+ 4.64	PP
FIU300	FIUMEDINISI C.da Montagne	WC 339076	- 2.96	+ 3.61	PP
FIU301	"	WC 339075	- 4.45	+ 3.97	PP
FIU302	"	WC 339071	- 3.11	+ 3.62	PP
FIU304	" C.da Noclarino	WC 335070	- 2.92	+ 4.15	PP
FIU305	" C.da Chiusa	WC 334072	- 5.94	+ 3.54	PP
FIU315	" C.da Belvedere	WC 349066	- 8.04	+ 3.53	PP
FIU405	" C.da Calcara	WC 342075	- 6.44	+ 4.10	PP
FIU411	" C.da Croce	WC 358064	- 7.23	+ 1.81	PP
TR120	ALI' C.da Tripi Min.1	WC 360074	- 8.28	+ 4.02	PP
TR310c	" C.da Tripi Min.2	WC 358078	- 8.53	+ 1.53	PP
GM108	GIAMPILIERI	WC 403143	-11.35	+ 2.88	PP
Pilladi grafitose					
GV204	G10105A VECCHIA	YC 941221	- 3.23	- 5.33	me-oid
GV205	"	YC 940222	-21.30	-19.92	PP
GV206	"	YC 938226	- 7.44	- 4.84	PP
GV210	"	YC 939228	- 3.00	+ 0.43	PP
GV211	"	YC 939228	- 6.24	- 3.82	PP
GV216	"	YC 939229	- 4.96	- 2.61	PP
Dolomie					
CR11126	" M.Palombaro	YC 929248	- 6.61	+ 0.17	PP
TR310a	ALI' C.da Tripi	WC 358078	-11.23	- 3.40	PP
TR310b	"	WC 358078	-10.13	- 0.30	PP
Calcite nelle dolomie					
TR310a	"	WC 358078	-10.14	- 6.29	PP
TR310b	"	WC 358078	-13.37	- 4.90	PP
TR116	"	WC 358078	-14.14	- 5.11	PP
TR116b	"	WC 358078	-13.75	- 5.42	PP

TABELLA 4
Marmi III

Localizzazione, composizione isotopica dell'Ossigeno e del Carbonio e paragenesi dei campioni analizzati

CAMPIONE	LOCALITA'	COORDINATE	18		paragenesi
			6 O	6 C	
- MARMIIII -					
Livello ankeritico					
TR307b	ALI' Piano Case	WC 361009	-13.33	+ 2.37	PP
TR308e	"	WC 360070	- 5.48	+ 1.18	PP
TR308f	"	WC 360070	-13.83	- 0.92	PP
TR308g	"	WC 360070	- 4.29	- 2.84	PP
TR308m	"	WC 360070	-10.67	- 0.77	PP
TR312c	" C. Natalicò	WC 368073	-13.23	+ 0.08	PP
Calcite nel livello ankeritico					
TR302a	ALI' Piano Case	WC 363067	- 7.40	- 4.48	PP
TR302b	"	WC 363067	- 4.42	- 5.08	PP
TR302c	"	WC 363067	- 4.07	- 6.82	PP
TR308h	"	WC 360070	- 4.27	- 2.58	PP
TR308i	"	WC 360070	- 5.07	- 2.78	PP
TR308j	"	WC 360070	- 4.59	- 5.43	PP
TR308m	"	WC 360070	- 7.01	- 2.79	PP
TR311a	" C.da Tripi	WC 356078	- 3.85	- 4.97	PP
TR311b	"	WC 356078	- 4.62	- 5.11	PP
TR312b	" C. Natalicò	WC 366073	- 4.55	- 2.56	PP
TR312c	"	WC 366073	- 5.47	- 3.07	PP
TR312d	"	WC 366073	- 3.86	- 5.07	PP
FIU0	FIUMEDINISI C.da Croce	WC 343077	-13.80	- 3.83	PP
FIU501a	"	WC 340077	- 3.22	- 4.75	PP
FIU501b	"	WC 340077	-12.04	-10.69	PP
FIU501c	"	WC 340077	- 4.02	- 1.58	PP
FIU501d	"	WC 340077	- 5.57	- 1.58	PP
Marmi e Calcioscisti					
TR302d	ALI' Piano Case	WC 362068	- 6.22	+ 4.47	PP
TR302e	"	WC 362068	- 6.95	+ 4.03	PP
TR308a	"	WC 360070	-12.42	+ 2.91	PP
TR103a	"	WC 360070	- 6.41	+ 2.25	PP
TR308b	"	WC 360070	-11.36	- 0.13	PP
TR102	"	WC 360070	-15.34	+ 0.08	PP
TR308dtran.	"	WC 360070	-13.14	- 2.10	PP
TR311c	" C.da Tripi	WC 356078	- 8.53	- 0.41	PP
GM100	GIAMPILIERI	WC 404140	-11.97	+ 2.00	PP

stratigrafiche dell'antica successione (FERLA, 1982). Il passaggio dal livello calcareo a quello ankeritico è spesso marcato da piccole concentrazioni ferro-manganesifere (generalmente ossidi), in parte, di alterazione di precedenti carbonati di Fe ed Mn. Il livello ankeritico appare in campagna di un colore rosso-bruno per i prodotti di alterazione costituiti da ossidi di ferro e, subordinatamente, di manganese che possono concentrarsi lungo le litoclasti. Questo processo di alterazione è comunque limitato alle superfici esterne. La roccia fresca appare di colore grigio con grana uniforme ben cristallizzata e mostra delle sottili antiche laminazioni millimetriche generalmente evidenziabili dalle diverse tonalità di colore. Al microscopio la roccia presenta un aspetto blastico con scistosità poco marcata ed evidenziabile soltanto da un debole orientamento dei piani di geminazione; questi inoltre appaiono arcuati dalla formazione della S₂. Importante la presenza co-

stante di grafite in queste rocce carbonatiche. Frequentissima la calcite secondaria. I campioni analizzati (tab. 4) provengono da Fiumedinisi C.da Fontana, da C.da Tripi di Ali, da Giampileri Superiore. Il livello di Marmi III sembra affiorare esclusivamente nei Peloritani Orientali.

