

## STUDIO MINERALOGICO E GEOCHIMICO-ISOTOPICO DI ALCUNI AFFIORAMENTI DI CALCARE DI BASE DEI BACINI DI ARAGONA-COMITINI, GROTTA, S. ELISABETTA E RACALMUTO

SALVATORE CALDERONE, PAOLO CENSI

Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università degli Studi di Palermo

**RIASSUNTO.** — Sono stati studiati circa 100 campioni di calcare di base della serie evaporitica messiniana della Sicilia Sud-Occidentale. Di ogni campione è stata determinata la mineralogia, le caratteristiche tessiturali e la composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio.

I risultati ottenuti indicano un'ampia variabilità di condizioni genetiche, anche se frequentemente, fenomeni diagenetici di tipo biochimico hanno alterato la situazione originaria. Sono infatti evidenti apporti di calcite di neoformazione le cui condizioni genetiche erano controllate da fattori estremamente variabili e comunque legati ai processi riduttivi biogenici dei materiali solfatici originari, sovrastanti la formazione calcarea di base.

È possibile separare le diverse situazioni genetiche specialmente in base alla composizione isotopica del carbonio per la quale è stato determinato un range di valori estremamente ampio.

**ABSTRACT.** — About one hundred carbonate samples from calcare di base formation of the evaporitic messinian series of the South-Western Sicily have been studied relatively to mineralogy, textural characteristics and oxygen and carbon isotopic composition.

The results obtained indicate that the environmental conditions of deposition changed widely, even diagenetic phenomena of biochemical type have frequently altered the original conditions. In fact, contribution of newly formed calcite, whose genetic conditions were controlled by greatly variable factors, in any case, fastened on the reducing biogenic processes of original sulphatic minerals, is evident.

It is possible to distinguish the different genetic environments especially on the basis of the carbon isotopic composition which varies within a very broad range of values.

### Introduzione

Questo lavoro rientra nei programmi di studio dei sedimenti evaporitici messiniani della Sicilia dal punto di vista delle caratteristiche composizionali, tessiturali e geochi-

mico-isotopiche già iniziati da alcuni anni in questo Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica.

In particolare vengono presi in considerazione i livelli messiniani noti come « calcare di base » onde potere allargare le informazioni su questo tipo litologico molto studiato ma ancora non abbastanza conosciuto.

Il calcare di base è intercalato fra il « tripoli » ed i gessi della Serie Gessoso-Solfifera ed è stato studiato dal punto di vista geologico, sedimentologico e petrografico da vari autori (OGNIBEN, 1957; SCHREIBER, 1973; DECIMA e WEZEL, 1971, 1973; SCHREIBER et alii, 1976). Esso si presenta normalmente in spessi banchi la cui caratteristica più evidente è l'aspetto brecciato.

Negli affioramenti da noi presi in considerazione si notano spesso delle laminite a composizione calcitica e/o dolomitica alla base della formazione stessa. Vari autori interpretano il calcare di base come derivato dalla risedimentazione di breccie originate dall'erosione di sedimenti calcarei preesistenti in condizioni deposizionali ascrivibili ad un ambiente evaporitico.

DESSAU et alii (1959), PIERRE (1974), LONGINELLI (1979-80), CENSI et alii (1980) hanno affrontato su basi geochimico-isotopiche il problema dell'ambiente di formazione di questo litotipo.

La zona studiata ricade in un'area sita a Nord di Agrigento e compresa nel foglio 267 della Carta d'Italia dell'I.G.M..

