

## EVIDENZE GEOCHIMICHE E MINERALOGICHE DI EPISODI EVAPORITICI NELLA SEQUENZA DIATOMITICA (MESSINIANO « PRE-EVAPORITICO ») DI SUTERA (SICILIA CENTRALE)

ADRIANA BELLANCA, SALVATORE CALDERONE, RODOLFO NERI

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

**RIASSUNTO.** — Vengono riportati i risultati di indagini isotopiche, mineralogiche e tessiturali, condotte su una sequenza diatomitico-carbonatica del Messiniano inferiore affiorante nella Sicilia centrale, che evidenziano un'ampia variabilità dell'ambiente di deposizione.

Gli strati diatomitici della parte inferiore della sezione, con componente carbonatica prevalentemente calcitica, mostrano testimonianze di deposizione in condizioni variabili da francamente marine a moderatamente ristrette. Gli strati marnosi intercalati alle diatomiti mostrano, d'altra parte, evidenze di deposizione in condizioni evaporitiche. Le marne aragonitiche della parte superiore della sezione sono riferibili ad un ambiente marino relativamente normale. La dolomite è dominante negli strati (diatomitici, carbonatici e marnosi) che presentano indizi di deposizione in acque marine fortemente evaporate. Qui essa presenta valori di  $\delta^{18}\text{O}$  molto positivi (fino a +8,89‰) ed è interpretata come un precipitato primario o, al più, come un prodotto di diagenesi molto precoce; la calcite coesistente mostra valori estremamente negativi (fino a -38,40‰) del  $\delta^{13}\text{C}$  che indicano una sua origine per riduzione batterica di solfati. Tale meccanismo di formazione della calcite è confermato da impronte riconducibili ad originari cristalli di gesso e dalla presenza di abbondante pirite.

**ABSTRACT.** — Textural features, mineralogy and stable isotope compositions of diatomaceous, marly and carbonate deposits from the Lower Messinian sequence of Sutera (Caltanissetta) point out a wide range of genetic conditions.

The lower diatomaceous levels, whose carbonate component is mainly constituted by calcite, indicate normal marine to moderately restricted basins. The interbedded marly levels, on the other hand, bear evidences of evaporitic conditions. The aragonitic marls (upper part of the stratigraphic sequence) are ascribed to a relatively normal marine environment. Dolomite is dominant in those levels which show clear evidences of a deposition in extremely evaporated waters. This dolomite presents highly positive values of  $\delta^{18}\text{O}$  (up to 8,89‰) and is interpreted as a primary precipitate or, at most, as a very early diagenetic product; the coexisting calcite shows extremely negative values (up to -38,40‰) of  $\delta^{13}\text{C}$  which

indicate an origin by bacterial sulphate reduction. Such a calcitization mechanism is confirmed by the presence of ghosts of original gypsum crystals and by abundant pyrite.

### Introduzione

La crisi di salinità che caratterizza i depositi evaporitici del Messiniano, secondo DROOGER (1973), può essersi manifestata attraverso graduali variazioni delle condizioni marine.

In uno studio petrografico sulla serie solfifera siciliana OGNIBEN (1957) attribuisce l'abbondanza di carbonati nelle diatomiti a fenomeni di concentrazione per evaporazione già in atto durante la deposizione del Tripoli.

MCKENZIE et al. (1979-1980) e BELLANCA et al. (1982), attraverso ricerche condotte su sedimenti diatomitici siciliani, prospettano la possibilità di fenomeni evaporitici già iniziati durante la sedimentazione del Tripoli, prima della deposizione della sequenza evaporitica principale.

STURANI e SAMPÒ (1973) suggeriscono l'ipotesi che la deposizione delle diatomiti nell'area del Mediterraneo avviene durante una fase di progressivo isolamento di bacini minori caratterizzati da condizioni euxiniche non necessariamente connesse con salinità anormali.

La finalità del presente lavoro è quella di allargare il campo delle conoscenze sulla storia deposizionale e diagenetica di formazioni del Messiniano inferiore attraverso la presentazione e discussione di dati isotopici, mineralogici e tessiturali ottenuti da una sequenza pre-evaporitica affiorante nella Sicilia centrale.

## Materiali e metodi

La sezione oggetto di studio è stata campionata lungo il fronte di una cava (UB877546) situata presso l'abitato di Sutura (fig. 1).

Il suo limite inferiore non è reperibile in affioramento per l'abbondante copertura detritica che nasconde il contatto con le sottostanti argille del Tortoniano. La porzione inferiore della sezione è caratterizzata, per uno spessore di circa 17 metri, dall'alternanza diatomiti-marne calcaree tipica della Formazione del Tripoli. Lo spessore degli strati diatomitici varia da 1,5 fino a 5 m, mentre gli strati marnosi intercalati hanno uno spessore pressochè costante di circa 0,5 m. Le diatomiti, che in basso appaiono leggere e friabili, diventano verso l'alto sempre più pesanti e compatte per l'aumentare della componente carbonatica. La parte superiore della successione, per uno spessore di circa 13 m, è costituita da un'alternanza irregolare di strati carbonatici (spessore 30-70 cm), strati marnosi (spessore 0,4-2 m) e strati argillosi privi di carbonato (spessore 10-50 cm).

Il colore grigio, caratteristica ricorrente degli strati marnosi, denota la presenza di sostanze bituminose; nella parte intermedia della sezione, peraltro, anche le diatomiti mostrano zonature in bande candide e grigie.

La mineralogia dei campioni è stata determinata con una apparecchiatura Philips utilizzando la radiazione  $\text{CuK}\alpha$  filtrata da Ni. Le percentuali di aragonite, calcite e dolomite della frazione carbonatica sono state ottenute mediante tecniche diffrattometriche standard (TUREKIAN e ARMSTRONG, 1960; ROYSE et al., 1971). I contenuti di  $\text{MgCO}_3$  delle calciti e di  $\text{CaCO}_3$  nelle dolomiti sono stati stimati secondo procedure descritte da GRIFFIN (1971).

I metodi di colorazione selettiva, impiegati per lo studio delle relazioni tessiturali tra i minerali carbonatici, sono quelli suggeriti da FRIEDMAN (1959).

I campioni da misurare per le determinazioni isotopiche sono stati attaccati, dopo arrostitimento sotto vuoto spinto a  $400^\circ\text{C}$ , con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 100 % per tempi variabili (12 h per il  $\text{CaCO}_3$  e 72 h per la dolomite) a seconda del minerale presente. In caso di coesistenza dei carbonati venivano utilizzate le procedure suggerite da EPSTEIN et al.

