

STUDIO ISOTOPICO, CHIMICO E TESSITURALE SU MATERIALI CARBONATICI ASSOCIATI A MINERALIZZAZIONI DI FLUORITE E BARITE NELL'AREA DI TERMINI IMERESE (SICILIA)

A. BELLANCA, P. CENSI, R. NERI

Ist. di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, via Archirafi 36, 90123 Palermo (Italy)

RIASSUNTO. — Vengono riportati i risultati di indagini tessiturali e composizionali condotte su materiali carbonatici ritrovati in associazione con mineralizzazioni di fluorite e barite, di genesi idrotermale.

I calcari mineralizzati presentano composizioni isotopiche caratteristiche di una genesi in ambiente francamente marino, pur manifestando evidenze di moderati scambi CaCO_3 -fluido. Negativizzazioni più accentuate nel $\delta^{18}\text{O}$ di calciti scalenoedriche e romboedriche vengono considerate dipendenti dalla temperatura di precipitazione, mentre valori $\delta^{13}\text{C}$ corrispondenti a quelli dei calcari mineralizzati suggeriscono una formazione a spese di specie carbonatiche derivanti dalla dissoluzione delle stesse rocce calcaree. Calcari mineralizzati alterati, livelli guida e campioni aragonitici presentano valori $\delta^{13}\text{C}$ variabilmente negativi, attribuibili a differenti origini del carbonio, e valori $\delta^{18}\text{O}$ che, in accordo alle evidenze tessiturali, testimoniano una deposizione di questi materiali negli stadi finali della mineralizzazione.

Le concentrazioni degli elementi minori evidenziano, rispetto alla composizione dei calcari non mineralizzati, arricchimenti sensibili di Mg, Fe e Zn e apporti più limitati di Mn, Ni, Co e Cu.

Caratteristiche mineralogico-tessiturali indicano un'origine idrotermale per la maggior parte del quarzo presente nei campioni studiati. Il ritrovamento di una dickite ordinata in associazione con fluorite, barite e quarzo denota, almeno nella fase iniziale dell'evento mineralizzante, fluidi caratterizzati da pH relativamente basso.

ABSTRACT. — The results are given of textural and compositional investigations carried out on carbonate materials associated with fluorite and barite mineralizations of hydrothermal origin.

The mineralized limestones show isotopic compositions of marine limestones not subjected to extensive diagenesis. The values obtained, however, indicate an isotopic exchange, albeit limited, between CaCO_3 and hydrothermal fluids. More negative values of $\delta^{18}\text{O}$ in the rhombohedral and scalenohedral calcites are attributed to different temperatures of precipitation, while $\delta^{13}\text{C}$ values, corresponding to those of the mineralized limestones, suggest a formation of the calcites at the expense of carbon

species deriving from dissolution of the same limestones. Altered mineralized limestones, guide levels and aragonitic samples show a wide range of negative $\delta^{13}\text{C}$ values due to different origin of the carbon present in the system. The $\delta^{18}\text{O}$ values of these materials, according to textural evidences, suggest deposition during the last stages of the mineralizing event.

Minor element data point out enrichment of Mg, Fe and Zn and more limited increase of Mn, Ni, Co and Cu, compared to those of the unmineralized limestones.

Textural and mineralogical features indicate a hydrothermal origin for most of the quartz found in the samples examined.

The occurrence of a well-ordered dickite, associated with fluorite, barite and quartz, is indicative of fluids characterized by relatively low pH, almost in the early stages of the mineralizing event.

Introduzione

Recentemente BELLANCA et al. (1981) hanno pubblicato i risultati di uno studio geochimico-petrografico condotto su campioni di fluorite ospitata da calcari mesozoici affioranti nella Sicilia nord-occidentale. I modelli di distribuzione delle terre rare e degli elementi minori e le relazioni tessiturali tra minerale e roccia ospite hanno indicato, in accordo con le osservazioni di campagna, un'origine idrotermale della mineralizzazione. Inoltre, dati isotopici, chimici e tessiturali, ottenuti da calcari prelevati in diverse località dell'area, hanno messo in luce influenze, di entità variabile, che sono state esercitate dai fluidi mineralizzanti sulle rocce che incassano il minerale (BELLANCA et al., 1983).

Con la finalità di ottenere ulteriori indicazioni sull'evoluzione dei processi di formazione, nel presente lavoro vengono particolarmente investigati alcuni materiali carbo-

natici la cui deposizione o rielaborazione appare legata al meccanismo mineralizzante. A tal fine sono state condotte indagini composizionali (determinazione dei rapporti isotopici $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e degli elementi minori Mg, Mn, Fe, Sr, Co, Cu, Ni e Zn) e osservazioni tessiturali su campioni di calcari mineralizzati « alterati » e su alcuni litotipi, prevalentemente carbonatici, considerati « materiali guida » della mineralizzazione. Sono stati analizzati anche diversi campioni aragonitici (a tessitura fibroso-raggiata) e carbonati di neoformazione (calciti romboedriche e scalenoedriche) ritrovati in associazione con fluorite e/o barite.

Inquadramento geologico

I tipi litologici che ospitano la mineralizzazione a fluorite-barite rientrano nelle Formazioni mesozoiche di « facies Imerese » che affiorano nella Sicilia nord-occidentale. Il fenomeno mineralizzante interessa particolarmente i livelli calcarei della Formazione Crisanti e, al momento, appare più diffuso nelle località di Poggio Balate, Rocca Grande e Cozzo Famo situate poco ad ovest del gruppo montuoso del San Calogero (Madonie Occidentali). Gli affioramenti risultano costituiti da porzioni di monoclinali che, separate dalla struttura principale a seguito di processi disgiuntivi connessi alla tettonica post-pleocenica (CATALANO e MONTANARI, 1979), emergono dai terreni plastici del Terziario. Tali monoclinali si presentano, a loro volta, dislocate in diverse parti variamente sollevate, l'una rispetto all'altra, da una serie di faglie (ricollegabili anch'esse alla tettonica distensiva) alcune delle quali, nelle osservazioni di campagna, appaiono come vie di risalita dei fluidi mineralizzanti.

Morfologicamente la mineralizzazione si presenta come riempimento di cavità e sotto forma di vene oppure in incrostazioni che tappezzano, a zone, pareti di faglia.

Per quanto riguarda l'interpretazione ambientale dei livelli calcarei interessati dalla mineralizzazione e le successioni stratigrafiche riscontrate nelle località di affioramento gli Autori rimandano ai lavori di SCHMIDT DI FRIEDBERG et al. (1959), MONTANARI (1967), BROQUET (1971), SCANDONE et al. (1972), CALDERONE et al. (1980), BELLANCA et al. (1983).