Le campionature effettuate riguardano 7 sezioni ricadenti nei « bacini » di Aragona-Comitini (sezioni n. 1 e n. 2), S. Elisabetta

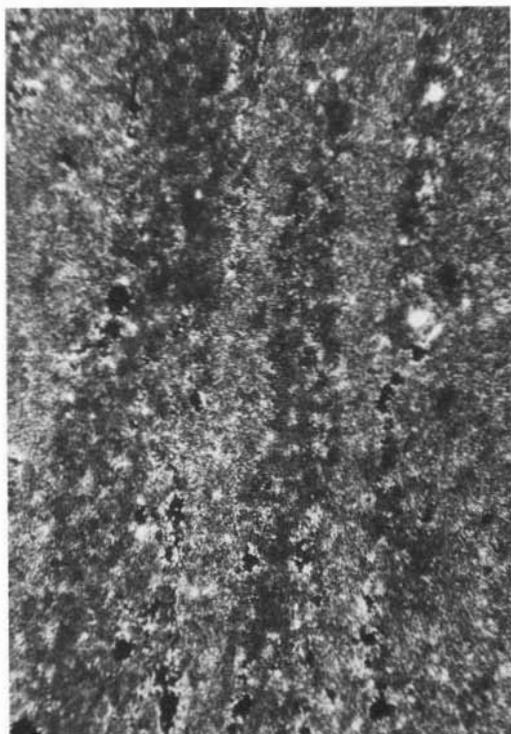


Fig. 1. — Laminazioni a composizione prevalentemente dolomitica alla base della sezione n. 4 (Grotte). Da notare l'alternanza di bande più oscure costituite da micrite e di bande più chiare formate da un mosaico di cristalli anedrali di dimensioni maggiori. Ingr. 40 X, Nicols +.

(sezione n. 3), Grotte (sezioni n. 4, n. 5, n. 6) e Racalmuto (sezione n. 7). Sia la n. 1 che la n. 3 sono sezioni di trubi, differenti fra loro, prese in considerazione come termine di confronto, essendo ben note le caratteristiche di questo litotipo, riferibile ad un ambiente marino franco, sia dal punto di vista isotopico, sia dal punto di vista biologico-composizionale.

### Metodologie e risultati ottenuti

Le misure isotopiche sono state eseguite secondo ben note procedure di preparazione. I campioni sono stati analizzati attraverso la  $CO_2$  ottenuta per reazione con  $H_3PO_4$  al 100 % per un tempo variabile a seconda della fase carbonatica presente nel campione (12 h per la calcite, 72 h per la dolomite). La  $CO_2$  così prodotta è stata poi analizzata con uno spettrometro di massa VARIAN MAT 250. I valori analitici sono stati ripor-

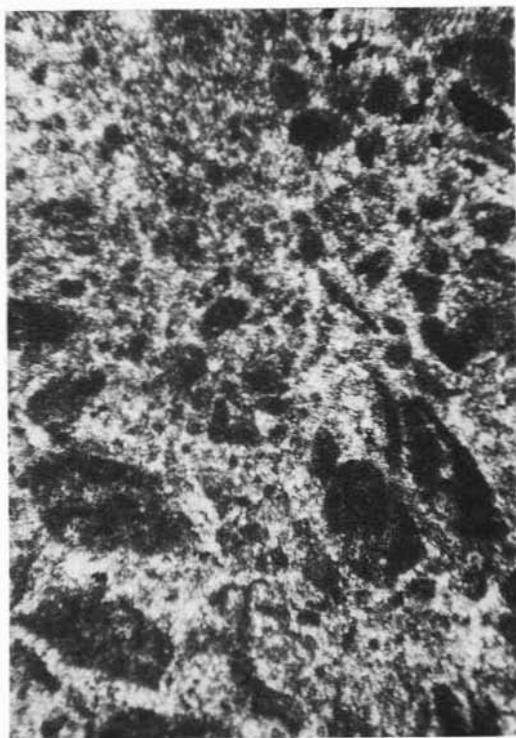


Fig. 2. — Particolare della tessitura brecciata del calcare di base. Ingr. 40 X, Nicols +.

tati in  $\delta\text{‰}$  contro lo standard PDB-1.

La composizione mineralogica è stata determinata mediante diffrattometria X e con lo studio di sezioni sottili al microscopio polarizzatore.