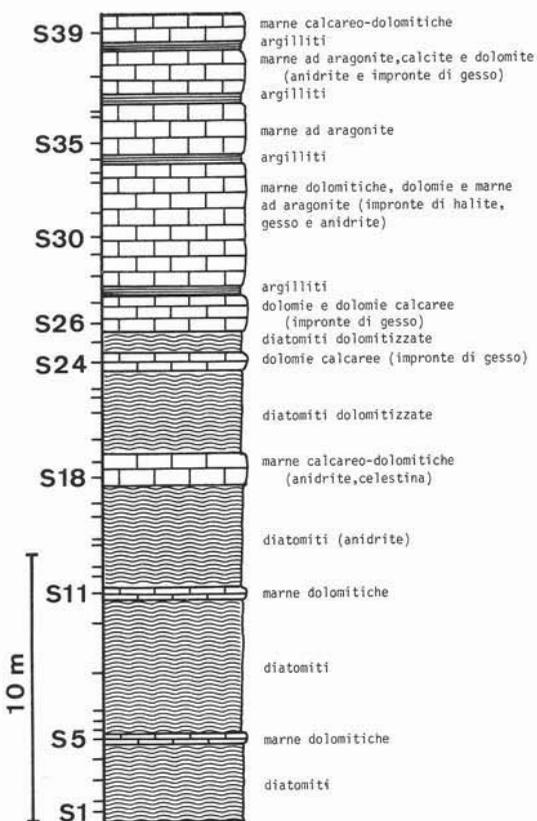


Fig. 1. — Colonna stratigrafica schematica e collocazione dei campioni studiati. I campioni S11, S19, S23, S24, S26, S29, S32 e S33 sono stati suddivisi in due o più sottocampioni (indicati nel testo con *a*, *b*, etc.) sulla base di variazioni tessiturali.

(1964) e da BECKER e CLAYTON (1972). La  $\text{CO}_2$  raccolta dopo l'inizio della reazione, ad intervalli di tempo di 20 minuti per il carbonato di calcio e di 72 ore per la dolomite, veniva analizzata con uno spettrometro di massa Varian Mat 250. I valori analitici sono espressi in unità  $\delta\text{‰}$  e riportati contro lo standard PDB-1. La deviazione standard dell'intera procedura analitica è minore o uguale a  $\pm 0,1\text{‰}$  ( $1\sigma$ ) sia per l'ossigeno che per il carbonio.

## Caratteristiche tessiturali e mineralogiche

### Strati diatomitici

Le diatomiti affioranti nella parte inferiore della sezione (intervallo: S1-S17) mostrano al microscopio la tipica struttura mm-ritmica

data da un'alternanza di lamine più chiare e più scure composte principalmente da frustoli di diatomee opaline, minerali argillosi e carbonato micritico. La componente biogranulare è costituita, oltre che da diatomee, radiolari e frammenti di spicole di spugna, da foraminiferi la cui distribuzione appare piuttosto irregolare; spesso, veri e propri adunamenti di microfossili a guscio calcitico segnano il passaggio verso lamine completamente prive di foraminiferi (fig. 2 a). La componente carbonatica, di tessitura micritica, ha composizione calcitico-dolomitica. In questi campioni la calcite ha un contenuto molto basso di Mg (max. 0,5 mol%  $MgCO_3$ ); la dolomite coesistente è una dolomite « calcica » (54-55 mol%  $CaCO_3$ ). Sono frequenti, inoltre, plaghe irregolari di apatite a struttura fibrosa e anidrite, in forme lamellari, come riempimento di microfossili (fig. 2 b).

Nella parte più alta della sequenza diatomitica (dal campione 20 al 25) il feltro di diatomee appare ricoperto più o meno estesamente da dolomite micritica. Il carbonato impregna il sedimento diatomitico preservandone la struttura originaria; frustoli di diatomee, radiolari e frammenti di spicole appaiono ben conservati. In questo gruppo di diatomiti sono assenti i foraminiferi. La dolomite è ancora discretamente « calcica » (53 mol%  $CaCO_3$ ).

#### *Strati marnosi*

Al microscopio questi campioni presentano una scarsa componente argillosa in una matrice micritica, di composizione prevalentemente dolomitica, contenente sparsi cristalli di quarzo e, talvolta, feldspati detritici. Quarzo e feldspati si arricchiscono notevolmente in un intervallo compreso tra un sottile strato di argilla priva di carbonato e uno strato dolomitico (campione 29); il passaggio a quest'ultimo livello è contrassegnato dall'alternanza di lamine a differente apporto detritico (S29a).

Nella parte superiore della sezione sono intercalati strati marnosi la cui componente carbonatica è prevalentemente aragonitica; l'aragonite si presenta in microcristalli aghiformi, isorientati lungo i piani di stratificazione (fig. 2 c).

La dolomite degli strati marnosi intercalati alle diatomiti è abbastanza ricca in Ca

(52-55 mol%  $CaCO_3$ ); gli strati marnosi superiori contengono, invece, una dolomite più vicina al rapporto stechiometrico (51-52 mol%  $CaCO_3$ ). La calcite associata ad aragonite e/o dolomite è debolmente magnesiacca (1,5 mol%  $MgCO_3$ ).

In tutti questi strati è frequente il rinvenimento di pirite in piccoli cristalli cubici o in microaggregati più o meno alterati in ossidi di Fe. Si ritrovano, inoltre, cristalli di celestina accresciuti all'interno di microfossili (S18, fig. 2 d) e anidrite lamellare in plaghe irregolari (S32, fig. 2 e). Talora è presente gesso in piccoli cristalli.

#### *Strati carbonatici*

Questi strati presentano una composizione dolomitica (S29) o prevalentemente dolomitica (S24 e S26) con quantità variabili di calcite associata; le proporzioni di calcite e dolomite si equivalgono soltanto nel campione S33. L'aspetto macroscopico, la presenza di numerosi *pellet* e frequenti vacuoli di forma cubica riconducibili a preesistenti cristalli di NaCl (fig. 2 f) accomunano alcuni di questi livelli carbonatici al « Calcare di base » sottostante i gessi della Formazione Gessoso-solfifera.