Fra i due livelli di rocce carbonatiche dell'U. Mandanici vi è uno spessore di oltre un centinaio di metri di metamorfiti filladiche grafitose, di metaquartziti e scisti cloritici, cloritico-epidotici, di metabasiti e metasammiti feldspatiche.

MARMIIII

Per quanto riguarda il complesso Sud-Peloritano nelle rocce erciniche di bassissimo grado metamorfico i litotipi carbonatici risultano decisamente sporadici e sembrano confinati nei livelli originariamente più profondi. Questi marmi di passaggio a calcioscisti hanno uno spessore limitato al metro o poco



Fig. 10. — Marmi III (C. da Case Ricupero, Ali).

più, e contengono tracce fossili di *Tentaculites* (fig. 11) (LARDEAUX e TRUILLET, 1971) del Devoniano Medio. Queste rocce si trovano associate a metabasiti legate ad un antico evento vulcanico sinsedimentario costituito da basalti alcalini (FERLA, 1978; FERLA e AZZARO, 1978 a). La composizione prevalentemente calcitica presenta anche minori quantità di quarzo, muscovite, clorite, ecc. (FERLA, 1974). Anche in questo caso appaiono numerose le vene e le chiazze di calcite secondaria (tab. 5).

CARBONATI DI ORIGINE SECONDARIA

Dalla descrizione dei marmi è apparso evidente come queste antiche rocce abbiano, nella loro lunga storia, subito molteplici processi che possono avere portato in soluzione lo stesso carbonato, ad opera di acque circolanti, precipitandolo lungo fessure e discontinuità di vario tipo. Verosimilmente i carbonati di origine secondaria, in generale limitati nell'intorno dei marmi o facilmente riconducibili agli stessi, sono legati a mineralizzazioni di origine idrotermale, o ad acque vadose, o ad acque meteoriche. La distinzione fra queste ultime due non è solo formale essendo le acque vadose caratterizzate da rapporti isotopici spesso differenti dalle acque meteoriche (acque fossili, acque meteoriche mescolate ad acque di origine marina ecc.). Per soluzioni idrotermali in questa sede si

TABELLA 5

Marmi IV e carbonati in giacitura filoniana
Localizzazione, composizione isotopica dell'Ossigeno e del Carbonio e paragenesi dei campioni analizzati

CAMPIONE	LOCALITÀ*	COORDINATE	‰		paragenesi
			δ O	δ C	
- MARMI IV -					
FLO11	FLORESTA SS 116 Km 12	VC 964005	- 8.49	+0.25	
- CARBONATI IN GIACITURA FILONIANA -					
CALAr	GIUDOSA MAREE Capo Calavà	VC 932270	- 4.44	-4.39	argenteo-ite
MG	FIUMEDINISI C.da Migliuso	MC 322105	-14.22	-5.27	di-ferro-magnesiane
FIU502a	" C.da Croce	MC 343074	- 6.77	-3.02	di-ferro
FIU502c	" "	MC 343074	- 3.06	-4.57	di-ferro
TR308e	ALI* Piano Case	MC 360070	- 3.28	-2.18	di-ferro
TR306	" "	MC 360070	- 5.33	-6.02	di-ferro
GA100	GALLODORO	WB 256954	- 7.12	-2.90	di-ferro

intendono acque riscaldate a prescindere dalla loro genesi che comunque, come mostrato da vari autori (SHEPPARD et al., 1969; TAYLOR, 1974; SHEPPARD, 1977), spesso sono di origine meteorica, legate a particolari circuiti termici.

Nei Monti Peloritani, come accennato, esistono evidenti tracce di eventi idrotermali che possono avere profondamente alterato le sequenze cristalline. Senza entrare nel dettaglio di queste manifestazioni che probabil-



Fig. 11. — Marmo a *Tentaculites* (Devoniano med.). Floresta progressiva km 12.

mente hanno anche avuto caratterizzazioni diverse nel tempo, accenniamo soltanto alla presenza, in questi ambienti, di vene, spalmature, riempimenti o vere sostituzioni di calcite spatica, in molti degli affioramenti di marmi analizzati. Nel settore di Fiumedinisi spesso si hanno filoncelli discordanti, nelle metamorfite, di dolomite, ankerite, siderite. In un affioramento del banco ankeritico, legato ai MARMII III, in contrada Tripi di Ali, si hanno concentrazioni di siderite associata a tracce di solfuri alterati ed attraversati da filoncelli di aragonite. L'aragonite è stata riscontrata ancora, come spalmatura, nelle lito-clasi di Capo Calavà (FERLA, 1968) associata a solfati. Il carbonato legato a fenomeni di carsismo di vario tipo è costituito, come di consueto, da calcite.

Determinazione di $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

a) METODOLOGIE ANALITICHE E CAMPIONATURA

I campioni di rocce carbonatiche da analizzare per via isotopica sono stati accuratamente scelti per evitare quanto più è possibile la presenza contemporanea di carbonati di genesi diversa. In molti casi ci si è avvalsi di microcampionature controllate per via microscopica.

Le determinazioni isotopiche sono state eseguite secondo ben note procedure di preparazione. Il campione in studio, analizzato preventivamente ai Raggi X per il controllo delle fasi presenti, è stato sottoposto ad arrostitimento sotto vuoto a 450°C per circa 20'. La polvere così trattata è stata fatta reagire con H_3PO_4 al 100 %, per un periodo di 12 h, nel caso di campioni costituiti da sola calcite, in un bagno termostatico a $25,2^\circ\text{C}$, essendo noto il fattore di frazionamento fra CaCO_3 ed CO_2 a tale temperatura.

La CO_2 prodotta da tale reazione è stata poi purificata e misurata relativamente ai rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ con uno spettrometro di massa Varian MAT 250 a triplo collettore. La presenza occasionale di paragenesi miste calcite-dolomite e calcite-ankerite ha richiesto tempi di attacco differenziati da 20' sino a 72 h a causa della diversità dei tempi di reazione dei vari carbonati. Per le finalità del presente studio non sono state prese in esame le sideriti che general-

mente appaiono molto alterate e che richiedono tempi molto lunghi di attacco o sono spesso di origine secondaria.