Per quanto riguarda le tessiture sono state riconosciute tutte le caratteristiche descritte da OGNIBEN (1957): in particolare la presenza di ritmi a composizione prevalentemente dolomitica (fig. 1), il carattere brecciato del calcare con evidenti segni di cementazione secondaria (fig. 2), i fantasmi di cristalli di halite più o meno interessati da fenomeni di riempimento da parte di calcite spatica (fig. 3). Sono altresì da segnalare nei campioni della sezione n. 4 (Grotte) cristalli di celestina di natura secondaria in piccole geodi nel calcare (fig. 4) ed impronte di cristalli di NaCl riempite di calcite micritica di probabile origine vadosa (fig. 5).

### Sezione n. 1, tabella n. 1

Si tratta di un affioramento di 20 m di potenza ca., interessato da faune fossili a

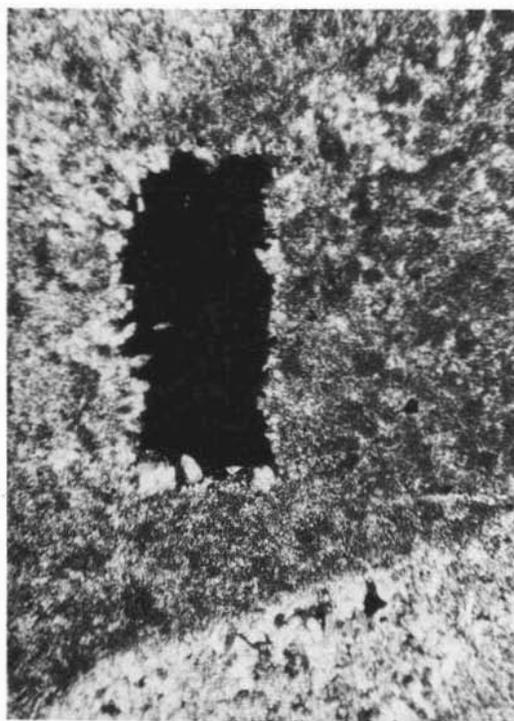


Fig. 3. — Impronta di un originario cristallo di NaCl con incipiente formazione di calcite lungo i bordi. Ingr. 40 X, Nicols +.



Fig. 4. — Cristalli di Celestina nel calcare brecciato e vacuolare. Sezione n. 4 (Grotte). Ingr. 130 X, Nicols +.

foraminiferi planctonici con qualche rara presenza di bentonici.

La sequenza litologica è costituita da banchi di calcare più o meno marnoso di 20-30 cm di spessore, dall'aspetto compatto, a frattura concoide. In sezione sottile i campioni studiati presentano una tessitura microcristallina, in cui il carbonato ingloba e riempie i resti, sempre ben conservati, di varie specie di foraminiferi, principalmente Globigerinidi.

Mentre i rapporti isotopici del carbonio si mantengono essenzialmente prossimi a zero, il  $\delta^{18}\text{O}$ , pur con oscillazioni abbastanza ampie, tende verso valori al limite di quelli chiaramente marini, con tendenze prossime ad un ambiente moderatamente ristretto, sino a + 3,27‰.

*Interpretazione:* per molti aspetti l'ambiente di formazione di questo sedimento può essere considerato marino, in buon accordo con le ricche faune pelagiche. La positivizzazione dei rapporti isotopici dell'ossigeno durante alcuni intervalli della sedimentazione potrebbe essere dovuta al carbonato

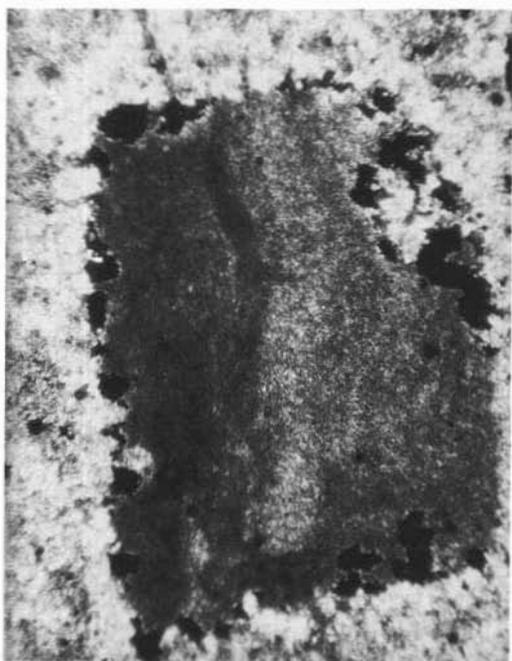


Fig. 5. — Impronta di cristallo originario di NaCl riempito da calcite micritica di probabile origine vadosa. Ingr. 130 X, Nicols +.