La dolomite è sempre micritica e presenta composizione stechiometrica (50-51 mol%  $CaCO_3$ ); la calcite, debolmente magnesiacca (1-3 mol% di  $MgCO_3$ ), si ritrova, in grossi adunamenti, con tessitura spatitica o sotto forma microspatitica a costituire il cemento della dolomite, soprattutto nelle zone dove la roccia è più porosa. Le relazioni tessiturali indicano per la calcite una deposizione successiva a quella della dolomite (fig. 2 g).

In tutti i campioni si osservano impronte di cristalli tabulari o prismatici, isolati o in aggregati, a volte geminati (fig. 2 h e 2 i). Queste forme, ora riempite da calcite, sono riconducibili ad originari cristalli di gesso. Talora è presente l'anidrite (S26), con la stessa tessitura lamellare riscontrata nelle diatomiti, come riempimento di vacuoli della micrite dolomitica.

#### **Isotopi**

I risultati delle analisi isotopiche condotte sui carbonati della sezione di Sutera sono riportati nella tabella 1 insieme alla mineralogia della frazione carbonatica. I dati isotopi-

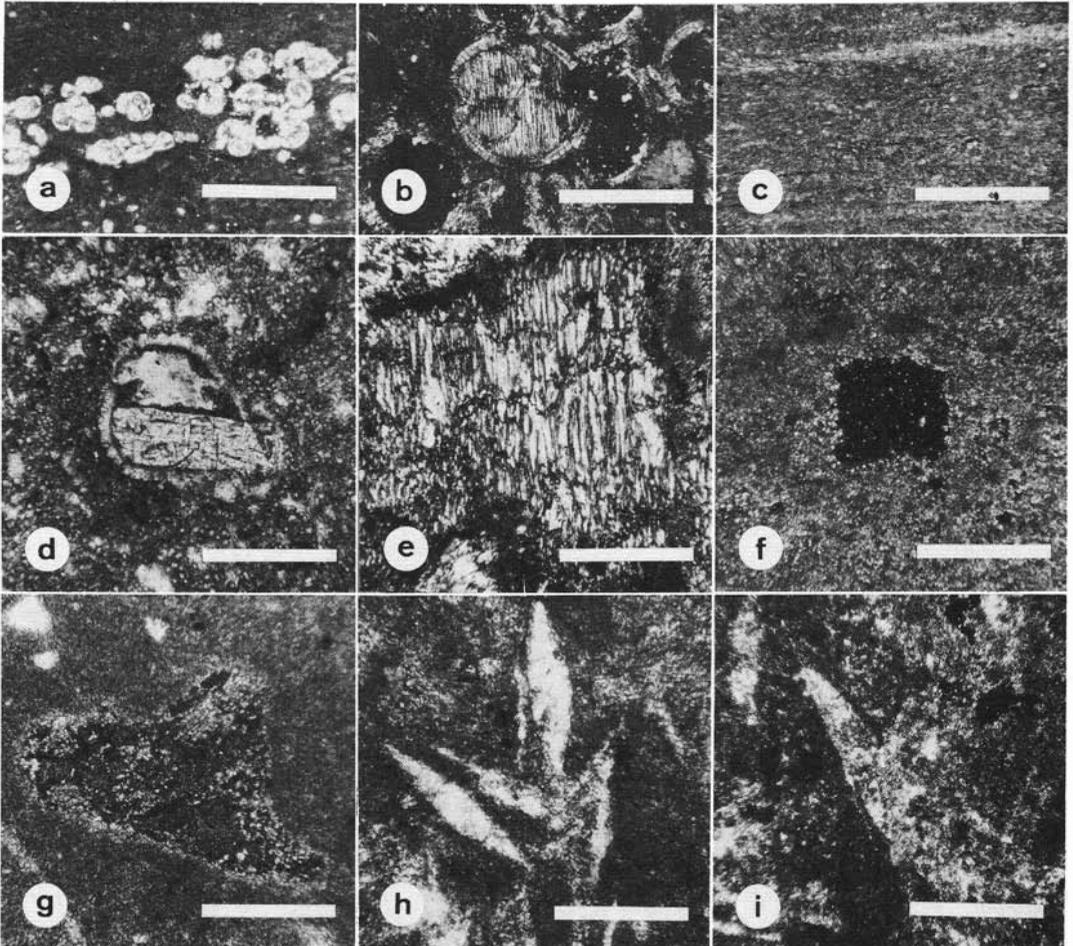


Fig. 2. — Fotografie di sezioni sottili. (a) Adunamento di microfossili in uno strato diatomitico (S8). Nicol incr.; la barretta rappresenta 0,75 mm. (b) Anidrite a tessitura lamellare che riempie le camere di un microfossile a guscio calcitico in uno strato diatomitico (S14). Nicol incr.; la barretta rappresenta 0,25 mm. (c) Marna costituita prevalentemente da aragonite in microcristalli aghiformi isorientati lungo i piani di stratificazione (S31). Nicol incr.; la barretta rappresenta 0,75 mm. (d) Cristallo di celestina accresciuto all'interno di un microfossile in uno strato marnoso (S18). Solo polar.; la barretta rappresenta 0,15 mm. (e) Anidrite a tessitura lamellare come riempimento di cavità in uno strato marnoso (S32). Nicol incr.; la barretta rappresenta 0,20 mm. (f) Impronta di cristallo cubico (probabilmente halite) in una matrice di dolomite micritica (S29). Nicol incr.; la barretta rappresenta 0,35 mm. (g) Relazione calcite-dolomite negli strati carbonatici. La calcite spatitica riempie una cavità nella matrice dolomitica; in alto a sinistra sono visibili granuli di quarzo detritico (S24). Sezione colorata con alizarina rosso-sodica; nicol incr.; la barretta rappresenta 0,60 mm. (h) Impronte di cristalli di gesso riempite da calcite spatitica in una matrice micritica di composizione dolomitica (S24). Nicol incr.; la barretta rappresenta 0,20 mm. (i) Impronta di gesso geminato a ferro di lancia riempita da calcite spatitica in una matrice dolomitica (S26). Nicol incr.; la barretta rappresenta 0,60 mm.

pici sono visualizzati tramite il diagramma  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{13}\text{C}$  (fig. 3) nel quale vengono collegati con segmenti i punti rappresentativi della composizione isotopica del  $\text{CaCO}_3$  e della dolomite coesistenti.