Nelle consuete notazioni riguardanti i rapporti isotopici si ha:

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

dove δ_x si riferisce a $\delta^{18}\text{O}$ oppure a $\delta^{13}\text{C}$ ed $R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ovvero $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ con standard PDB-1. Tutte le determinazioni sono state eseguite in doppio. La precisione è valutabile per $\delta^{18}\text{O}$ in $\pm 0,1\text{‰}$ e per $\delta^{13}\text{C}$ in $\pm 0,05\text{‰}$.

Sono stati analizzati n. 120 campioni dei quali è riportata l'ubicazione (UTM) nelle tab. 2-6, insieme ai risultati delle determinazioni isotopiche. I campioni sono stati divisi per unità formazionali, per località e, talora, anche per genesi, quando risultava particolarmente facile la separazione dei vari tipi di carbonato. In molti casi tuttavia si sono avute utili informazioni dal campione totale (tab. 2, 3, 4, 5, 6 e fig. 12).

b) RISULTATI ANALITICI COMPLESSO NORD-PELORITANO

Marmi associati a micascisti ed anfiboliti (MARMII I)

• Piraino e Gioiosa Marea:

Questi marmi costituiscono gli affioramenti più occidentali dei Peloritani. I valori del $\delta^{13}\text{C}$ sono attestati su termini largamente positivi, intorno o leggermente maggiori di $+4\text{‰}$ con una modesta dispersione verso valori meno positivi.

A questa discreta omogeneità nei rapporti isotopici del carbonio, si contrappone il $\delta^{18}\text{O}$ con valori negativi in un range compreso fra -1‰ e -10‰ manifestando una notevole dispersione anche in campioni provenienti dalla stessa cava, o dallo stesso affioramento

• Tindari:

Per i marmi di Tindari si ripetono essenzialmente i risultati precedenti confermando i valori del $\delta^{13}\text{C}$ largamente positivi, intorno a $+4\text{‰}$. Esistono anche in questo caso valori del $\delta^{13}\text{C}$ di poco inferiori con una apparente seconda popolazione di valori attorno a $+1,5\text{‰}$. Alcuni di questi valori sono relativi a campioni di marmi prossimi ai livelli superiori (originariamente inferiori) ca-

TABELLA 6

I marmi dei Monti Peloritani. Posizione stratigrafica, facies metamorfiche e paragenesi delle rocce associate, composizione isotopica dell'Ossigeno e del Carbonio dei vari litotipi carbonatici analizzati

TIPO	DENOMINAZIONE	COMPLESSO METAMORFICO (Unità tetton. auct.)	FACIES METAMORFICA	PARAGENESI NELLE METAPELITI ASSOC.	n	$\delta^{13}\text{C}$ Range	\bar{x}	$\delta^{18}\text{O}$ Range
IV	Marmi a Tentaculites (Devoniano med.) Floresta	Sud-Peloritano (S_1) (Longi-Taormina)	Anchimetamorfico $T < 350^\circ\text{C}$; $P > 2\text{kb}$.	qz=ms+cl:sp:pg :graf	1	+ 0.20		- 8.49
III	Marmi con livello ankeritico. (Fiunedinisi, All. Giampilleri)	Nord-Peloritano (S_2) (Mandanici auct.)	Anchimetamorfico Subfac. clorite $T = 350^\circ\text{a}400^\circ\text{C}$	qz=ms+cl+ilm+ graf	2	+ 4.03 + 4.47	+ 4.25	- 6.22 + - 6.96
	Calcescisti	"	"	"	6	- 2.90 + 2.91	+0.83	-15.34 + - 6.41
	Livello ankeritico	"	"	"	6	- 0.77 + 2.37	-0.15	-13.83 + - 4.29
	Calcite nel livello ankeritico	"	"	"	18	-10.69 + -0.41	-4.09	-13.80 + - 3.22
II	Marmi a paragonite (Gioiosa Vecchia, Fiu medinisi, All)	Nord-Peloritano (S_2) (Mandanici auct.)	Subfac. biotite $T \approx 400^\circ\text{C}$	qz=ms+cl:spg: cid+ilm+graf	18	+ 3.55 + 4.64	+3.85	- 8.28 + - 2.92
	Calcescisti	"	"	"	8	+ 1.44 + 3.65	+2.34	-11.35 + - 3.74
	Livelli dolomiti	"	"	"	3	- 3.40 + 0.17	-1.17	-11.23 + - 6.41
	Calcite nei livelli dolomiti	"	"	"	4	- 6.29 + -4.90	-5.43	-14.14 + -10.14
	Filladi carbonose	"	$T = 400^\circ\text{a}450^\circ\text{C}$	qz=ms+cl:gr+ ilm+graf:zbf	5	- 5.33 + 4.07	-4.36	- 7.44 + - 3.00
					1	-19.92		-21.30
I	Marmi di Tindari (Bafia, Mela, Mandanici ecc.)	Nord-Peloritano (S_2) (Aspromonte auct.)	$T = 550^\circ\text{a}650^\circ\text{C}$	qz=bi:kist gr+ilm(=cord =sill:ort)	25	+ 3.07 + 4.50	+3.98	-11.46 + - 0.79
	Marmi con Ca-silicati	"	"	"	13	- 2.06 + 2.99	+1.28	-17.01 + - 6.12
	Dolomie	"	"	"	2	+ 1.53 + 1.40	+1.46	-16.88 + -15.90
					112			

ratterizzati da un originario maggiore apporto clastico silicatico. I dati in tal senso sono, tuttavia, del tutto preliminari. Talora si registrano anche sporadici valori leggermente negativi. I valori del $\delta^{18}\text{O}$ hanno invece, pure qui, una notevole dispersione da -4‰ sino a -17‰ con variazioni notevoli nell'ambito dello stesso affioramento o, anche, nello stesso campione. Ciò è evidenziato dalla reiterata presenza di fratture e vene riempite da calcite secondaria che spesso opera vere sostituzioni a livello microscopico sulla calcite metamorfica.

• Bafia-Val Carbone, Pizzo Sughero:

Le determinazioni isotopiche sulle medesime rocce affioranti nei Peloritani Centrali, nei pressi di Bafia, nella parte bassa della Val Carbone, sino a Pizzo Sughero, evidenziano i medesimi valori positivi del $\delta^{13}\text{C}$ nonché le stesse oscillazioni del rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Valori abbastanza comparabili sono stati riscontrati nelle dolomie dove eventuali piccole differenze rispetto alla calcite, legate ad un diverso frazionamento isotopico, vengono mascherate dalle variazioni legate a fenomenologie di ordine differente e delle quali

verrà accennato in seguito.