Materiali e metodi

I materiali carbonatici analizzati nel presente lavoro provengono, in massima parte, dalle due località di Cozzo Famo (T. Termini Imerese; F. 259; Q. IV NE) e Poggio Balate (T. Monte San Calogero; F. 259; Q. I NW). Vengono presi in considerazione anche alcuni campioni prelevati in altre località (Rocca Grande, Case Scillato e Trabia) che rientrano nella prima delle due Tavole IGM già citate.

Calcari, calcari mineralizzati e calcari mineralizzati alterati

I calcari (C) sono stati prelevati, ad intervalli di circa 30 cm l'uno dall'altro, in una successione di rocce stratificate e compatte, di età cretacea. I calcari mineralizzati, stratigraficamente corrispondenti ai precedenti, si presentano in affioramento come rocce tettonizzate e fratturate. Nei punti dove la circolazione dei fluidi appare più intensa fratture e cavità sono riempite prevalentemente da cristalli cubici di fluorite. Più raramente questi calcari sono accompagnati da incrostazioni di aggregati di barite, in cristalli tabulari, o da fluorite e barite in associazione con piccoli scalenoedri di calcite. La componente carbonatica di questi litotipi appare macroscopicamente modificata soltanto in prossimità delle fratture mineralizzate. L'azione dei fluidi provoca nelle rocce, oltre a sensibili variazioni cromatiche (sbiancamenti, colorazioni giallastre o rosso-violette), un marcato aumento di pori e cavità e, conseguentemente, un'accentuata diminuzione della compattezza.

Per le finalità di questo studio vengono definiti calcari mineralizzati (CM) quei litotipi calcarei che, pur ospitando il minerale, non presentano variazioni litologiche macroscopicamente evidenti rispetto alla roccia originaria. Vengono considerati, invece, calcari mineralizzati alterati (CMA) quelle porzioni dei precedenti litotipi nelle quali si manifestano con chiara evidenza le variazioni litologiche determinate dall'azione dei fluidi mineralizzanti.

Livelli guida

Questi litotipi (LG) vengono interpretati come materiali ridepositati e si differenziano da quelli precedentemente definiti « calcari

mineralizzati alterati » perchè, pur contenendo le fasi della mineralizzazione, si ritrovano affioranti in corpi separati dalle stratificazioni calcaree. Hanno natura prevalentemente calcitica, colorazione sempre giallastra e porosità elevata; in essi non sono mai state riconosciute strutture e tessiture delle rocce originarie, neanche sotto forma di impronte.

Campioni aragonitici (A)

Sono stati ritrovati in località Poggio Bate nello stesso punto di affioramento del livello guida LG1. Ogni campione è costituito da livelli di spessore variabile (da pochi millimetri a qualche centimetro) che presentano considerevoli variazioni cromatiche (dal bianco al grigio, al nero, al giallo più o meno intenso) e struttura fibroso-raggiata.

Calciti romboedriche e scalenoedriche

Individui cristallini ad habitus romboedrico (CR) e scalenoedrico (CS) ritrovati in associazione con le fasi della mineralizzazione.

Ad eccezione degli individui cristallini di calcite, tutti i campioni sono stati analizzati per diffrazione RX (apparecchiatura Philips, radiazione $\text{CuK}\alpha$ filtrata da Ni, velocità di scansione $2^\circ 2\theta/\text{min.}$) per l'identificazione qualitativa delle fasi presenti.

Le determinazioni degli elementi minori sono state effettuate in spettrofotometria AA (apparecchiatura Perkin Elmer 403) da soluzioni ottenute per reazione dei campioni con HNO_3 2N. Un eccesso di La è stato aggiunto alle soluzioni dei campioni e degli standard, in accordo con le indicazioni riportate nel manuale di ANONIMO (1973), per la lettura di Mg e Sr; per i metalli pesanti in tracce sono stati seguiti anche i suggerimenti di GOVETT e WHITEHEAD (1973) allo scopo di minimizzare l'interferenza di Ca. L'accuratezza media delle determinazioni, ottenuta dal confronto con i valori certificati delle rocce standard GFS 401 e GFS 402, risulta di: 1,6 % per Mg, 8,4 % per Sr, 5,8 % per Mn, 8,3 % per Fe e 6 % per Ni, Co, Cu e Zn.

La preparazione per le analisi isotopiche è stata eseguita secondo ben note procedure che prevedono la reazione dei campioni con H_3PO_4 al 100 % dopo arrostitimento a 400°C sotto vuoto spinto. Le determinazioni sono state eseguite con uno spettrometro di massa

Varian Mat 250 e i risultati vengono espressi in unità δ sulla base dell'equazione:

$$\delta = \frac{R_{\text{campione}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times 10^3.$$

Lo standard di riferimento è il PDB-1 sia per il rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ che per quello $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. La deviazione standard dell'intera procedura analitica è all'incirca $\pm 0,05\%$ (1σ) sia per il carbonio che per l'ossigeno.

Caratteristiche tessiturali e indagini mineralogiche

I calcari che ospitano la mineralizzazione mostrano una componente granulare costituita prevalentemente da pellet di micrite densa spesso cementati da microspatite. Sono pure riconoscibili numerosi intraclasti algali e coralli che, a volte, si rivelano come centri di nucleazione della ricristallizzazione calcitica. Tessiture originarie ancora riconoscibili e impronte riempite da mosaici di calcite a grana fine contrassegnano stadi d'intensità crescente nella ricristallizzazione della roccia ospite. Così, nei calcari mineralizzati alterati, interessati da ricristallizzazione spinta e porosità elevata, risultano del tutto obliterate forme e impronte di tessiture originarie. All'esame microscopico i cosiddetti « livelli guida » (fig. 1 a) risultano costituiti prevalentemente da una matrice di calcite micritica che ingloba, oltre a discrete quantità di quarzo, rari cristalli di fluorite e/o barite e, in alcuni casi, ossidi di Fe. I pori sono frequentemente riempiti o bordati da calcite microcristallina. Evidenze tessiturali testimoniano che la deposizione della fase calcitica risulta tardiva rispetto a quella delle fasi principali della mineralizzazione (fig. 1 b).

Anche l'entità della silicizzazione aumenta con il grado di alterazione della roccia. In sezione sottile i campioni rivelano l'esistenza di almeno due generazioni di quarzo che rispettivamente precedono e seguono la precipitazione della fluorite: la prima generazione è costituita da granuli di quarzo euedrale in forme esagonali o biterminate (fig. 1 c); la seconda consiste in aggregati di cristallini equidimensionali, per lo più anedrali, che si ritrovano in venette e come riempimento di cavità (fig. 1 d).