Le calciti mostrano variazioni di composizione isotopica relativamente limitate per

l'ossigeno e, al contrario, molto ampie per il carbonio. Il  $\delta^{18}\text{O}$  delle calciti varia, infatti, tra +0,01 e +3,21‰. Per quanto riguarda invece il  $\delta^{13}\text{C}$ , la distribuzione dei punti nel grafico indica l'esistenza di due intervalli di valori caratterizzati da: a)  $\delta^{13}\text{C}$  compresi tra -0,83 e -3,93‰ relativi alla componente

calcitica delle diatomiti e degli strati marnosi intercalati; *b*)  $\delta^{13}\text{C}$  molto negativi (da  $-10,07$  a  $-38,40\text{‰}$ ) corrispondenti alle calciti dei livelli carbonatici. Il valore  $\delta^{13}\text{C}$  meno negativo di questo intervallo ( $-10,07\text{‰}$ ), essendo relativo ad una miscela piuttosto equilibrata di calcite e aragonite (S38), riflette la composizione isotopica di ambedue i polimorfi del  $\text{CaCO}_3$ . Il valore  $\delta^{13}\text{C} = -5,27\text{‰}$ , corrispondente alla calcite dello strato marnoso stratigraficamente più elevato (S39), si colloca tra i due intervalli.

Le aragoniti mostrano limitate variazioni di composizione isotopica sia per l'ossigeno che per il carbonio. Infatti, il  $\delta^{18}\text{O}$  e il  $\delta^{13}\text{C}$  dei campioni aragonitici variano, rispettivamente, tra  $+1,76$  e  $+3,09\text{‰}$  e tra  $+1,17$  e  $+2,12\text{‰}$ . In realtà va considerato che il  $\text{CaCO}_3$  di questi campioni è una miscela di aragonite e calcite; i dati isotopici misurati possono, comunque, considerarsi rappresentativi dell'aragonite poichè la calcite, fatta eccezione per il campione S38, è presente sempre in quantità estremamente limitate.

Le dolomiti mostrano, sia per quanto riguarda il rapporto  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  che per il rapporto  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , un'ampia variabilità composizionale all'interno della quale è possibile l'individuazione di tre raggruppamenti di valori: *a*) valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  relativi alle dolomiti, coesistenti con calcite, dei livelli diatomitici stratigraficamente più bassi ( $\delta^{18}\text{O}$  tra  $+1,27$  e  $+4,36\text{‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}$  tra  $-2,84$  e  $-4,75\text{‰}$ ); *b*) valori di  $\delta^{18}\text{O}$  corrispondenti alle dolomiti delle diatomiti stratigraficamente più alte, alle dolomiti degli strati carbonatici e a quelle degli strati marnosi intercalati lungo tutta la sezione. I valori del  $\delta^{18}\text{O}$  di queste dolomiti variano tra  $+4,82$  e  $+8,89\text{‰}$  con un valore medio di  $+7,13\text{‰}$  ( $1\sigma = 1,03$ ) che denota un considerevole arricchimento in  $^{18}\text{O}$ . I valori  $\delta^{13}\text{C}$  delle stesse dolomiti presentano un'ampia escursione (da  $+0,43$  a  $-13,62\text{‰}$ ); *c*) valori relativi alle dolomiti associate ad aragonite e calcite. I  $\delta^{18}\text{O}$  di queste dolomiti (da  $+1,98$  a  $+3,51\text{‰}$ ) sono simili ai  $\delta^{18}\text{O}$  del  $\text{CaCO}_3$  coesistente e più bassi rispetto a quelli delle dolomiti degli strati immediatamente sopra- e sottostanti. I valori  $\delta^{13}\text{C}$ , variabili ma sempre piuttosto negativi (da  $-0,41$  a  $-8,89\text{‰}$ ), rientrano nell'interval-

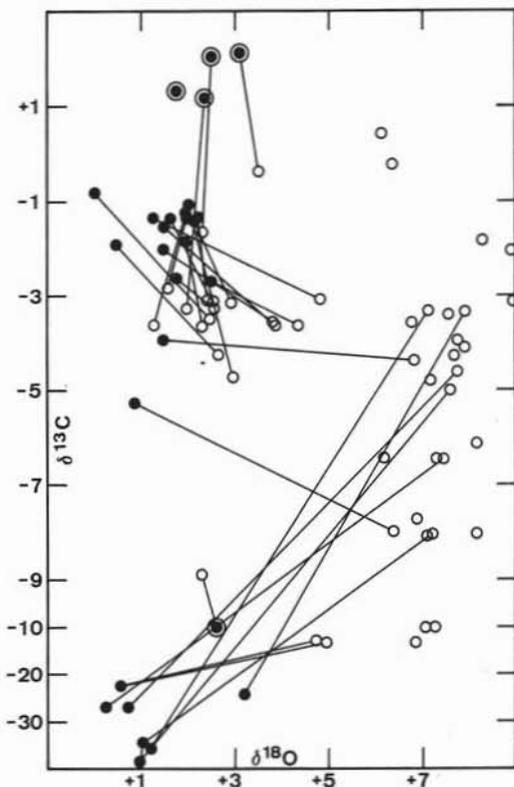


Fig. 3. — Isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio nella frazione carbonatica dei campioni studiati. Le linee congiungono punti rappresentativi della composizione isotopica del  $\text{CaCO}_3$  e della dolomite coesistenti. ● = calcite, ○ = aragonite + calcite, ⊙ = dolomite.

lo composizionale delle altre dolomiti.

Dalla figura 3 si nota che l'andamento dei segmenti che collegano i punti rappresentativi delle composizioni isotopiche delle coppie  $\text{CaCO}_3$ -dolomite evidenzia un generale arricchimento (fino a circa  $6,5\text{‰}$ ) in  $^{18}\text{O}$  delle dolomiti rispetto alle calciti coesistenti. Per le coppie dolomite-aragonite si rimanda a quanto detto in precedenza. La comparazione della composizione isotopica del carbonio nelle dolomiti e nelle calciti coesistenti mostra due andamenti distinti: *a*) discreto impoverimento in  $^{13}\text{C}$  (fino a circa  $3\text{‰}$ ) nella dolomite delle diatomiti e delle marne. Analoga tendenza si nota per le coppie dolomite-aragonite; *b*) notevole arricchimento di  $^{12}\text{C}$  (fino a  $33\text{‰}$ ) nella calcite dei livelli carbonatici.