• F. Mela - Pizzo Croce - M. Maorno:

Nei Peloritani centrali ed orientali i marmi appartenenti a questo gruppo sono molto diffusi e particolarmente vistosi, in affioramenti che si seguono dall'alto Mela sino alla costa ionica. Nel settore più interno dei M. Peloritani, dal F. Mela sino a Mandanici, molteplici determinazioni isotopiche hanno dato sempre gli stessi risultati con $\delta^{13}\text{C}$ largamente positivi mediamente di poco superiori a $+4\text{‰}$; il $\delta^{18}\text{O}$ mostra oscillazioni dei valori molto meno accentuate rispetto alle zone precedentemente accennate, infatti sembra che si raggiungano solo occasionalmente valori molto negativi cui fa immediatamente riscontro anche un diminuito valore del $\delta^{13}\text{C}$, restando compresi fra circa -2 e -8‰ .

Marmi associati a filladi grafite

(MARMII)

• Gioiosa Vecchia:

Nella parte sommitale del rilievo di Gioiosa Vecchia questi marmi a paragonite poggiano sulla sottostante unità con filladi erci-

niche del complesso Sud-Peloritano che, dopo uno spessore di pochi metri, poggia a sua volta sull'unità più bassa dei Peloritani (U. Gioiosa-Ali) caratterizzata da calcari liasici in affioramenti limitati e da una potente sequenza di arenarie e conglomerati in facies Verrucano: questa serie mesozoica è coperta da un basamento filladico ancora di tipo sud-peloritano e presenta tracce di un blando metamorfismo alpino (FERLA, 1970, 1973, 1982).

I Marmi di Gioiosa Vecchia e Serro Croce presentano valori di $\delta^{13}\text{C}$ tutti positivi. Nei termini più massivi i valori sono compresi fra +4,64‰ e +3,35‰; nelle intercalazioni calcescistose il $\delta^{13}\text{C}$ diminuisce debolmente. Negli stessi campioni analizzati il $\delta^{18}\text{O}$ appare compreso fra -3 e -7‰. Le filladi carboniose passanti ai marmi contengono una calcite con $\delta^{18}\text{O}$ simile a quanto riscontrato precedentemente, tuttavia il rapporto isotopico del carbonio è senz'altro caratterizzato da quantità meno abbondanti di ^{13}C (tab. 6, fig. 12).

• Fiumedinisi - Ali - Giampilieri:

In questo settore dei M. Peloritani i marmi appartenenti a questo gruppo, contenenti paragonite, sono ben esposti in tutta l'area compresa tra C.da Vacco, C.da Belvedere, C.da Tripi-Ali e sul fianco sinistro della valle di Giampilieri-Molino. I dati ottenuti sono perfettamente confrontabili con quelli di Gioiosa con lieve diminuzione dei valori di ^{13}C , quando si manifestano maggiori incidenze in frazioni silicatiche verso termini tendenzialmente più calcescistosi.

Negli sporadici livelli dolomitici il $\delta^{13}\text{C}$ tende a valori più negativi nella calcite associata che nella dolomite in cui si mantiene entro termini abbastanza normali per un ambiente marino. I dati isotopici dell'ossigeno denunciano tuttavia un arricchimento in ^{16}O in entrambi i carbonati rispetto ai marmi calcitici in grosse bancate.

Marmi associati a livelli ankeritici
(MARMII)

I valori di diverse determinazioni isotopiche hanno mostrato sensibili variazioni nel rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in campionature centimetriche lungo sezioni di queste rocce. Sembra comunque che da valori leggermente negativi o prossimi a zero del livello ankeritico,

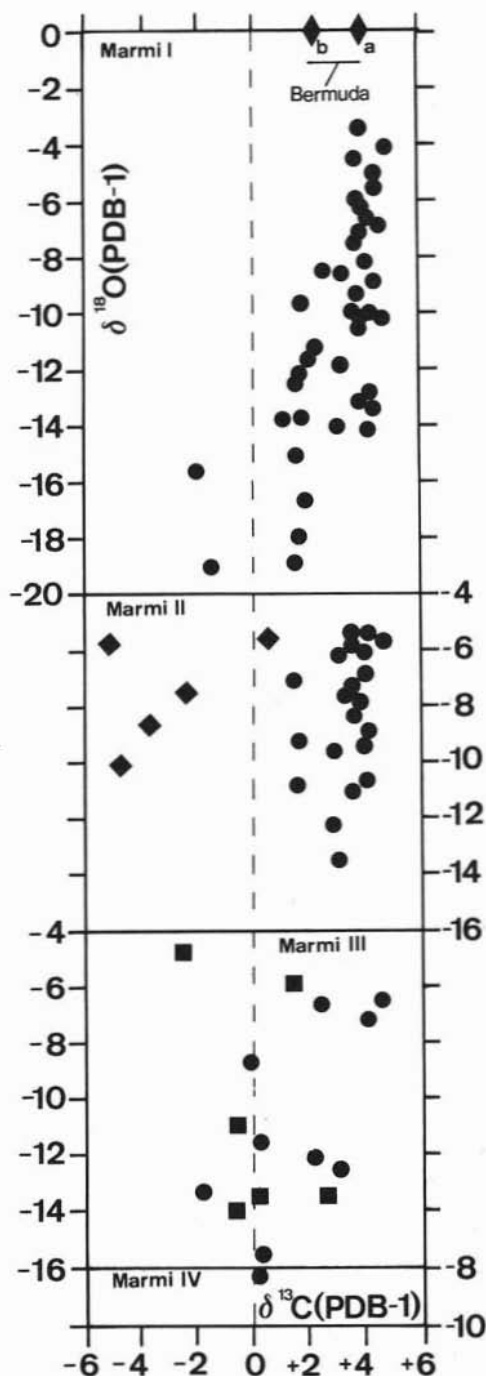


Fig. 12. — Composizione isotopica dell'Ossigeno e del Carbonio dei marmi dei M. Peloritani (*tondi neri*), della calcite in alcune filladi carboniose (*rombi*) e del livello ankeritico (*quadrati*). I valori medi delle I. Bermuda (WEBER, 1967) sono relativi ad *a*) ambiente lagunare di retroscogliera, *b*) scogliera.

contenente anche grafite, si passi via via a valori più positivi del $\delta^{13}\text{C}$ nei livelli dei marmi sottostanti (originariamente sovrastanti) sino a +4,47‰. Anche in questo caso gli orizzonti più calcescistosi presentano $\delta^{13}\text{C}$ meno positivi.