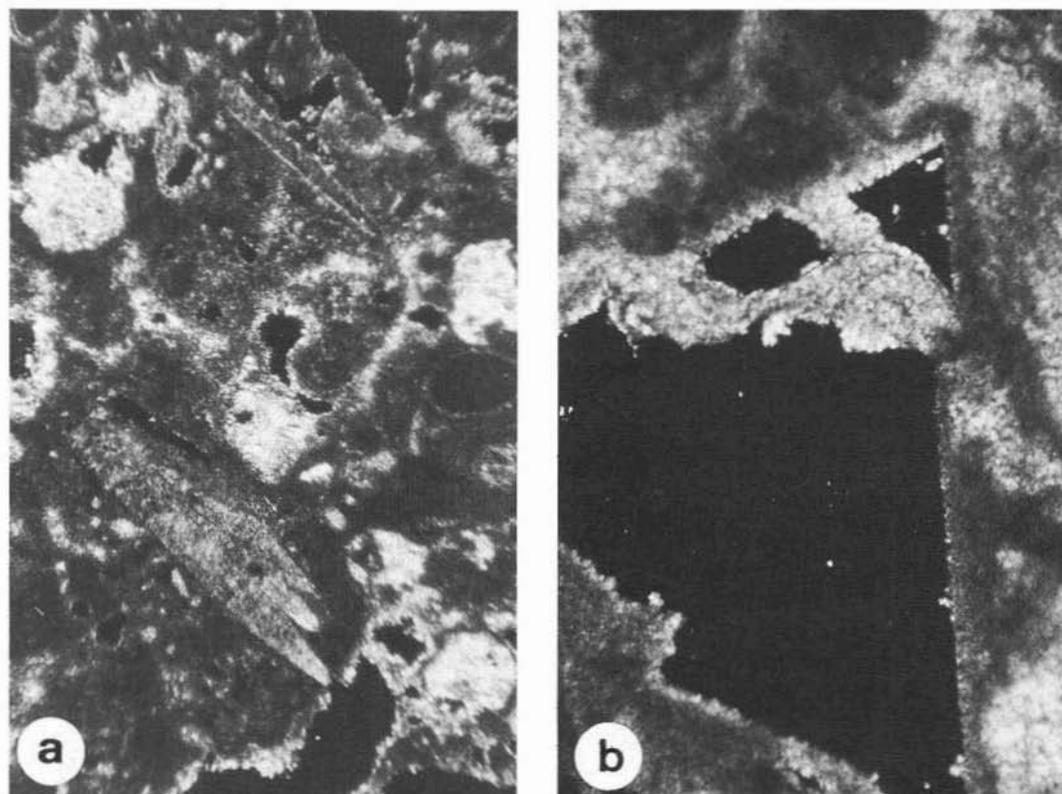
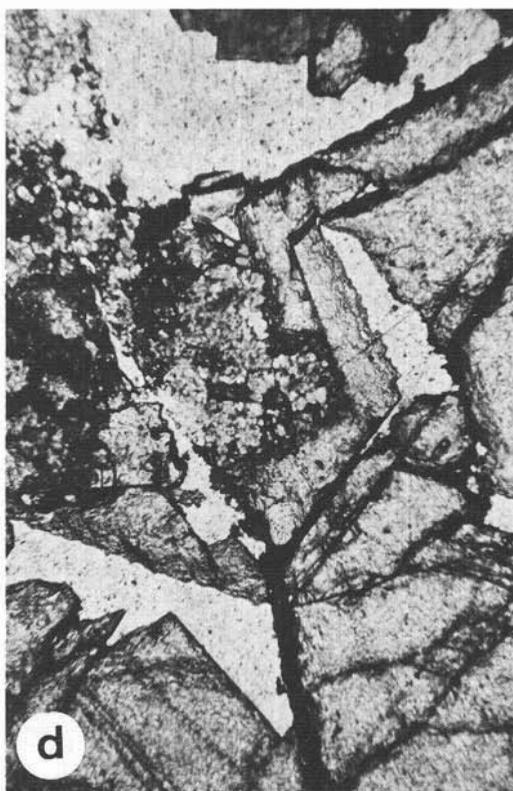
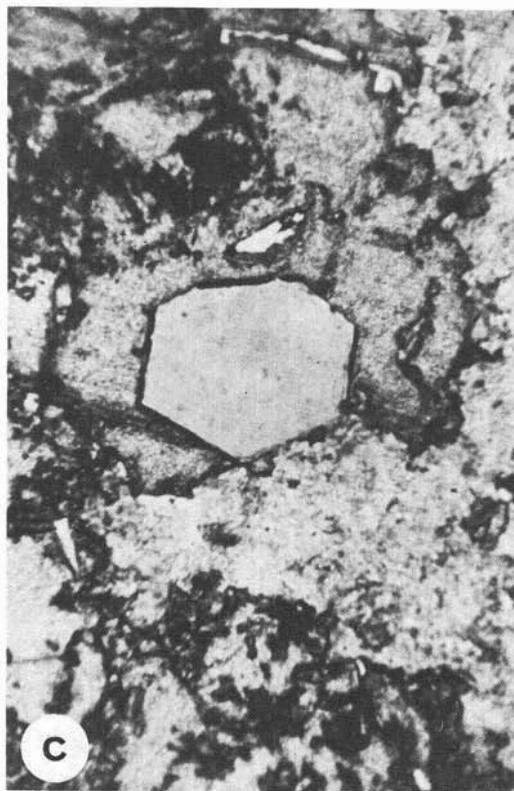


Fig. 1. — (a) Sezione sottile di un livello guida: cristalli di barite in micrite calcitica. Pori riempiti o bordati da calcite microcristallina. Nicol incr.; ingr. lineari 45. (b) Relazione fluorite-calcite. La calcite microcristallina, di genesi tardiva rispetto alla fluorite, riempie microfratture del cristallo di fluorite. Nicol incr.; ingr. lineari 130. (c) Relazione fluorite-quarzo. Cristallo esagonale di quarzo (della prima generazione) all'interno di fluorite. Solo polarizzatore; ingr. lineari 45. (d) Relazione fluorite-quarzo. Cristalli di fluorite parzialmente riassorbiti da quarzo microcristallino equidimensionale della seconda generazione. Solo polarizzatore; ingr. lineari 45.

Indagini in diffrattometria RX condotte su diversi calcari con mineralizzazione associata (BELLANCA et al., 1983) hanno mostrato, nel caso del quarzo, un'inversione nell'intensità degli effetti di diffrazione corrispondenti alle distanze reticolari $d_{100} = 4,26 \text{ \AA}$ e $d_{101} = 3,34 \text{ \AA}$. ESLINGER et al. (1973) correlano questa caratteristica alla presenza di granuli di quarzo secondario o autigeno e riportano valori anomali del rapporto I_{100}/I_{101} anche per un tufo, di età terziaria, alterato da soluzioni idrotermali. Inoltre, determinazioni del grado di cristal-

linità del quarzo in diversi campioni mineralizzati, effettuate secondo la procedura descritta da MURATA e NORMAN (1976), hanno sempre rivelato valori dell'indice di cristallinità molto elevati (I_c variabile da 8,3 a 10). I dati diffrattometrici e le evidenze tessiturali prima mostrate suggeriscono che la maggior parte del quarzo ritrovato nei materiali esaminati rappresenta uno stadio di silicizzazione idrotermale.