TABELLA 1  
Sezione n. 1

Sul lato destro della S.S. 189 fra Palermo ed Agrigento, in contrada Fiumazza. I campioni sono elencati dal basso verso l'alto

Campione	Minerali	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1 - Calcare dolomitico	Calcite, Dolomite	- 0.19	+ 0.50
2 - Calcare dolomitico	Calcite, Dolomite	- 1.23	+ 0.45
3 - Calcare	Calcite, Quarzo	- 1.56	- 1.02
4 - Calcare	Calcite, Quarzo	- 1.65	+ 1.90
5 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.32	- 1.24
6 - Calcare dolomitico	Calcite, Dolomite, Quarzo	+ 2.49	- 0.75
7 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.36	- 1.07
8 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.34	- 1.65
9 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.75	+ 0.09
10 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 3.06	- 1.31
11 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 3.14	- 1.43
12 - Calcare	Calcite, Quarzo	- 0.16	+ 1.78
13 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 2.51	+ 1.29
14 - Calcare	Calcite, Quarzo	- 1.10	+ 0.91
15 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.84	+ 0.17
16 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 2.77	+ 1.14
17 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 3.20	- 0.94
18 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 3.06	- 1.41
19 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 2.18	+ 1.30
20 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.59	+ 1.62
21 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.62	+ 1.33
22 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 2.54	- 0.74
23 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 3.02	+ 0.03
24 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 3.27	- 0.84
25 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 2.40	+ 0.97
26 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 3.19	+ 1.82
27 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.81	+ 0.20
28 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.32	- 1.52
29 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.80	+ 1.25
30 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.39	- 1.58
31 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.63	- 0.70
32 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 2.26	- 0.64
33 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 2.01	+ 0.06
34 - Calcare	Calcite, Quarzo	- 1.49	+ 0.50

secondario presente nei campioni, generatosi in condizioni diverse rispetto alla roccia e quindi con composizione isotopica non omogenea con il sedimento stesso.

Sezione n. 2, tabella n. 2

Si tratta di una sezione di non grande potenza, sulla S.P. Aragona-S. Elisabetta.

In situ la serie in esame si presenta come un pacco di strati inclinati di 20° ca. ed immergenti in direzione Est, con aspetto marnoso, spesso friabile. La tessitura dei campioni, esaminata in sezione sottile, ha manifestato vistosi esiti di brecciatura con ampi vacuoli più o meno riempiti di carbonato secondario.

Non sono stati qui riscontrati esiti di dissoluzione di alogenuri, altrove tipici degli affioramenti di calcare di base (OGNIBEN, 1957).

Le fasi mineralogiche presenti sono essenzialmente la calcite, tranne nel campione alla base, e la dolomite che si presenta sempre in quantità ridotte quando è associata alla calcite.

TABELLA 2  
Sezione n. 2

Sul lato sinistro della S.P. Aragona - S. Elisabetta al km 8,200. I campioni sono elencati dal basso verso l'alto

Campione	Minerali	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1 - Dolomia	Dolomite, Quarzo	+ 7.42	- 14.50
2 - Calcare	Calcite, Dolomite, Quarzo	+ 4.33	- 30.27
3 - Calcare	Calcite, Dolomite, Quarzo	+ 5.93	- 24.46
4 - Calcare	Calcite, Dolomite, Quarzo	+ 6.75	- 17.24
5 - Calcare	Calcite, Dolomite, Quarzo	+ 4.17	- 23.05
6 - Calcare	Calcite, Dolomite, Quarzo	+ 1.24	- 38.53
7 - Calcare	Calcite, Dolomite, Quarzo	+ 2.10	- 48.36
8 - Calcare	Calcite, Dolomite, Quarzo	+ 0.47	- 18.06
9 - Calcare	Calcite, Dolomite, Quarzo	+ 5.22	- 9.57