Il banco ankeritico, con tracce di siderite, presenta anche diverse generazioni di calcite in parte di alterazione sui precedenti carbonati di ferro, o di origine secondaria. I dati isotopici confermano trattarsi di calcite con $\delta^{13}\text{C}$ sempre negativo (—0,41‰ ÷ —10,69‰) con una maggiore frequenza fra —3‰ e —5‰. Il $\delta^{18}\text{O}$ di questi marmi presenta, come negli altri marmi, le consuete forti oscillazioni anche in campionature vicine.

COMPLESSO SUD-PELORITANO

Marmi a Tentaculites associati alle filladi Sud-Peloritane

Questi marmi nei Peloritani sono veramente sporadici e di dimensioni ridotte. Il livello metrico lungo la strada Floresta-S. Domenica Vittoria nel quale furono rinvenuti per la prima volta in Sicilia Tentaculites devoniani ha dato valori isotopici perfettamente compatibili con un carbonato in equilibrio con un mare aperto di quel periodo.

CARBONATI DI ORIGINE SECONDARIA

Nella tabella 5 sono riportate alcune determinazioni isotopiche di carbonati di geni sicuramente idrotermale in giacitura filoniana. Senza per altro volere affrontare nei dettagli la genesi delle molteplici generazioni di carbonati di origine secondaria, che verrà ulteriormente approfondita in altra sede, si rileva come questi carbonati spesso siano caratterizzati da valori sempre negativi del $\delta^{13}\text{C}$ e del $\delta^{18}\text{O}$, abbastanza distinguibili dalla maggior parte dei marmi analizzati nei Peloritani e dalle calciti secondarie, ad essi associate, di semplice rimobilizzazione per acque vadose più o meno riscaldate.

Considerazioni sulla genesi delle rocce carbonatiche nelle serie metamorfiche peloritane

L'applicazione della Geochimica degli isotopi stabili allo studio delle rocce metamorfiche ha avuto in questi ultimi anni uno svi-

luppo notevole accompagnato dall'acquisizione di una sempre maggiore quantità di dati. Questi hanno potuto confermare taluni aspetti teorici relativi al comportamento dei vari isotopi stabili durante i processi geologici.

Dalla vasta letteratura sulle composizioni isotopiche delle rocce carbonatiche ad alta temperatura e pressione, sembra accertato che l'ambiente metamorfico abbia una natura essenzialmente conservativa, soprattutto nei confronti della composizione isotopica del carbonio; ciò è vero entro un vasto intervallo di temperatura, sempre che non siano avvenute fenomenologie in cui possano essersi verificate reazioni fra carbonato e sostanza organica o carbonato e silicati, o semplicemente fra carbonato e fase fluida: in tutti questi casi si ha una notevole modificazione del rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ sia nel carbonato che nella fase fluida.

Perchè si mantengano nelle rocce carbonatiche gli originari rapporti isotopici, è necessario che le sequenze metamorfiche in studio non abbiano subito, prima del metamorfismo stesso, un lungo processo di trasformazioni diagenetiche, soprattutto del tipo « burial metamorphism ». In questa condizione è possibile che i rapporti isotopici antichi, testimoni di una data situazione genetica, abbiano subito delle modificazioni prima ancora del reale evento metamorfico.

Secondo MURATA et al. (1967) si possono ottenere concentrazioni particolarmente elevate di ^{13}C per precipitazione frazionata in un sistema aperto e suscettibile di migrazione degli ioni. Tali valori positivi del $\delta^{13}\text{C}$ si hanno per perdita di CH_4 , ricco in ^{12}C a causa dell'attività batterica che lo ha formato, e conseguente formazione di prodotti residuali più pesanti: questo meccanismo, sebbene teoricamente possibile, secondo l'autore non sembra verificarsi in natura. Artichimenti particolarmente elevati in carbonio pesante sembra che invece possano essere legati alla ripartizione all'equilibrio del carbonio fra CO_2 e CH_4 nei gas naturali ove il CH_4 stesso abbia $\delta^{13}\text{C}$ compreso fra —40‰ e —50‰ ed oltre.

Questo processo è legato alla fermentazione batterica che può realizzarsi fino al migliaio di metri di profondità (IRWIN et al., 1977).

Evidentemente in presenza di fluidi nelle

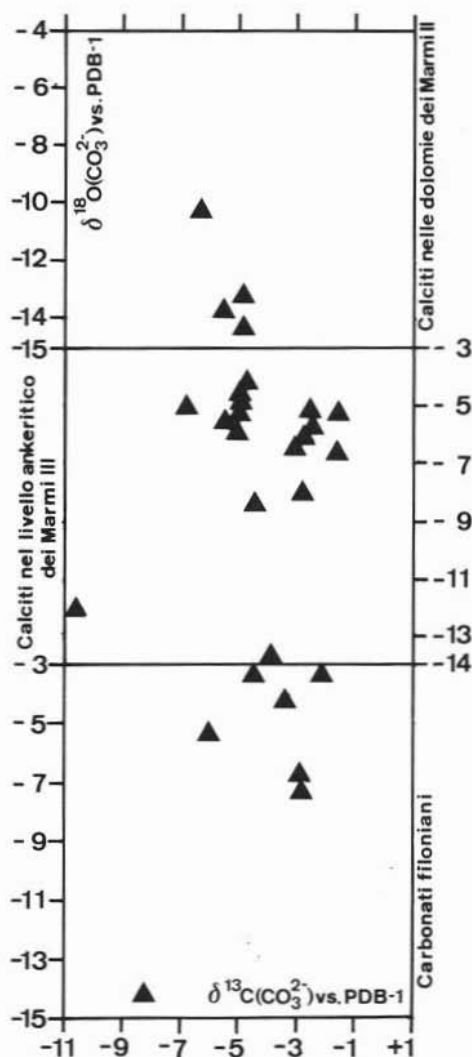


Fig. 13. — Composizione isotopica dell'Ossigeno e del Carbonio dei carbonati di genesi secondaria di alcuni campioni dei Monti Peloritani.

rocce carbonatiche contenenti grafite in vari stadi di ordine strutturale, durante un processo polimetamorfico o polifasico, si può teoricamente arrivare non solo alla riorganizzazione della fase grafite, che si completa solo nella facies anfibolitica, ma anche a scambi fra il carbonio della ex sostanza organica ed il carbonato. In tali condizioni sono abbastanza frequenti valori estremamente negativi del $\delta^{13}\text{C}$, prossimi a -7‰ ed oltre (vs. PDB-1), altrimenti tipici dell'ambiente profondo, come nel caso delle carbonatiti.