In località Poggio Balate, in intima associazione con fluorite, barite e quarzo, è stato rinvenuto un materiale polverulento, biancastro che, ai raggi X, mostra un modello di diffrazione riconducibile, in accordo con BRINDLEY e PORTER (1978), ad una dickite ad elevato grado di ordine strutturale. In letteratura si trovano numerosi riscontri di dickite di genesi idrotermale, anche in associazione con fluorite (BETEKHTIN, 1968). Ambienti caratterizzati da pH relativamente basso, Eh elevato e temperature modeste sembrano favorire la formazione di questo fillosilicato (FERLA, 1982). Il ritrovamento della dickite suggerisce, dunque, che, almeno ini-



zialmente, i fluidi mineralizzanti da cui questa si è depositata insieme a fluorite e barite dovevano essere relativamente acidi. La presenza del carbonato di deposizione tardiva indica, invece, un successivo innalzamento del pH del sistema mineralizzante.

Elementi minori

Nella tabella 1 vengono presentate le concentrazioni degli elementi minori determinati in calcari mineralizzati alterati, in livelli guida e in tre campioni aragonitici prelevati in località Poggio Balate, Rocca Grande e Trabia (vedi tabella 2). Vengono anche riportati valori medi degli stessi elementi determinati in calcari e calcari mineralizzati provenienti dalle stesse località (dati da BELLANCA et al., 1981 e BELLANCA et al., 1983).

Si osserva, in generale, una notevole variabilità nella composizione dei campioni analizzati. In particolare, Mg, Fe e Zn raggiungono, in alcuni calcari mineralizzati alterati e in alcuni livelli guida, concentrazioni notevolmente più elevate rispetto a quelle riscon-

trate in calcari mineralizzati e non mineralizzati. Sr ha un comportamento ambiguo, mostrando tenori simili ora all'uno ora all'altro gruppo di campioni di riferimento. Mn mostra in genere concentrazioni alquanto basse, fatta eccezione per due livelli guida (LG3 e LG6) provenienti da diversa località. Ni, Co e Cu, infine, sono presenti in quantità limitate, ma pur sempre maggiori rispetto a quelle di calcari mineralizzati e non mineralizzati.

Per quanto riguarda i tre campioni di aragonite, la varietà nera si differenzia per un maggior contenuto di Mn e Mg; quest'ultimo appare legato alla presenza di piccole quantità di calcite.

Dal confronto tra le composizioni dei calcari mineralizzati e non mineralizzati si deduce che l'azione dei fluidi mineralizzanti sulla roccia incassante si è concretizzata in una rimozione di Mg e in un apporto di Fe, Sr e, in qualche caso, di Mn (BELLANCA et al., op. cit.). In base ai dati mostrati dalla tabella possiamo aggiungere che nel sistema mineralizzante venivano trasportati, oltre che Fe, Sr e Mn anche Ni, Co, Cu e soprattutto Zn.

TABELLA 1

Concentrazioni di elementi minori (esprese in ppm) in calcari mineralizzati alterati (CMA), livelli guida (LG), campioni aragonitici (A), e valori medi degli stessi elementi in calcari (C) e calcari mineralizzati (CM)

Campione	Mg	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Sr
CMA1	977	28	507	14	12	8	10	62
CMA2	1811	29	1250	9	17	10	821	134
CMA3	2096	73	740	15	10	29	6	97
CMA4	3887	39	633	17	5	8	1111	188
CMA6	1220	123	1873	19	11	6	51	48
CMA7	2036	103	18323	10	11	22	3634	116
CMA8	2196	111	3120	tr	tr	5	64	223
LG1	5898	34	1154	14	8	9	18	136
LG2	1643	99	6885	19	14	26	890	65
LG3	1539	3513	2158	10	12	9	150	48
LG4	4869	10	4198	25	11	8	309	197
LG5	1616	128	1408	5	17	11	948	53
LG6	2502	3643	2078	11	12	10	35	36
LG7	3773	116	3629	14	13	10	233	70
AB	49	22	234	25	18	6	tr	5117
AN	584	1000	344	35	31	9	12	5242
AG	87	32	933	27	18	6	12	4955
C*	1996 ±244	181 ±101	248 ±114	tr -	tr -	9 ±0.5	8 ±5	102 ±20
CM*	1343 ±305	183 ±61	511 ±195	tr -	tr -	10 ±0.8	11 ±8	180 ±52

* Valori medi e deviazioni standard calcolati da dati riportati in BELLANCA et al. (1981) e BELLANCA et al. (1983).

La provenienza degli elementi metallici è da indicare, probabilmente, nei «bedded cherts» e nelle argilliti intercalate, stratigraficamente sottostanti ai calcari mineralizzati. La mancanza di pirite associata a fluorite e barite, a dispetto della disponibilità di Fe, fa supporre una discretamente alta fO_2 del sistema. Gli elementi trasportati dai fluidi mineralizzanti, insieme al magnesio rimosso dalle rocce incassanti, in parte venivano immobilizzati all'atto di formazione della fluorite e della baritina, in parte venivano incorporati nel reticolo dei carbonati formati tardivamente o, insieme a questi, fissati sotto forma di ossidi nei campioni aragonitici, nei calcari mineralizzati alterati e nei livelli guida.

Isotopi

Nella tabella 2 viene riportata, con l'indicazione della località di campionamento, la composizione isotopica di calcari mineralizzati (da fluorite e barite) e di altri materiali carbonatici (calcari mineralizzati alterati, li-

velli guida, campioni aragonitici, calciti romboedriche e scalenoedriche) ritrovati in associazione con le fasi principali della mineralizzazione. Per una migliore valutazione delle variabili composizionali sono stati pure analizzati alcuni campioni di calcari non mineralizzati corrispondenti stratigraficamente alle rocce incassanti.

I calcari non mineralizzati presentano una composizione isotopica dell'ossigeno ($\delta^{18}O$ tra $-0,40\text{‰}$ e $+0,80\text{‰}$) e del carbonio ($\delta^{13}C$ tra $+2,45\text{‰}$ e $+2,71\text{‰}$) caratteristica di una genesi in ambiente francamente marino. La composizione isotopica dei calcari mineralizzati risulta in media lievemente più negativa sia per l'ossigeno ($\delta^{18}O$ tra $-1,36\text{‰}$ e $+0,48\text{‰}$) che per il carbonio ($\delta^{13}C$ tra $+1,91\text{‰}$ e $+2,49\text{‰}$). Per quanto riguarda i calcari mineralizzati alterati si evidenziano più marcati spostamenti verso termini negativi con $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ compresi rispettivamente fra: $-4,85\text{‰}$ e $-6,56\text{‰}$; $-7,71\text{‰}$ e $-12,27\text{‰}$. Nella trascrizione di questi intervalli non abbiamo considerato, volutamente, la composizione isotopica del campione CMA5 ($\delta^{18}O = -3,59\text{‰}$ e $\delta^{13}C = 1,11\text{‰}$), che macroscopicamente presenta caratteristiche litologiche intermedie tra quelle dei calcari mineralizzati e quelle dei calcari mineralizzati alterati.