## Discussione

La componente calcitica delle diatomiti presenta valori di  $\delta^{18}\text{O}$  (da 0 a +2,47‰) che sono indicativi di un ambiente di deposizione variabile da francamente marino a moderatamente ristretto. Le dolomiti coesistenti sono leggermente arricchite in  $^{18}\text{O}$  e impoverite in  $^{13}\text{C}$ . Le differenze piuttosto contenute tra i valori del  $\delta^{18}\text{O}$  di dolomiti e calciti coesistenti (al massimo +2,47‰) potrebbero indicare che la dolomite si è formata, a spese della calcite, in acque sostanzialmente simili a quelle da cui è precipitata la calcite. L'impoverimento di  $^{13}\text{C}$  nella dolomite ( $\delta^{13}\text{C}$  fino a -3,55‰) suggerisce, invece, un apporto di  $\text{CO}_2$  da sostanza organica, in fase di precipitazione della dolomite stessa.

Il ritrovamento di anidrite all'interno delle camere dei microfossili, in quantità crescenti proporzionalmente al contenuto di dolomite nella roccia, ed adunamenti di foraminiferi, interpretati come segnali dell'instaurarsi di condizioni ostili allo sviluppo di questi organismi, concordano con la composizione isotopica di calciti e dolomiti nel testimoniare un ambiente di deposizione variabile tra francamente marino e moderatamente ristretto.

A conferma dell'esistenza di episodi nei quali dominavano condizioni anormali, le dolomiti delle marne intercalate alle diatomiti mostrano valori di  $\delta^{18}\text{O}$  estremamente positivi (tra +7 e +8‰) indicativi di un ambiente ristretto con acque notevolmente evaporate.

Anche le dolomiti che costituiscono l'unica fase carbonatica delle diatomiti affioranti più in alto nella successione stratigrafica presentano valori  $\delta^{18}\text{O}$  molto positivi (da +6,17 a +8,17‰); i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  sono, invece, abbastanza negativi (fino a -6,45‰). In questi campioni la dolomite micritica ricopre, più o meno estesamente, il feltro di diatomee ed impregna il sedimento diatomitico preservandone la struttura originaria. Le osservazioni tessiturali e i dati isotopici suggeriscono che la formazione della dolomite è avvenuta per precipitazione negli spazi interstiziali del sedimento diatomitico da acque notevolmente arricchite in  $^{18}\text{O}$  e con parziale utilizzazione di carbonio derivato da decomposizione di sostanza organica.

Un modello genetico in parte simile è stato proposto, recentemente, per dolomiti ritrovate in sedimenti diatomitici di mare profondo (PISCIOTTO e MAHONEY, 1981; KELTS e MCKENZIE, 1982). Tuttavia, le differenze esistenti tra i valori di  $\delta^{18}\text{O}$ , decisamente più positivi nelle dolomiti di Sutera rispetto a quelli delle dolomiti profonde, evidenziano differenti ambienti di formazione.

La sequenza diatomitica di Sutera passa verso l'alto ad un'alternanza di strati carbonatici e marnosi. La calcite dei livelli carbonatici, quando è presente, è caratterizzata sempre da valori estremamente negativi di  $\delta^{13}\text{C}$  (fino a -38,40‰). In letteratura, per carbonati che presentano simili impoverimenti di  $^{13}\text{C}$ , viene invocata un'origine, in ambiente anaerobico, attraverso processi che implicano riduzione batterica di solfati e concomitante ossidazione di sostanza organica (DESSAU et al., 1962; SASS e KOLODNY, 1972; LIPPMANN, 1973). La calcitizzazione di gesso, quale meccanismo di formazione delle calciti degli strati carbonatici di Sutera, è comprovata, oltre che dalla composizione isotopica, da evidenze tessiturali come impronte monocline o prismatiche riconducibili ad originari cristalli di gesso (vedi fig. 2 *b* e 2 *i*) e presenza di pirite prodotta utilizzando lo zolfo ridotto.

Le dolomiti degli stessi strati carbonatici e degli strati marnosi intercalati mostrano valori  $\delta^{13}\text{C}$  che variano in un intervallo compreso tra circa 0 e -13‰. Nella sequenza sedimentaria è individuabile, anche se non perfettamente delineato, un andamento ciclico del  $\delta^{13}\text{C}$  che può corrispondere a variazioni graduali negli apporti di  $\text{CO}_2$  biogenica. Le stesse dolomiti (ad eccezione di quelle associate con aragonite) hanno valori di  $\delta^{18}\text{O}$  che appaiono tra i più alti finora riportati in letteratura. Valori di  $\delta^{18}\text{O} = +8,5$ ‰ sono riportati da MCKENZIE et al. (1979-1980) per due campioni diatomitici intercalati alle diatomiti di Monte Capadarso (Sicilia); valori discretamente più bassi (all'incirca +5‰) sono indicati da FONTES et al. (1972) per dolomiti di evaporiti mediterranee. Rapporti  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  molto positivi vengono riportati sia per dolomiti formate come precipitato chimico primario (PARRY et al., 1970) che per dolomiti originate da un precursore calcitico o aragonitico (AHA-

RON et al., 1977).

La dolomite degli strati carbonatici di Sutura non si origina per trasformazione della calcite coesistente. Le relazioni tessiturali indicano, infatti, che la calcite è successiva alla dolomite (vedi fig. 2 g). D'altra parte, la differenza tra le composizioni isotopiche delle due fasi, sensibile per i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  ed estrema (fino a 33‰) per i  $\delta^{13}\text{C}$ , suggerisce meccanismi di formazione differenti per i due carbonati.

Evidenze di una trasformazione aragonite  $\rightarrow$  dolomite si riscontrano soltanto nelle marne ad aragonite dove le due fasi mostrano valori di composizione isotopica pressochè equivalenti. Rispetto alle dolomiti associate con aragonite, tutte le altre dolomiti dei livelli carbonatici e marnosi sono notevolmente arricchite in  $^{18}\text{O}$  e, pertanto, la loro formazione potrebbe essersi realizzata attraverso un meccanismo differente. All'osservazione in sezione sottile queste dolomiti appaiono anedrali e a grana molto fine, con tessiture simili a quelle descritte più volte per dolomiti di precipitazione diretta (FRIEDMAN e SANDERS, 1967; FONTES et al., op. cit.). In definitiva, anche se le evidenze tessiturali e le considerazioni sui dati isotopici non forniscono prove conclusive contro la formazione della suddetta dolomite da un carbonato precursore, tuttavia esse sembrano favorire l'ipotesi di una precipitazione diretta o al più di una formazione in diagenesi molto precoce.