Tuttavia questi scambi fra sostanza organica e carbonato, sicuramente molto più facili nell'ambiente diagenetico precoce possibilmente favoriti da un'intensa attività batterica, risultano molto difficili una volta formatasi la grafite ad alto ordine strutturale. Inoltre recenti studi su alcune potenti sequenze pelitico-arenacee siciliane (flysch numidico) sottoposte a diagenesi, con temperature maggiori di 100°C e formazione di strati misti ordinati illite-montmorillonite, hanno dimostrato come il carbonato, pur in presenza di fluidi e di sostanza organica, mantenga gli originari rapporti isotopici del carbonio, fino a che non subisca avanzati processi di ricristallizzazione: questi possono essere favoriti da precedenti deformazioni tettoniche (CALDERONE et al., 1980; DONGARRÀ e FERLA, 1982).

Alle temperature più alte del processo metamorfico si verificano fenomeni di distillazione e decarbonatazione. Secondo BOTTINGA (1968) è possibile che la progressiva negativizzazione del $\delta^{13}\text{C}$ con il metamorfismo (soprattutto in quello di contatto) sia da legare ad un progressivo arricchimento di ^{13}C nella fase fluida (CO_2) in equilibrio con la calcite. Nelle successioni metamorfiche il normale processo di decarbonatazione alle più alte temperature, porta, pertanto, secondo vari autori, ad incrementi in ^{12}C e, in misura maggiore, in ^{16}O con $\Sigma\delta^{18}\text{O}/\Sigma\delta^{13}\text{C} \geq 1$, di solito tra 3,1 e 2,5 (TAYLOR e O'NEIL, 1977; BAERTSCHI, 1957; LATTANZI et al., 1980).

Nei processi secondari, fra i quali possiamo includere lo stesso processo retrometamorfico, che si verificano in ambiente già aperto, si possono creare, infine, fenomeni di ricarbonatazione legati a varie sorgenti di CO_2 . Secondo KOLODNY e GROSS (1974) questo può avvenire da: CO_2 legata all'ossidazione della sostanza organica, oppure da CO_2 proveniente da decarbonatazioni più profonde, o ancora da CO_2 atmosferica.

Tenendo presente le considerazioni espresse, preliminari determinazioni isotopiche effettuate su una precedente campionatura di marmi delle sequenze metamorfiche dei Monti Peloritani, erano risultate del tutto deludenti a causa della notevole variabilità dei dati osservata anche nell'ambito dello stesso affioramento. Pertanto il metodo venne considerato in un primo momento poco attendibile attribuendo ciò alla molteplicità di eventi

metamorfici, diagenetici ed idrotermali che potevano avere modificato, in modo non facilmente controllabile, i rapporti isotopici del carbonio e dell'ossigeno di queste rocce. Tuttavia, insistendo nelle ricerche ci si rese conto come la campionatura dovesse essere molto più attenta alle più piccole variazioni litologiche, strutturali e tessiturali e, in ogni caso, apparve chiaro come la stessa andava finalizzata, sia in campagna che in laboratorio, per l'indagine isotopica.

Un dato emergente dai risultati ottenuti dimostra come a parità di condizioni metamorfiche, i rapporti isotopici del carbonio (più affidabili in questi ambienti dell'ossigeno) siano apparentemente sensibili alla composizione globale della roccia (tab. 6). Sono state riscontrate variazioni significative passando dai marmi massivi a sola calcite, ai marmi cipollini, alle intercalazioni o passaggi calcescistosi, agli scisti contenenti subordinata calcite. In tutti i litotipi sono state riscontrate tracce di grafite, sempre più abbondante tuttavia nei termini più calcescistosi e negli scisti, nelle rocce, cioè, dove appare maggiore l'originario contenuto pelitico-arenaceo.

Le variazioni osservate nelle diverse sequenze di vario grado metamorfico, riguardano un progressivo arricchimento in ^{12}C dai marmi massivi ai livelli ricchi in silicati (e spesso in grafite).

L'ipotesi della negativizzazione del $\delta^{13}\text{C}$ con il progressivo aumento del grado metamorfico, come accennato in precedenza, non sembra possa essere in generale invocata, dato che il fenomeno si verifica anche nel basso grado metamorfico (U. Mandanici auct.). Al contrario nei marmi massivi la prevista negativizzazione del $\delta^{13}\text{C}$ non è stata osservata dall'ambiente anchimetamorfico, al basso grado sino al medio-alto grado e in rocce con tracce di eventi polimetamorfici (FERLA, 1972, 1974). LATTANZI et alii (1980) hanno di recente dimostrato molto chiaramente come il processo di negativizzazione dei rapporti isotopici del carbonato con l'aumento del grado metamorfico sia, in condizioni isoterme, influenzato fondamentalmente dalle reazioni del carbonato con le altre fasi silicatiche e quindi dalla presenza di una fase fluida che ne governi le condizioni di equilibrio, sia dal punto di vista mine-

ralogico che da quello isotopico. In mancanza di reazioni con sviluppo di una tale quantità di una fase fluida, i rapporti isotopici del carbonato tendono a mantenersi costanti. La progressiva negativizzazione dei $\delta^{13}\text{C}$ con la composizione via via meno carbonatica delle rocce analizzate, che nei livelli più profondi (Marmi I) può essere anche governata da processi di decarbonatazione nella genesi dei silicati di calcio, viene pure interpretata, attraverso gli esempi dei marmi II e III, meno metamorfosati e associati a rocce filladiche, come il risultato di una memoria deposizionale.