I dati isotopici dei cosiddetti «livelli guida» appaiono coincidenti, per quanto riguarda il rapporto $^{18}O/^{16}O$ ($\delta^{18}O$ tra $-3,23\text{‰}$ e $-6,58\text{‰}$), con quelli dei calcari mineralizzati alterati precedentemente considerati. Il $\delta^{13}C$ rientra, invece, in un intervallo parzialmente differente, compreso fra $-4,46\text{‰}$ e $-9,83\text{‰}$. Le variazioni composizionali dei campioni aragonitici ricalcano quanto visto per i livelli guida, con la sola variante di uno spostamento degli estremi dell'intervallo $\delta^{13}C$, di circa 2 unità $\delta\text{‰}$, verso i termini positivi.

Gli individui cristallini di calcite romboedrica e scalenoedrica presentano una composizione isotopica del carbonio analoga a quella riscontrata per calcari e calcari mineralizzati ($\delta^{13}C$ compreso fra $+1,55\text{‰}$ e $+3,07\text{‰}$). Si evidenzia, invece, una netta diversità nella composizione isotopica dell'ossigeno con termini più negativi nel caso delle calciti scalenoedriche ($\delta^{18}O$ tra $-6,36\text{‰}$ e $-16,48\text{‰}$) mentre le calciti romboedriche

TABELLA 2
Composizione isotopica dei materiali carbonatici studiati

Campione	Località	Coordinate	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$					
C1	Cozzo Fano	UCB13020	+ 0.34	+ 2.71	LG1	Poggio Balate	UCB68024	- 5.40	- 4.69
C2	"	"	+ 0.39	+ 2.71	LG2	"	UCB71024	- 4.54	- 5.62
C3	"	"	- 0.03	+ 2.69	LG3	Rocca Grande	UBB17998	- 3.23	- 8.23
C4	"	"	- 0.40	+ 2.70	LG4	Poggio Balate	UCB68024	- 5.47	- 9.51
C5	"	"	- 0.10	+ 2.69	LG5	"	"	- 4.34	- 4.46
C6	"	"	0.00	+ 2.66	LG6	Trabia	UCB4066	- 4.76	- 8.47
C7	"	"	+ 0.54	+ 2.62	LG7	"	"	- 4.09	- 4.51
C8	"	"	+ 0.80	+ 2.55	LG8	Cozzo Fano	UCB16023	- 5.40	- 9.73
C9	"	"	+ 0.73	+ 2.45	LG9	"	"	- 4.73	- 9.83
C10	"	"	+ 0.72	+ 2.50	LG10	"	"	- 4.03	- 5.78
C11	"	"	+ 0.67	+ 2.48	LG11	Poggio Balate	UCB63025	- 6.58	- 4.99
C12	"	"	+ 0.40	+ 2.50	AB	"	UCB68024	- 3.79	- 5.62
C13	"	"	+ 0.36	+ 2.54	AN	"	"	- 4.38	- 7.08
C14	"	"	+ 0.28	+ 2.54	AG	"	"	- 4.42	- 5.75
C15	"	"	+ 0.17	+ 2.61	A1	"	"	- 6.53	- 2.65
C16	"	"	+ 0.43	+ 2.60	A2	"	"	- 5.95	- 2.94
C17	"	"	+ 0.58	+ 2.57	A3	"	"	- 4.36	- 6.91
C18	"	"	+ 0.59	+ 2.61	A4	"	"	- 3.71	- 6.69
CM1	"	UCB16023	- 0.65	+ 2.10	A5	"	"	- 4.96	- 7.75
CM2	"	"	- 0.01	+ 2.07	A6	"	"	- 4.41	- 5.34
CM3	"	"	- 0.58	+ 2.09	A7	"	"	- 4.37	- 4.43
CM4	"	"	+ 0.34	+ 2.12	A8	"	"	- 4.44	- 5.75
CM5	"	"	- 0.94	+ 2.23	A9	"	"	- 4.52	- 3.63
CM6	"	"	- 0.14	+ 2.49	A10	"	"	- 4.41	- 5.29
CM7	"	"	- 0.51	+ 2.44	A11	"	"	- 4.32	- 5.89
CM8	"	"	- 0.26	+ 2.46	A12	"	"	- 4.32	- 3.98
CM9	"	"	- 0.59	+ 2.26	CR1	Cozzo Fano	UCB24022	- 4.44	+ 2.34
CM10	"	"	- 1.36	+ 2.03	CR2	Casa Scillato	UCB36041	- 4.71	+ 2.66
CM11	"	"	+ 0.39	+ 2.37	CR3	Poggio Balate	UCB67023	- 2.66	+ 2.33
CM12	"	"	- 0.16	+ 2.32	CR4	"	"	- 5.82	+ 2.44
CM13	"	"	+ 0.48	+ 1.91	CR5	"	"	- 10.14	+ 2.56
CM14	"	"	- 0.46	+ 2.21	CS1	Cozzo Fano	UCB16023	- 16.48	+ 2.27
CM15	"	"	- 0.33	+ 2.21	CS2	Casa Scillato	UCB36041	- 12.55	+ 2.26
CM16	"	"	- 0.34	+ 2.19	CS3	Cozzo Fano	UCB16023	- 16.04	+ 2.15
CM17	"	"	- 0.39	+ 2.33	CS4	"	"	- 6.36	+ 3.03
CM18	"	"	- 0.39	+ 2.33	CS5	"	"	- 7.39	+ 1.63
CM19	"	"	- 0.39	+ 2.33	CS6	"	"	- 12.62	+ 2.50
CM20	"	"	- 0.39	+ 2.33	CS7	"	"	- 13.84	+ 2.23
CM21	"	"	- 0.39	+ 2.33	CS8	"	"	- 7.96	+ 3.07
CM22	"	"	- 0.39	+ 2.33	CS9	"	"	- 10.69	+ 2.81
CM23	"	"	- 0.39	+ 2.33	CS10	"	"	- 13.39	+ 1.98
CM24	"	"	- 0.39	+ 2.33	CS11	"	"	- 16.36	+ 2.31
CM25	"	"	- 0.39	+ 2.33	CS12	"	"	- 15.65	+ 2.30
CM26	"	"	- 0.39	+ 2.33	CS13	"	UCB24022	- 5.77	- 1.96
CM27	"	"	- 0.39	+ 2.33	CS14	"	"	- 4.36	- 7.40
CM28	"	"	- 0.39	+ 2.33	CS15	"	"	- 6.72	+ 1.55
CM29	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM30	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM31	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM32	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM33	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM34	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM35	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM36	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM37	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM38	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM39	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM40	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM41	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM42	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM43	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM44	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM45	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM46	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM47	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM48	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM49	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM50	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM51	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM52	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM53	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM54	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM55	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM56	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM57	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM58	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM59	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM60	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM61	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM62	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM63	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM64	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM65	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM66	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM67	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM68	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM69	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM70	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM71	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM72	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM73	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM74	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM75	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM76	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM77	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM78	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM79	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM80	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM81	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM82	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM83	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM84	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM85	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM86	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM87	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM88	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM89	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM90	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM91	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM92	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM93	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM94	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM95	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM96	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM97	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM98	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM99	"	"	- 0.39	+ 2.33					
CM100	"	"	- 0.39	+ 2.33					