Un'interpretazione genetica simile può essere proposta per la dolomite delle marne intercalate alle diatomiti che mostra composizione isotopica e caratteristiche tessiturali del tutto analoghe.

Come già detto, nelle marne stratigraficamente più elevate coesistono tre fasi carbonatiche: aragonite, calcite e dolomite. In realtà, le quantità di calcite e di dolomite sono estremamente subordinate tranne che nella parte più alta della sequenza. I valori  $\delta^{18}\text{O}$  dell'aragonite, più bassi di quelli riportati in letteratura per aragoniti di ambienti iperalini (HATHAWAY e DEGENS, 1968; AHARON et al., 1977), sono, piuttosto, indicativi di un ambiente moderatamente ristretto. Un tale ambiente doveva essere caratterizzato da una concentrazione di ioni  $\text{Mg}^{++}$  sufficientemente alta da favorire la formazione e la conserva-

zione dell'aragonite. L'aragonite precipitata in queste condizioni presenta, come quella ritrovata nei campioni di Sutura, aspetto micritico e fibroso (FOLK e LAND, 1975). La più estesa dolomitizzazione del campione S38 indicherebbe un successivo aumento del rapporto  $\text{Mg}/\text{Ca}$  nelle brine; la sottrazione di  $\text{Ca}$ , causata dalla precipitazione di  $\text{CaSO}_4$ , avrebbe promosso la trasformazione di parte dell'aragonite in dolomite. A conferma di ciò, tra le marne aragonitiche solo il campione S38 contiene plaghe di anidrite ed impronte di cristalli di gesso ora riempite da calcite. Il valore  $\delta^{13}\text{C} = -10,07\text{‰}$ , relativo alla miscela aragonite-calcite presente in questo campione, riflette l'origine della calcite per riduzione batterica del gesso.

Nella tabella 1 vengono riportate, insieme ai dati isotopici, le concentrazioni di  $\text{MgCO}_3$  nella calcite e di  $\text{CaCO}_3$  nella dolomite. La calcite ha contenuti di  $\text{MgCO}_3$  sempre abbastanza limitati (max. 3 mol%); la dolomite è più ricca di  $\text{Ca}$  nelle diatomiti e nelle marne intercalate, mentre presenta una composizione « stechiometrica » o quasi negli strati carbonatici e marnosi della parte superiore della sezione. Un'interpretazione univoca di questi dati appare difficile. In letteratura si legge, infatti, che le dolomiti formate in ambiente evaporitico hanno composizione stechiometrica e sono ben ordinate (GOLDSMITH e GRAF, 1958; FÜCHTBAUER, 1974; VON ENGELHARDT, 1977) ma viene riportato, anche, che le dolomiti formate in ambienti iperalini sono poco ordinate e ricche in  $\text{Ca}$  a causa dell'alta velocità di cristallizzazione (FOLK e LAND, 1975). Le dolomiti di diagenesi precoce, secondo FÜCHTBAUER e GOLDSMITH (in LIPPMANN, 1973) sarebbero dolomiti calciche. Inoltre, sembra che la porosità del sedimento controlli, in sede di diagenesi precoce, la trasformazione protodolomite  $\rightarrow$  dolomite che avviene più facilmente nei sedimenti a più alta permeabilità (FÜCHTBAUER, op. cit.). In definitiva la composizione della dolomite risulta controllata da molteplici fattori che ne rendono la cinetica di cristallizzazione complessa ed articolata. Nella sequenza di Sutura appare, così, possibile che dolomiti formate attraverso meccanismi analoghi abbiano composizioni differenti.

Nella fig. 4 vengono visualizzate le variazioni attraverso la successione stratigrafica

TABELLA 1  
 Dati isotopici e composizione mineralogica  
 della componente carbonatica dei materiali studiati

Campione	Composizione isotopica in ‰ rispetto a PDB1				Mineralogia della frazione carbonatica (calcolata a 100)			mole % MgCO <sub>3</sub> in calcite	mole % CaCO <sub>3</sub> in dolomite
	Ca-carbonato		Dolomite		Calcite	Aragonite	Dolomite		
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$					
S1	+1.63	-1.37	+2.53	-3.13	90		10		
S2	+1.97	-1.91	+3.80	-3.52	88		12		
S3	+1.99	-1.12	+2.92	-3.15	92		8		
S4	+2.12	-1.34			96		4	0	55
S5			+7.54	-3.38			100		55
S6	+1.49	-1.54	+3.86	-3.62	91		9	0.5	56
S7	+2.15	-1.17	+2.42	-3.09	90		10		
S8	+1.95	-1.84	+2.31	-3.65	91		9		
S9	+1.97	-1.19	+1.27	-3.62	92		8		
S10	+1.98	-1.33	+1.57	-2.84	92		8	0	56
S11a			+7.67	-4.27			100		55
S11b			+7.91	-4.10			100		
S12	+0.01	-0.83	+2.48	-3.49	79		21	0.5	55
S13	+0.45	-1.90	+2.65	-4.26	82		18		
S14	+1.74	-2.62	+2.54	-3.27	94		6		
S15	+2.47	-2.68	+4.36	-3.62	92		8	0	56
S16	+2.13	-2.04			100				
S17	+2.05	-1.20	+2.95	-4.75	69		31		
S18	+1.48	-3.93	+6.82	-4.37	26		74	0	55
S19a	+1.24	-1.36	+4.82	-3.08	84		16		
S19b	+1.49	-2.02	+3.80	-3.55	80		20	0.5	52
S20			+6.77	-3.58			100		
S21			+7.76	-3.94			100		
S22			+7.17	-4.80			100		53
S23a			+7.29	-6.45			100		
S23b			+6.17	-6.42			100		
S24a	+1.19	-35.45	+7.12	-3.31	23		77		
S24b	+0.94	-38.40	+7.60	-5.00	30		70	1.5	51
S25			+8.27	-1.82			100		
S26a	+3.21	-24.34	+7.93	-3.33	25		75		
S26b	+1.06	-34.49	+7.19	-8.06	36		64		
S26c	+0.73	-27.09	+7.76	-4.63	33		67		
S26d	+0.26	-27.10	+7.44	-6.45	43		57		
S26e			+8.15	-6.12			100		
S26f			+8.92	-3.11			100		
S27			+8.89	-2.02			100		52
S28			+6.13	+0.43			100		
S29a			+6.35	-0.23			100		
S29b			+8.16	-8.03			100		
S29c			+7.26	-10.16			100		50
S29d			+6.86	-13.29			100		
S30			+7.05	-10.33			100		
S31	+3.09	+2.12	+3.51	-0.41	5	87	8	1.5	51
S32a			+6.87	-7.72			100		
S32b			+7.08	-8.10			100		
S33a	+0.55	-22.38	+4.92	-13.62	53		47		
S33b	+0.52	-22.55	+4.72	-13.15	52		48	3	51
S35	+1.76	+1.33			6	94			
S36	+2.36	+1.17	+1.98	-3.28	2	95	3		
S37	+2.49	+2.05	+2.29	-1.67	3	94	3		
S38	+2.60	-10.07	+2.31	-8.89	32	52	16	1.5	51
S39	+0.85	-5.27	+6.63	-8.03	17		83		