TABELLA 3  
Sezione n. 3

Sulla S.P. S. Elisabetta-Aragona al km 6, sul lato sinistro. I campioni sono elencati dal basso verso l'alto

Campione	Minerali	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.94	+ 0.03
2 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.18	+ 0.56
3 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.75	+ 0.10
4 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.67	+ 0.18
5 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.78	+ 0.19
6 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.71	+ 0.32
7 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.25	+ 0.58
8 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.02	+ 0.47
9 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.06	+ 0.50
10 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.39	+ 0.11
11 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.09	+ 0.24
12 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.86	+ 0.51
13 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.90	+ 0.21
14 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.73	+ 0.09
15 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.22	+ 0.40
16 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.93	+ 0.32
17 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.15	+ 0.62
18 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.18	+ 0.35
19 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.75	+ 0.09
20 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.14	+ 0.65
21 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.86	+ 0.17
22 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.00	+ 0.31
23 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.80	0.00
24 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.01	+ 0.31
25 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.64	- 0.20
26 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.80	+ 0.08
27 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.87	+ 0.16
28 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.74	+ 0.05
29 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.01	- 0.05
30 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.37	- 0.28
31 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.84	- 0.03
32 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.88	- 0.10
33 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.03	+ 0.04
34 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.13	+ 0.16
35 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.00	- 0.09
36 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.83	- 0.14
37 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.82	0.00
38 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.12	+ 0.45
39 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.02	+ 0.16
40 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.07	+ 0.25
41 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 1.28	+ 0.43

I valori di composizione isotopica dell'ossigeno sono attestati, quasi sempre, su termini sensibilmente positivi che indicano un ambiente di formazione di acque marine evaporanti che hanno mantenuto per quasi tutta la durata della deposizione valori di concentrazione molto elevati.

I valori del  $\delta^{13}\text{C}$  estremamente negativi

(con un massimo di — 48,36 ‰) indicano un'alterazione dell'originaria composizione isotopica, verificatasi durante la diagenesi e dovuta alla produzione di CO<sub>2</sub> biogenica, probabilmente legata a fenomeni di riduzione batterica del solfato preesistente. Ciò risulta abbastanza comune in affioramenti calcarei prossimi ad orizzonti mineralizzati a zolfo e riportati in letteratura da DESSAU et alii (1959, 1962) e PIERRE (1974).

### Sezione n. 3, tabella n. 3

Si tratta di un affioramento di trubi di una certa potenza (60 m ca.) interessato da una tettonica che ne ha ulteriormente allungato lo sviluppo lineare. La sezione si trova nei pressi dell'abitato di S. Elisabetta e sovrasta la strada che da Aragona accede al paese per circa 100 m in linea d'aria.

La successione è stata campionata e presa in considerazione come termine di paragone rispetto agli altri affioramenti qui studiati per evidenziare le differenze, sia di indole tessiturale che geochimico-isotopiche, fra un calcare di chiara ambientazione marina, quale il trubo pliocenico, e i calcari più o meno evaporitici incontrati in questo studio.

In particolare, è interessante notare come le analogie fra questa sezione e la n. 1 non si fermano a motivi tessiturali ed in parte composizionali, pur nella diversità di alcuni risultati isotopici sopra spiegati.

### Sezione n. 4, tabella n. 4

Si tratta di un affioramento di circa 150 m di potenza in successione stratigrafica sul tripoli. In campagna il litotipo in esame si presenta laminato nella parte bassa per poi divenire meno compatto con il prosieguito della sequenza.