presentano valori ($\delta^{18}\text{O}$ tra $-2,66\text{‰}$ e $-5,82\text{‰}$) che, generalmente, rientrano in un intervallo composizionale compreso tra quello dei calcari mineralizzati e quello delle calciti scalenoedriche. Costituiscono eccezioni i campioni CS 13 ($\delta^{18}\text{O} = -5,77\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C} = -1,96\text{‰}$) e CS 14 ($\delta^{18}\text{O} = -4,36\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C} = -7,40\text{‰}$) probabilmente per il fatto di essere costituiti da individui di piccole dimensioni con incrostazioni sulle superfici delle facce la cui rimozione meccanica presenta notevole difficoltà.

La figura 2 riassume graficamente le variazioni composizionali degli isotopi dell'ossigeno e del carbonio nei diversi materiali carbonatici analizzati.

La tabella 3 offre l'opportunità di confrontare i valori medi dei dati isotopici di calcari e calcari mineralizzati di località Cozzo Fano (studiati nel presente lavoro) con quelli di campioni corrispondenti, provenienti dalle

località di Poggio Balate e Rocca Grande, calcolati da dati in corso di pubblicazione o già pubblicati dagli stessi Autori.

La distribuzione dei punti nel diagramma binario $\delta^{18}\text{O} - \delta^{13}\text{C}$ (figura 3) consente la definizione di due linee di tendenza ben separate e fra loro perpendicolari. La prima di queste presenta andamento parallelo all'asse delle ascisse e contrappone una compressione del $\delta^{13}\text{C}$ (valori da $+1,55\text{‰}$ a $+3,07\text{‰}$) ad una considerevole variabilità del $\delta^{18}\text{O}$ (valori da $-16,48\text{‰}$ a $+0,80\text{‰}$); la seconda si manifesta, invece, con andamento parallelo all'asse delle ordinate ed in essa prevalgono le variazioni del $\delta^{13}\text{C}$ (valori da $-12,27\text{‰}$ a $-2,65\text{‰}$) rispetto a quelle del $\delta^{18}\text{O}$ che varia più limitatamente (intervallo fra $-6,58\text{‰}$ e $-3,23\text{‰}$). La posizione dei punti nell'ambito delle due tendenze già evidenziate divide calcari e calcari mineralizzati (riportati, per la sovrapposi-

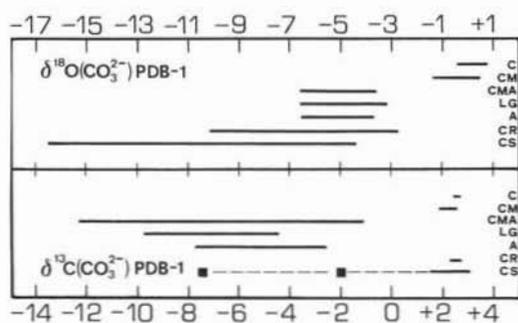


Fig. 2. — Schema riassuntivo delle variazioni composizionali degli isotopi dell'ossigeno e del carbonio nei diversi materiali carbonatici analizzati. C = calcari, CM = calcari mineralizzati, CMA = calcari mineralizzati alterati, LG = livelli guida, A = aragoniti, CR = calciti romboedriche, CS = calciti scalenoedriche.

zione dei valori, con singoli punti corrispondenti alle medie di ciascuna popolazione), calciti romboedriche e scalenoedriche da calcari mineralizzati alterati, livelli guida e campioni aragonitici.

L'osservazione dei dati isotopici per raggruppamenti di campioni mette in luce che i calcari non mineralizzati ricadono in un intervallo composizionale simile a quello di calcari marini non soggetti ad estesi fenomeni diagenetici. Questi valori dovrebbero rappresentare le composizioni isotopiche che possedevano le rocce incassanti prima del contatto con i fluidi. I dati composizionali dei calcari mineralizzati mostrano invece che la loro componente carbonatica risente, anche se solo in modo marginale, dell'azione dei fluidi mineralizzanti. La debole intensità di tali effetti può essere spiegata ammettendo una temperatura dei fluidi non elevata o ipotizzando tempi di contatto acqua/roccia relativamente brevi; effetti di scarsa entità possono essere anche attribuiti ad un modesto valore del rapporto acqua/roccia che non consentiva vistosi cambiamenti, tipici in presenza di grandi masse d'acqua (SVERJENSKY, 1981). La stessa interpretazione è suggerita dai dati (vedi tabella 3) che corrispondono a campioni provenienti da altre località della Sicilia nord-occidentale. Pur tenendo in considerazione i limiti che le modeste variazioni composizionali tra calcari e calcari mineralizzati impongono al ragionamento, è interessante osservare che i calcari brecciati del Giurese (Poggio Balate) presentano mo-

dificazioni maggiori rispetto ai più compatti calcari del Cretaceo (Cozzo Famo); posizioni intermedie sono occupate, invece, dai punti che corrispondono alla località di Rocca Grande dalla quale provengono campioni di entrambi i tipi litologici. Seguendo in senso est → ovest la prima linea di tendenza considerata si passa, nell'ordine, dall'intervallo composizionale dei calcari che ospitano la mineralizzazione a quello delle calciti romboedriche e delle calciti scalenoedriche. Dai dati delle fasi calcitiche cristalline non si evidenziano variazioni sensibili del $\delta^{13}\text{C}$ che, peraltro, riflette quello della roccia ospite. Ciò induce a pensare che la loro cristallizzazione procedeva con l'utilizzo di specie carbonatiche (HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2) derivanti dalla dissoluzione delle stesse rocce calcaree. Le sensibili variazioni che riguardano il $\delta^{18}\text{O}$ degli individui romboedrici e scalenoedrici debbono essere messe in relazione, invece, alla temperatura dei fluidi da cui queste fasi venivano precipitate, in condizioni di equilibrio isotopico, con temperature di cristallizzazione più elevate per quelle scalenoedriche caratterizzate da $\delta^{18}\text{O}$ più negativi.