del  $\delta^{18}\text{O}$  nella dolomite e delle percentuali della stessa fase nella frazione carbonatica. Dall'analisi del grafico risulta evidente un'elevata correlazione positiva tra i due parametri considerati. Quindi, per il significato attribuito ai valori del  $\delta^{18}\text{O}$ , livelli che presentano chiari indizi di deposizione in acque marine fortemente concentrate mostrano la presenza dominante di dolomite; questa, invece, si riduce notevolmente a vantaggio di

calcite o aragonite in altri livelli riferibili ad ambienti deposizionali francamente marini o moderatamente ristretti. In altre parole, ci sembra di poter interpretare l'andamento dei profili nel senso che condizioni di salinità anormali favoriscono la formazione della dolomite sia che essa precipiti direttamente sia che derivi dalla trasformazione, in diagenesi precoce, di un carbonato precursore.

Lo stesso grafico fornisce una rappresen-

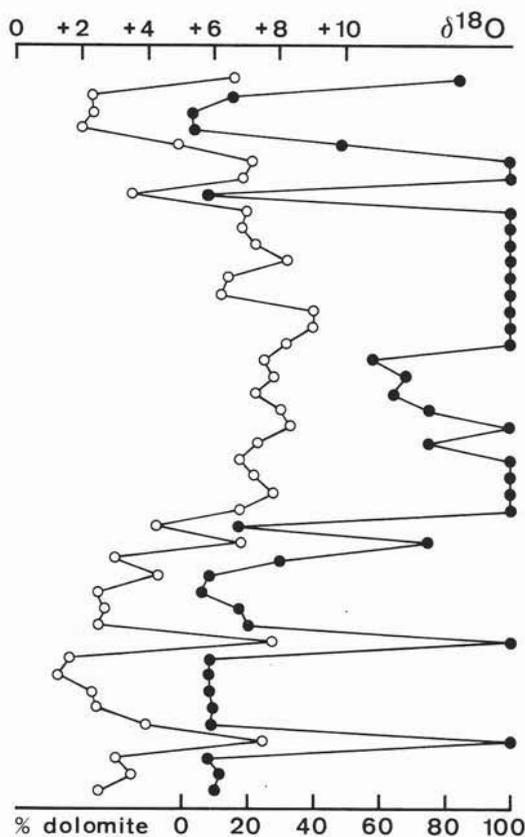


Fig. 4. — Profili illustranti le variazioni del  $\delta^{18}\text{O}$  (○) nella dolomite e delle percentuali della stessa fase (●) nella frazione carbonatica attraverso la sezione studiata.

tazione diagrammatica dell'evoluzione ambientale del bacino. La sedimentazione delle diatomi, in un ambiente variabile da francamente marino a moderatamente ristretto, viene interrotta a causa di episodiche riduzioni nelle comunicazioni verso il mare aperto; questi primi episodi a carattere evaporitico sono contrassegnati dalla deposizione di marne dolomitiche. La successiva evoluzione verso un ambiente ristretto è marcata dall'intensa dolomitizzazione delle diatomi; quindi, le acque marine raggiungono e mantengono per un lungo periodo di tempo concentrazioni sensibilmente elevate, per quanto periodici apporti di abbondante materiale detritico turbano queste condizioni. Le marne ad aragonite segnano il ritorno a condizioni relativamente normali che persistono finché non si registra una nuova evoluzione verso

un ambiente ristretto.

In definitiva, possiamo dire che la mutevolezza delle condizioni ambientali di deposizione, che è stata posta in evidenza per le evaporiti «sensu stricto» prima (LONGINELLI, 1979-1980) e per il Calcare di base poi (CENSI et al., 1980) è una caratteristica riscontrabile anche nei depositi diatomitici messiniani.

### Conclusioni

Caratteristiche tessiturali, mineralogia e dati isotopici ottenuti dai campioni della sequenza di Sutera portano alle seguenti considerazioni:

1) Le diatomi stratigraficamente più basse hanno una componente carbonatica prevalentemente calcitica e mostrano chiari indizi di deposizione in condizioni ambientali variabili da francamente marine a moderatamente ristrette. Gli strati diatomitici più alti sono, invece, intensamente dolomitizzati; questa dolomite appare precipitata negli spazi interstiziali del sedimento, in presenza di acque fortemente concentrate.

2) La dolomite e la calcite coesistenti negli strati carbonatici mostrano marcate differenze nella composizione isotopica. I valori  $\delta^{18}\text{O}$  estremamente positivi (fino a +8,89‰) della dolomite sono indicativi di un ambiente ristretto con acque notevolmente evaporate; questa fase, che presenta tessitura micritica, viene interpretata come un precipitato primario o, al più, come un prodotto di diagenesi molto precoce. I valori estremamente negativi del  $\delta^{13}\text{C}$  (fino a -38,40‰) della calcite, a tessitura spatitica, indicano quale meccanismo di formazione la calcitizzazione di un solfato, la cui primitiva presenza è, peraltro, documentata da frequenti ritrovamenti di impronte di cristalli di gesso e dalla presenza di pirite.

3) Le marne intercalate lungo tutta la sezione, che contengono una dolomite analoga per tessitura e composizione isotopica a quella dei livelli carbonatici, sono riferibili ad un ambiente ristretto.

4) Le marne ad aragonite mostrano indizi di deposizione in acque relativamente normali. I dati isotopici suggeriscono che la dolomite, in questi campioni, si è formata a spese dell'aragonite coesistente.