TABELLA 4

### Sezione n. 4

In contrada Lumia, nei pressi dell'abitato di Grotte. I campioni sono elencati dal basso verso l'alto

Campione	Minerali	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1 - Dolomia	Dolomite, Quarzo	+ 7.96	- 12.82
2 - Dolomia	Dolomite, Quarzo	+ 7.57	- 13.85
3 - Dolomia	Dolomite	+ 7.84	- 13.00
4 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.89	- 8.07
5 - Calcare	Calcite	+ 1.04	- 8.39
6 - Calcare	Calcite, Aragonite	+ 0.87	- 9.33
7 - Calcare	Calcite	+ 0.44	- 4.99
8 - Calcare	Calcite	+ 0.02	- 5.01
9 - Calcare	Calcite, Quarzo	+ 0.31	- 5.10

In sezione sottile i primi tre campioni, a sola dolomite, presentano una fittissima laminazione caratterizzata dall'alternanza dolomite micritica-dolomite a mosaico, con frammenti di quarzo a spigoli vivi disseminati; si notano inoltre adunamenti e/o disseminazioni di individui molto piccoli di pirite più o meno alterata.

I sei campioni successivi hanno un aspetto estremamente brecciato e sono interessati, come i termini sottostanti, dalla presenza di pirite. In questi campioni, olocalcifici, si rinvengono vistosi esiti di dissoluzione di individui di NaCl ed iniziale riempimento concentrico dei vuoti formatisi.

La composizione isotopica dell'ossigeno presenta valori molto positivi nelle laminita a dolomite, mentre nei termini successivi della serie scende a valori prossimi a zero.

Nell'ipotesi di una dolomite primaria in ambiente evaporitico valori così positivi del  $\delta^{18}\text{O}$  non significano necessariamente condizioni genetiche in ambiente marino fortemente ristretto in quanto, come è noto, nella precipitazione diretta a temperatura ambiente può verificarsi un frazionamento isotopico fra calcite e dolomite coesistenti risultando quest'ultima tendenzialmente arricchita in  $^{18}\text{O}$  di circa il 4 ‰ rispetto alla prima (NORTHROP e CLAYTON, 1966; O'NEIL ed EPSTEIN, 1966). Quindi, un'ipotetica calcite coesistente con le dolomiti qui studiate avrebbe un rapporto isotopico positivo, nell'ossigeno, intorno a + 4 ‰ - + 5 ‰.

I rapporti isotopici del carbonio subiscono anch'essi un notevole spostamento da termini molto negativi, nei campioni a sola dolomite, sino a valori meno negativi con i campioni successivi.

*Interpretazione:* per i primi termini della serie le composizioni isotopiche fanno pensare ad una genesi di acque marine evaporanti con apporti di CO<sub>2</sub> da ossidazione della sostanza organica; i successivi campioni potrebbero essere testimoni di un ingresso nel sistema di acque dolci sottoposte poi ad un'intensa evaporazione.

Lo spostamento della composizione isotopica del carbonio verso termini via via meno negativi può significare una diminuzione del contributo di CO<sub>2</sub> da ossidazione della sostanza organica e quindi un maggiore apporto percentuale di HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> disciolto nelle

acque meteoriche, i cui valori medi del  $\delta^{13}\text{C}$  non si discostano da quelli dei campioni sommitali della serie.

#### Sezione 5, tabella 5

Si tratta di un piccolo affioramento di qualche metro di potenza. Anche in campagna, come poi in sezione sottile, l'aspetto dei campioni risulta microlaminare alla base ed in parte del secondo campione, vero e proprio termine di passaggio alle tessiture brecciate, tipiche dei successivi campioni, interessati da fenomeni di dissoluzione di individui cristallini di NaCl.

Le piccole disseminazioni, lungo le vene di carbonato secondario, di individui cristallini di pirite rimangono sempre evidenti ma in misura minore in quanto visto nella precedente sezione.

La composizione isotopica dell'ossigeno permane più o meno attestata entro valori medi normali o moderatamente negativi, come, del resto, il  $\delta^{13}\text{C}$  che, da termini iniziali piuttosto negativi, passa poi a valori quasi normali.