Sulla base dei dati isotopici rientrano nella seconda linea di tendenza (con andamento parallelo all'asse delle ordinate) calcari mineralizzati alterati, livelli guida e campioni aragonitici. Questi materiali carbonatici mostrano limitate variazioni del $\delta^{18}\text{O}$, all'incirca corrispondenti a quelle delle calciti romboedriche, rispetto al $\delta^{13}\text{C}$ che oscilla in un ampio intervallo di valori negativi compreso fra $-12,27\%$ e $-2,65\%$. La variabilità del $\delta^{13}\text{C}$ nei materiali considerati può essere

TABELLA 3

Valori medi e deviazioni standard della composizione isotopica di calcari (\bar{C}) e calcari mineralizzati (\bar{CM}) provenienti da diverse località dell'area studiata

Campione	Località	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$	1σ	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	1σ
\bar{C}	Cozzo Famo	+0.36	0.33	+2.60	0.08
\bar{CM}	"	-0.32	0.47	+2.22	0.16
\bar{C}	Poggio Balate	+0.80	0.29	+1.79	0.21
\bar{CM}	"	-1.34	2.06	+1.51	0.48
\bar{C}	Rocca Grande	+0.94	0.23	+2.12	0.13
\bar{CM}	"	-0.98	0.91	+2.15	0.21

I valori relativi ai campioni di Poggio Balate e Rocca Grande sono stati calcolati da dati riportati in BELLANCA et al. (1983).

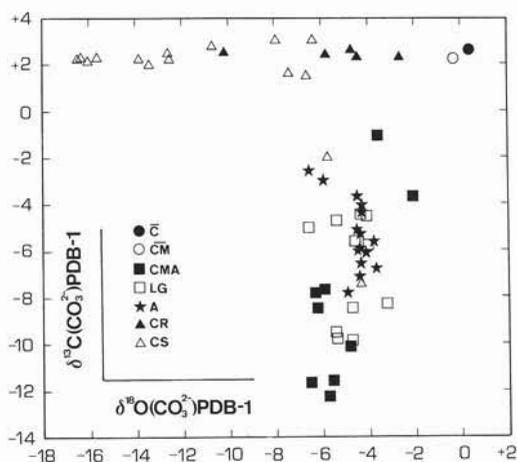


Fig. 3. — Composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio dei materiali carbonatici studiati. \bar{C} = calcari (valore medio), \bar{CM} = calcari mineralizzati (valore medio), CMA = calcari mineralizzati alterati, LG = livelli guida, A = aragoniti, CR = calciti romboedriche, CS = calciti scalenoedriche.

spiegata ipotizzando differenti origini del carbonio presente nel sistema. Così, pur non escludendo la possibilità di miscelamenti con CO_2 di origine profonda ($\delta^{13}C$ tra -7% e -5% ; DEINES e GOLD, 1973; PINEAU et al., 1976; HOEFS, 1978), i valori più negativi del $\delta^{13}C$ suggeriscono la presenza nei fluidi mineralizzanti di CO_2 biogenica ($\delta^{13}C$ intorno a -25% ; ECKELMANN et al., 1962; FUEX e BAKER, 1973; HOEFS, 1973). In effetti, analisi condotte sulle inclusioni fluide di campioni di fluorite provenienti da località Poggio Balate (BELLANCA et al., 1981) hanno rivelato la presenza di CO_2 e CH_4 .

I valori intermedi del $\delta^{13}C$ possono essere, invece, attribuiti alla presenza di varie specie carbonatiche derivanti dalla dissoluzione di rocce calcaree e alla variabilità dei parametri (pH, T, fO_2) che, come risulta dalla letteratura (OHMOTO, 1972), controllano il $\delta^{13}C_{(SC)}$ dei fluidi. È da notare che nel grafico la separazione degli intervalli composizionali di calcari mineralizzati alterati, livelli guida e aragoniti non è così evidente come nel caso di calcari, calcari mineralizzati, calciti romboedriche e scalenoedriche. Soltanto ricorrendo ai valori medi si evidenzia una discreta somiglianza del $\delta^{13}C$ di aragoniti ($A = -5,3\%$) e livelli guida ($LG = -6,4\%$) e una sua maggiore negativizzazione per i calcari mineralizzati alterati

($CMA = -9,9\%$, escludendo il campione $CMA5$). La composizione isotopica di questi campioni conferma, in accordo con le osservazioni tessiturali, che la loro deposizione avviene nello stadio finale della mineralizzazione, caratterizzato da temperature dei fluidi non molto distanti da quelle di deposizione della calcite romboedrica (vedi $\delta^{18}O$) e da una progressiva diminuzione di ^{13}C sottratto al sistema dalla cristallizzazione delle precedenti fasi calcitiche. In definitiva, i valori $\delta^{13}C$ di questi materiali riflettono maggiormente quello che doveva essere il rapporto $^{13}C/^{12}C$ dei fluidi originari prima che la loro azione solubilizzatrice sulle rocce calcaree ne provocasse la modificazione in senso positivo.

Conclusioni

Le caratteristiche tessiturali dei materiali carbonatici studiati mostrano variazioni nel grado di ricristallizzazione della calcite che appaiono legate alla diversa entità dell'azione mineralizzante. È stata accertata l'esistenza di almeno due generazioni di quarzo che, rispettivamente, precedono e seguono la deposizione della fluorite. La maggior parte del quarzo presente viene considerata, anche sulla base di dati mineralogici, uno stadio di silicizzazione idrotermale. Le evidenze tessiturali indicano, in accordo con le osservazioni di campagna, che la calcite dei materiali carbonatici definiti « calcari mineralizzati alterati » e « livelli guida » è di deposizione tardiva rispetto a fluorite, barite e quarzo.

La determinazione di alcuni elementi minori nei suddetti materiali e in tre campioni aragonitici ha messo in luce, assumendo come termini di riferimento calcari e calcari mineralizzati prelevati nelle stesse località, arricchimenti sensibili di Mg, Fe, Zn e apporti più limitati di Mn, Ni, Co e Cu. La provenienza degli elementi metallici trasportati dai fluidi mineralizzanti è, probabilmente, da indicare nei « bedded cherts » e nelle argilliti stratigraficamente sottostanti i calcari mineralizzati; il magnesio viene rimosso, in gran parte, dalla roccia che ospita la mineralizzazione.

In intima associazione con fluorite e barite è stata riconosciuta una dickite ben ordinata. Il ritrovamento di questo fillosilicato suggerisce che, almeno nella fase iniziale

dell'evento mineralizzante, i fluidi erano caratterizzati da pH relativamente basso ed Eh elevato. D'altra parte, se si ammette un sistema mineralizzante con tali caratteristiche, viene giustificata l'assenza di pirite nonostante l'accertata disponibilità di Fe e di S.