Da queste considerazioni emerge un'ampia variabilità dell'ambiente di deposizione della sequenza di Sutera. Viene evidenziato, inoltre, che la presenza di dolomite è dominante in quei livelli che, con ogni evidenza, si sono depositati in acque marine fortemente concentrate e diminuisce notevolmente, a vantaggio di calcite o aragonite, nei livelli rife-

ribili ad ambienti deposizionali francamente marini o moderatamente ristretti.

*Ringraziamenti.* — Desideriamo ringraziare l'ing. A. DECIMA per le utili indicazioni concernenti il lavoro di campagna, il prof. A. LONGINELLI per alcuni suggerimenti nel corso della ricerca, il prof. M. LEONE e il prof. M. CARAPEZZA per aver letto, criticamente, il nostro manoscritto.

## BIBLIOGRAFIA

- AHARON P., KOLODNY Y., SASS E. (1977) - *Recent hot brine dolomitization in the «Solar Lake», Gulf of Elat, isotopic, chemical and mineralogical study.* Journ. Geol., 85, 27-48.
- BECKER R.H., CLAYTON R.N. (1972) - *Carbon isotopic evidence for the origin of a banded iron-formation in Western Australia.* Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 577-596.
- BELLANCA A., CALDERONE S., NERI R. (1982) - *Isotopic, mineralogical and textural study of diatomaceous sediments of the Lower Messinian (Tripoli Formation) from central Sicily.* Miner. Petrogr. Acta, 26, 1-14.
- CENSI P., HAUSER S., LONGINELLI A., VIZZINI P. (1980) - *Composizione isotopica e paragenesi mineralogica di alcune serie di campioni di calcare di base (Messiniano) della Sicilia centrale.* Rend. Soc. Ital. Miner. Petrol., 36, 619-637.
- DESSAU G., JENSEN M.L., NAKAI N. (1962) - *Geology and isotopic studies of Sicilian sulfur deposits.* Econ. Geol., 57, 410-438.
- DROOGER C.W. (1973) - *The term Messinian: general framework of the colloquium.* In: *Messinian events in the Mediterranean* (Ed. C.W. DROOGER), North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 7-9.
- ENGELHARDT W. VON (1977) - *The origin of sediments and sedimentary rocks.* In: *Sedimentary Petrology - Part. III.* Schweizerbart, Stuttgart, 359 pp.
- EPSTEIN S., GRAF D.L., DEGENS E.T. (1964) - *Oxygen isotope studies on the origin of dolomites.* In: *Isotopic and Cosmic Chemistry* (Ed. H. CRAIG, S.L. MILLER e G.T. WASSENBURG), North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 169-190.
- FOLK R.L., LAND L.S. (1975) - *Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite.* Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull., 59, 60-68.
- FONTES J.-CH., LETOLLE R., NESTEROFF W.D., RYAN W.B.F. (1972) - *Oxygen, carbon, sulfur, and hydrogen stable isotopes in carbonate and sulfate mineral phases of Neogene evaporites, sediments, and in interstitial water.* Initial Reports DSDP, 13, 788-796.
- FRIEDMAN G.M. (1959) - *Identification of carbonate minerals by staining methods.* Jour. Sed. Petrol., 29, 87-97.
- FRIEDMAN G.M., SANDERS J.E. (1967) - *Origin and occurrence of dolostones.* In: *Developments in Sedimentology 9A. Carbonate rocks* (Ed. G.V. CHILINGAR, H.J. BISSEL, R.W. FAIRBRIDGE). Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 267-348.
- FÜCHTBAUER H. (1974) - *Sediment and sedimentary rocks I.* In: *Sedimentary Petrology - Part II.* Schweizerbart, Stuttgart, 464 pp.
- GOLDSMITH J.R., GRAF D.L. (1958) - *Structural and compositional variations in some natural dolomites.* Journ. Geol., 66, 678-692.
- GRIFFIN G.M. (1971) - *Interpretation of X-ray diffraction data.* In: R.E. CARVER (Editor), *Procedures in Sedimentary Petrology*, Wiley-Interscience, New York, 541-570.
- HATHAWAY J.C., DEGENS E.T. (1968) - *Methane-derived marine carbonates of Pleistocene age.* Science, 165, 690-692.
- KELTS K., MCKENZIE J.A. (1982) - *Diagenetic dolomite formation in Quaternary anoxic diatomaceous muds of Deep Sea Drilling Project Leg 64, Gulf of California.* Initial Reports of DSDP 64, 553-569.
- LIPPMANN F. (1973) - *Sedimentary carbonate minerals.* Springer-Verlag, Berlin, 228 pp.
- LONGINELLI A. (1979-1980) - *Isotope geochemistry of some Messinian evaporites: Paleoenvironmental implications.* Paleogeog. Paleoclim. Paleoc., 29, 95-123.
- MCKENZIE J.A., JENKYS H.C., BENNET G.G. (1979-1980) - *Stable isotope study of the cyclic diatomite-claystones from the Tripoli Formation, Sicily: a prelude to the Messinian salinity crisis.* Paleogeog. Paleoclim. Paleoc., 29, 125-141.
- OGNIBEN L. (1957) - *Petrografia della serie solfifera siciliana e considerazioni geologiche relative.* Mem. Descr. Carta Geol. Ital., 33, 234 pp.
- PARRY W.T., REEVES C.C., LEACH J.W. (1970) - *Oxygen and carbon isotopic composition of West Texas lake carbonates.* Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 825-830.
- PISCIOTTO K.A., MAHONEY J.J. (1981) - *Isotopic survey of diagenetic carbonates, Deep Sea Drilling Project Leg 63.* Initial Reports of DSDP, 63, 595-609.
- ROYSE C.F., WADELL J.S., PETERSEN L.E. (1971) - *X-ray determination of calcite-dolomite: an evaluation.* Journ. Sed. Petrol., 41, 483-488.
- SASS E., KOLODNY Y. (1972) - *Stable isotopes, chemistry and petrology of carbonate concretions (Mishash Formation), Israel.* Chem. Geol., 10, 261-286.
- STURANI C., SAMPÒ M. (1973) - *Il Messiniano inferiore in facies diatomitica nel bacino terziario piemontese.* Mem. Soc. Geol. Ital., 12, 335-357.
- TUREKIAN K.K., ARMSTRONG R.L. (1960) - *Magnesium, strontium, and barium concentrations and calcite-aragonite ratios of some recent molluscan shells.* Journ. Mar. Res., 18, 133-151.