Valori positivi del $\delta^{13}\text{C}$ si riscontrano, con una certa frequenza, nelle rocce carbonatiche formatesi in ambienti di mare basso come è stato chiaramente evidenziato nelle isole Bermuda. WEBER (1967) ha riscontrato variazioni sistematiche del $\delta^{13}\text{C}$ da circa +4 a +12‰ dall'ambiente lagunare di retroscogliera, alla scogliera vera e propria, valori questi del tutto simili a quanto riscontrato nei marmi massivi dei Peloritani.

Le variazioni notate con la composizione globale dei vari litotipi verosimilmente rispecchiano più le originarie mutate condizioni deposizionali che le effettive interazioni fra il carbonato e le altre fasi presenti. Queste, ove avvenute, sembrano probabilmente premetamorfiche e verificatesi durante la diagenesi precoce in bacini caratterizzati da scarsa circolazione idrica e da abbondante sostanza organica ($\delta^{13}\text{C}$ molto negativi).

Per i marmi a *Tentaculites* l'unico dato disponibile di $\delta^{13}\text{C}$ è comunque compatibile con il carattere pelagico degli originari sedimenti carbonatici.

I valori del $\delta^{18}\text{O}$ dei marmi peloritani sono risultati molto variabili come era prevedibile, con oscillazioni notevoli nell'ambito di uno stesso affioramento da $-3 \div 4\text{‰}$ sino a $-15 \div 17\text{‰}$. Queste variazioni, come accennato, non sono accompagnate da sostanziali variazioni, talora solo limitate, dei $\delta^{13}\text{C}$ e verosimilmente sono da attribuire a rimobilizzazioni di calcite ad opera di acque di origine meteorica o marina moderatamente riscaldate. Questo ambiente « idrotermale » è responsabile localmente di alcuni processi di alterazione argillosa, già da tempo noti nei Peloritani (FERLA, 1964-1968; FERLA e AZZARO, 1972 a-b; ALAIMO e FERLA, 1974).

È possibile che nel processo idrotermale di alcune aree siano anche intervenuti locali fenomeni di ossidazione di adunamenti di solfuri, in sistemi che possono avere interagito differentemente con i marmi e con i carbonati delle filladi grafitose, con la conseguente deposizione di minerali di vario tipo (aragonite, dolomite, ankerite, calcite, siderite, magnesite ecc.) caratterizzati da $\delta^{13}\text{C}$ e da $\delta^{18}\text{O}$ entrambi negativi.

I dati isotopici dei carbonati in giaciture secondarie come filoncelli, spalmature, riempimenti o anche operanti processi di sostituzione, sono caratterizzati, in talune aree dei Peloritani Orientali (Fiumedinisi C.da S. Carlo, C.da Tripi) da valori negativi del $\delta^{13}\text{C}$ intorno a -5‰ e del $\delta^{18}\text{O}$ anch'esso intorno a -5‰ . Questi valori sono del tutto differenti rispetto a quelli dei marmi e in via di ipotesi, da verificare in altra sede, potrebbero indicare l'intervento di soluzioni di origine profonda.

In definitiva i marmi dei Monti Peloritani,

diffusi quasi esclusivamente nel basamento preercinico, mostrano dal punto di vista isotopico composizioni compatibili con rocce di piattaforma carbonatica. Questi risultati, confortati anche dall'analisi dell'intera successione entro la quale queste rocce occupano una ben precisa posizione, sembrano escludere pertanto una antica genesi per risedimentazione clastica. Si configura infatti con maggiori dettagli un'antica sequenza sedimentaria formatasi in un ambiente di mare basso, caratterizzato da ricorrenti situazioni di piattaforma carbonatica intercalate a periodi di sedimentazione in bacini euxinici, sedi (FERLA, 1982) di processi metallogenici sin-sedimentari.

Ringraziamenti. — Ringraziamo vivamente il Prof. ANTONIO LONGINELLI per le proficue discussioni sull'argomento trattato.

Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R., Progetto finalizzato Geodinamica, Sottoprogetto 4. Pubblicazione n. 511.

BIBLIOGRAFIA

- ALAIMO R., FERLA P. (1974) - *Rocce feldspatiche siciliane*. La Ceramica, 18/5, 29-36.
- AMODIO MORELLI L., BONARDI G., COLONNA V., DIETRICH D., GIUNTA G., IPPOLITO F., LIGUORI V., LORENZONI S., PAGLIONICO A., PERRONE V., PICCARETA G., RUSSO M., SCANDONE P., ZANETTIN-LORENZONI E., ZUPPETTA A. (1976) - *L'arco calabro-Peloritano nell'orogene Appenninico-Maghrebide*. Mem. Soc. Geol. It., 17, 1-60.
- ATZORI P. (1969) - *Metamorfiti a Pirosseno e Wolastonite nel cristallino dei Monti Peloritani (Sicilia)* - Atti Acc. Gioenia Sc. Nat. Catania, VI/20, 163-178.
- BAERTSCHI P. (1957) - *Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von ^{18}O und ^{13}C in Karbonatgesteinen und Mineralien*. Schweizer Min. Mitt., 37, p. 73-152.
- BALDANZA B. (1948) - *Contributo alla conoscenza dei minerali metalliferi dei Monti Peloritani (Gli affioramenti)*. Notizie di Miner. Sic. e Cal., 2, 23-40, Messina.
- BALDANZA B. (1950) - *Ricerche sulle mineralizzazioni dei Peloritani. Il giacimento della contrada Tripi del comune di Ali (ME)*. Per. Miner., 19, 40.
- BOTTINGA Y. (1968) - *Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide water*. Journ. Phys. Chem., 72, 800-808.
- CALDERONE S., DONGARRÀ G., LEONE M., LONGINELLI A. (1980) - *Significato delle « Clay Ironstones » nella successione imerese (Sicilia)*. Rend. Soc. It. Min. Petrol., 30, 207-233.
- DONGARRÀ G., FERLA P. (1982) - *Le argille di Portella Colla e del Flysch Numidico auct. (Madonie-Sicilia). Aspetti deposizionali e diagenetici*. Rend. Soc. It. Min. Petrol., 38.
- DUEE G. (1969) - *Etude géologique des Monts Nebrodi (Sicilie)*. Thèse Fac. Sc., Paris A.O. 3214.
- FERLA P. (1964) - *Sul « Caolino di Pirgo » (Novara di Sicilia): studio mineralogico*. Atti Acc. Sc. Lett. Arti Palermo, 24/I, 127-155.
- FERLA P. (1968) - *Il settore di Capo Calavà (Prov. Messina)*. Atti Acc. Sc. Lett. e Arti Palermo, 28, 1-184.
- FERLA P. (1970) - *Le rocce metamorfiche di Gioiosa Marea (Messina)*. Per. Miner., 39, 401-543.
- FERLA P. (1972) - *Serie metamorfiche dei Monti Peloritani occidentali (Messina)*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 28, 125-151.
- FERLA P. (1974) - *Contributo alla conoscenza della natura del basamento preercinico nei Monti Peloritani*. Min. Petr. Acta, 20, 63-77.
- FERLA P. (1978) - *Natura e significato geodinamico del vulcanismo preercinico presente nelle filladi e nei semiscisti dei Monti Peloritani*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 34, 55-74.