Le composizioni isotopiche dei materiali studiati consentono, sulla base delle relazioni $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$, la definizione di due linee di tendenza ben distinte che individuano comportamenti incrociati tra calcari mineralizzati alterati, livelli guida e campioni aragonitici da una parte e calcari, calcari mineralizzati, calciti romboedriche e calciti scalenoedriche dall'altra. Il primo raggruppamento di campioni rientra, infatti, in un campo caratterizzato da limitate variazioni del $\delta^{18}\text{O}$ contrapposte ad ampie oscillazioni dei valori $\delta^{13}\text{C}$; nel secondo raggruppamento, viceversa, si registrano moderate variazioni del $\delta^{13}\text{C}$ e un largo intervallo composizionale di valori $\delta^{18}\text{O}$. I calcari mineralizzati presentano composizioni isotopiche caratteristiche di una genesi in ambiente francamente marino. Leggere negativizzazioni dei valori $\delta^{18}\text{O}$ possono essere state determinate dall'azione di volumi d'acqua non considerevoli o da tempi di contatto acqua/roccia relativamente brevi o, ancora, da temperature dei fluidi non elevate. Negativizzazioni del $\delta^{18}\text{O}$ più accen-

tuate vengono riscontrate negli individui calcitici cristallini per i quali la deposizione nella forma romboedrica o scalenoedrica appare correlata al parametro temperatura. I valori $\delta^{13}\text{C}$ di queste fasi calcitiche, del tutto simili a quelli della roccia ospite, indicano una cristallizzazione a spese di specie carbonatiche derivanti dalla dissoluzione delle stesse rocce calcaree. Calcari mineralizzati alterati, livelli guida e campioni aragonitici rivelano composizioni isotopiche del carbonio contrassegnate da marcate negativizzazioni che possono essere spiegate ipotizzando differenti origini del carbonio presente nel sistema. I dati isotopici di questi materiali indicano che la loro deposizione avviene nello stadio finale della mineralizzazione e riflettono, più da vicino, quello che doveva essere il rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dei fluidi originari prima che la loro azione solubilizzatrice sulle rocce calcaree ne provocasse la modificazione in senso positivo.

Ringraziamenti. — Desideriamo ringraziare il Prof. A. LONGINELLI per le utili discussioni e i suggerimenti forniti nel corso della ricerca. Ringraziamo anche il Prof. M. CARAPEZZA per aver letto, criticamente, il nostro manoscritto.

Lavoro eseguito con un contributo finanziario dell'Ente Minerario Siciliano e con il supporto di Fondi Ministeriali.

BIBLIOGRAFIA

- ANONIMO (1973) - *Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry*. Perkin Elmer Corp., Norwalk Conn.
- BELLANCA A., DI SALVO P., MÖLLER P., NERI R., SCHLEY F. (1981) - *Rare-earth and minor element distribution and petrographic features of fluorites and associated Mesozoic limestones of northwestern Sicily*. Chem. Geol., 32, 255-269.
- BELLANCA A., CENSI P., DI SALVO P., NERI R. (1983) - *Textural, chemical and isotopic variations induced by hydrothermal fluids on Mesozoic limestones in northwestern Sicily*. Miner. Deposita (in stampa).
- BETEKHTIN A. (1968) - *Manuel de minéralogie descriptive*. Editions Mir, Moscou, 736 pp..
- BRINDLEY G.W., PORTER A.R.D. (1978) - *Occurrence of dickite in Jamaica-ordered and disordered varieties*. Am. Miner., 63, 554-562.
- BROQUET P. (1971) - *Etude géologique de la région des Madonies (Sicile)*. Thesis, Université de Lille, Ires, Palermo, 333 pp..
- CALDERONE S., DONGARRÀ G., LEONE M., LONGINELLI A. (1980) - *Significato delle « clay-iron-stones » nella successione Imerese (Sicilia)*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 36, 207-233.
- CATALANO R., MONTANARI L. (1979) - *Geologia dei monti di Trabia-Termini Imerese e dei monti Termini orientali (Fogli « Bagheria » e « Termini Imerese », Sicilia centro-settentrionale)*. Rend. Ac. Sc. Fis. Nat. Napoli, 46, 1-27.
- DEINES P., GOLD D.P. (1973) - *The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon*. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 1709-1733.
- ECKELMANN W.R., BROECKER W.S., WHITLOCK D.W., ALLSOP J.R. (1962) - *Implications of carbon isotopic composition of total organic carbon of some recent sediments and ancient oils*. Am. Ass. Petrol. Geol. Bull., 46, 699-704.
- ESLINGER E.V., MAYER L.M., DURST T.L., HOWER J., SAVIN S.M. (1973) - *An X-ray tech-*

- nique for distinguishing between detrital and secondary quartz in the fine-grained fraction of sedimentary rocks. *Jour. Sed. Petrol.*, 43, 540-543.
- FERLA P. (1982) - *Significato genetico della dickite presente in diverse formazioni argillose della Sicilia e dell'Appennino meridionale*. *Boll. Soc. Geol., It.*, 101, 233-246.
- FUEX A.N., BAKER D.R. (1973) - *Stable carbon isotopes in selected granitic mafic and ultramafic rocks*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 2509-2521.
- GOVETT G.J.S., WHITEHEAD R.E. (1973) - *Errors in atomic absorption spectrophotometric determination of Pb, Zn, Ni and Co in geologic materials*. *Jour. Geochem. Explor.*, 2, 121-131.
- HOEFS J. (1973) - *Ein Beitrag zur Isotopengeochemie des Kohlenstoffs in magmatischen Gesteinen*. *Contrib. Min. Petr.*, 41, 277-300.
- HOEFS J. (1978) - *Some peculiarities in the carbon isotope composition of «juvenile» carbon*. In: *Stable isotopes in the earth sciences*. *DSIR Bull.*, 220, 181-184.
- MONTANARI L. (1966) - *Geologia dei monti di Trabia (Sicilia)*. *Riv. Min. Sic.*, 97-99, 35-81.
- MURATA K.J., NORMAN M.B. (1976) - *An index of crystallinity for quartz*. *Amer. Jour. Science*, 276, 1120-1130.
- OHMOTO H. (1972) - *Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits*. *Econ. Geol.*, 67, 551-578.
- PINEAU F., JAVOY M., BOTTINGA Y. (1976) - *$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of rocks and inclusions in popping rocks of the Mid-Atlantic ridge and their bearing on the problem of isotopic composition of deep-seated carbon*. *Earth Plan. Sc. Lett.*, 29, 413-421.
- SCANDONE P., RADOICIC R., GIUNTA G., LIGUORI V. (1972) - *Sul significato delle Dolomie Fanusi e dei calcari ad ellipsactinie nella Sicilia settentrionale*. *Riv. Min. Sic.*, 133-135, 51-61.
- SCHMIDT DI FRIEDBERG P., BARBIERI F., GIANNINI G. (1959) - *La geologia del gruppo montuoso delle Madonie (Sicilia centro-settentrionale)*. *Boll. Serv. Geol. It.*, 81, 73-140.
- SVERJENSKY D.A. (1981) - *Isotopic alteration of carbonate host rocks as a function of water to rock ratio - An example from the Upper Mississippi Valley Zinc-Lead District*. *Econ. Geol.*, 76, 154-172.