- FERLA P. (1982) - *I Monti Peloritani e le manifestazioni metallifere*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 38.
- FERLA P., AZZARO E. (1972 a) - *Interstratificazioni regolari complesse biotite-vermiculite nella hydrobiotite contenuta nei micascisti presso Ficarra (Monti Peloritani)*. Per. Miner., 41, 253-271.
- FERLA P., AZZARO E. (1972 b) - *Contributo alla conoscenza dei prodotti di alterazione argillosa nel complesso cristallino dei Monti Peloritani*. Atti Acc. Sc. Lett. e Arti di Palermo, 31/I, 347-371.
- FERLA P., AZZARO E. (1978 a) - *Caratterizzazione geochimica delle anfiboliti delle unità superiori peloritane (Falda Aspromonte) (Sicilia)*. Boll. Soc. Geol. It., 97, 759-766.
- FERLA P., AZZARO E. (1978 b) - *Natura del vulcanismo precedente al metamorfismo ercinico nelle unità inferiori dei Monti Peloritani orientali*. Boll. Soc. Geol. It., 97, 767-774.
- FERLA P., LUCIDO G. (1973) - *Paragenesi e Paragonite-Calcite e Paragonite-Cloritoide nelle rocce metamorfiche del settore di Gioiosa Vecchia (Monti Peloritani, Sicilia)*. Per. Miner., 42, 381-437.
- FERLA P., NEGRETTI G. (1969) - *Le migmatiti di Capo d'Orlando - S. Gregorio (Prov. Messina)*. Ist. Min. Petr. Univ. Palermo, 2, 1-162.
- GIAMMONA A. (1963) - *Rilevamento della tavoletta « Novara di Sicilia » e delle sue manifestazioni minerali*. Riv. Min. Sic., 16, 158-170.
- IRWIN H., CURTIS C. (1977) - *Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments*. Nature, 269, 209-213.
- KOLODNY Y., GROSS S. (1974) - *Thermal metamorphism by combustion of organic matter: Isotopic and petrological evidence*. Journ. Geol., 82, 489.
- LARDEAUX H., TRUILLET R. (1971) - *Découverte de Dévonien à Dacryconarides (Tentaculites) dans les Monts Péloritains (Sicile)*. Com. Rend. Serv. Geol., vol. 79, 837-880.
- LATTANZI P., RYE D.M., RICE J.M. (1980) - *Behavior of ^{13}C and ^{18}O in the carbonates during contact metamorphism at Marysville, Montana: implications for isotope systematics in impure dolomitic limestones*. Am. Journ. Sc., 280, 890-906.
- LENTINI F., VEZZANI L. (1975) - *Le unità mesozoiche della copertura sedimentaria del basamento cristallino peloritano (Sicilia nord-orientale)*. Boll. Soc. Geol. It., 94, 537-554.
- LOTTI B. (1906) - *Su alcuni nuovi giacimenti metalliferi dei Monti Peloritani in prov. di Messina*. Boll. R. Com. Geol. It., 37/2, 145-157.
- MAGGIORE A. (1951) - *I Peloritani metalliferi*. Ind. Miner., II, 3, 89-96.
- MURATA K.J., FRIEDMAN I., MADSEN B.M. (1967) - *Carbon 13 rich diagenetic carbonates in Miocene formations of California and Oregon*. Science, 156, 1484-1486.
- OGNIBEN L. (1960) - *Nota illustrativa sullo schema geologico della Sicilia Nord-Orientale*. Riv. Min. Sic., 11, 183-212.
- PEARCE J.A. (1976) - *Statistical analysis of major elements patterns in basalts*. Jour. Petrol., 17, 15-43.
- PUGLISI G., ROTTURA A. (1973) - *Le leucogranodioriti muscovitiche della zona di Capo Rascolmo (Messina)*. Per. Miner., 42, 207-256.
- SHEPPARD S.M.F. (1977) - *Identification of the origin of ore-forming solutions by the use of stable isotopes. Volcanic processes in ore genesis*. Geol. Soc. London, p. 25-41.
- SHEPPARD S.M.F., NIELSEN R.L., TAYLOR H.P. (1969) - *Oxygen and Hydrogen isotope ratios of clay minerals from Porphyry Copper Deposits*. Econ. Geol., 64, 755-777.
- STELLA STARRABBA F. (1948) - *L'idrotermalismo come fattore attivo nella distribuzione dei giacimenti metalliferi peloritani*. Not. Miner. Sic. Calab. Messina, 2, 3-11.
- TAYLOR H.P. (1974) - *The applications of Oxygen Isotope Studies to the Problems of Hydrothermal Alteration and Ore Deposition*. Econ. Geol., 69, 843-883.
- TRUILLET R. (1968) - *Etude géologique des Péloritains orientaux (Sicile)*. Thèse Fac. Sc., Paris.
- WEBER J.N. (1967) - *Factors affecting the carbon and oxygen isotopic composition of marine carbonate sediments - part I, Bermuda*. Am. Journ. Sc., 265, 586-608.
- WINCHESTER J.A., FLOYD P.A. (1977) - *Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements*. Chem. Geol., 20, 325-343.