TABELLA 5  
Sezione n. 5

Sulla S.P. Grotte-Racalmuto in località Stazione di Grotte. I campioni sono elencati dal basso verso l'alto

Campione	Minerali	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1 - Calcare	Calcite	- 3.34	- 4.21
2 - Calcare	Calcite, Quarzo	- 1.51	- 2.53
3 - Calcare	Calcite	- 2.21	- 2.06
4 - Calcare	Calcite	- 2.27	- 1.76
5 - Calcare	Calcite	- 2.60	- 2.79
6 - Calcare	Calcite	- 1.05	- 2.07

*Interpretazione:* dai risultati ottenuti si può ipotizzare che questa sezione rappresenti un termine di passaggio da un ambiente salmastro verso facies via via più chiaramente marine normali; infatti, la composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio non mostrano alcuna evidenza di un ambiente marino ristretto.

La variazione della composizione isotopica dal basso verso l'alto potrebbe essere indice di un passaggio da un ambiente salmastro ad una facies litorale caratterizzata da fenomeni di smantellamento ed erosione di un preesistente corpo calcareo.

#### Sezione n. 6, tabella n. 6

Si tratta di una sezione di circa 20 metri di potenza formata da una serie di strati calcarei con spessore di circa un metro.

La mineralogia è estremamente omogenea, olocalcitica, con la sola presenza dell'aragonite, in quantità ridotte, nel campione n. 14. Lo studio in sezione sottile ha permesso di evidenziare anche in questo caso, vistosi esiti di brecciatura accompagnati da fenomeni di dissoluzione di preesistenti individui cubici di halite spesso riempiti da carbonato di genesi secondaria.

Il grafico delle composizioni isotopiche (fig. 7) consente di notare una specularità di comportamento fra le variazioni del  $\delta^{18}\text{O}$  e del  $\delta^{13}\text{C}$ .

TABELLA 6

#### Sezione n. 6

A SW dell'abitato di Racalmuto sulle pendici meridionali del Cozzo della Loggia. I campioni sono elencati dal basso verso l'alto

Campione	Minerali	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1 - Calcare	Calcite	- 0.04	- 7.93
2 - Calcare	Calcite	+ 0.44	- 9.82
3 - Calcare	Calcite	- 1.54	- 7.22
4 - Calcare	Calcite	+ 0.56	- 11.07
5 - Calcare	Calcite	+ 0.99	- 11.43
6 - Calcare	Calcite	+ 0.09	- 10.81
7 - Calcare	Calcite	+ 2.90	- 14.08
8 - Calcare	Calcite	- 0.36	- 11.31
9 - Calcare	Calcite	- 1.12	- 9.17
10 - Calcare	Calcite	+ 1.12	- 15.51
11 - Calcare	Calcite	+ 1.58	- 16.48
12 - Calcare	Calcite	- 0.60	- 15.25
13 - Calcare	Calcite	- 1.98	- 12.09
14 - Calcare	Calcite, Aragonite	- 1.78	- 9.58
15 - Calcare	Calcite	+ 1.24	- 19.25
16 - Calcare	Calcite	- 0.20	- 10.30
17 - Calcare	Calcite	- 1.49	- 6.29
18 - Calcare	Calcite	+ 0.04	- 8.42
19 - Calcare	Calcite	+ 0.11	- 12.93
20 - Calcare	Calcite	- 1.61	- 6.16
21 - Calcare	Calcite	+ 0.92	- 8.12

A termini più chiaramente negativi del  $\delta^{13}\text{C}$  corrisponde quasi sempre in sezione sottile un aumento della quantità di pirite presente nei campioni.

Il  $\delta^{18}\text{O}$  subisce variazioni non eccessive rimanendo attestato mediamente entro valori non troppo lontani da zero.

*Interpretazione:* si è qui forse di fronte ad un bacino lacustre la cui acqua ha disciolto sali preesistenti e quindi presenti in concentrazioni piuttosto elevate, nonostante l'origine meteorica delle acque.

Il lago si manterrebbe in condizioni di stato semistazionario con apporti di  $\text{HCO}_3^-$ , sostanza organica e ossigeno molecolare disciol-

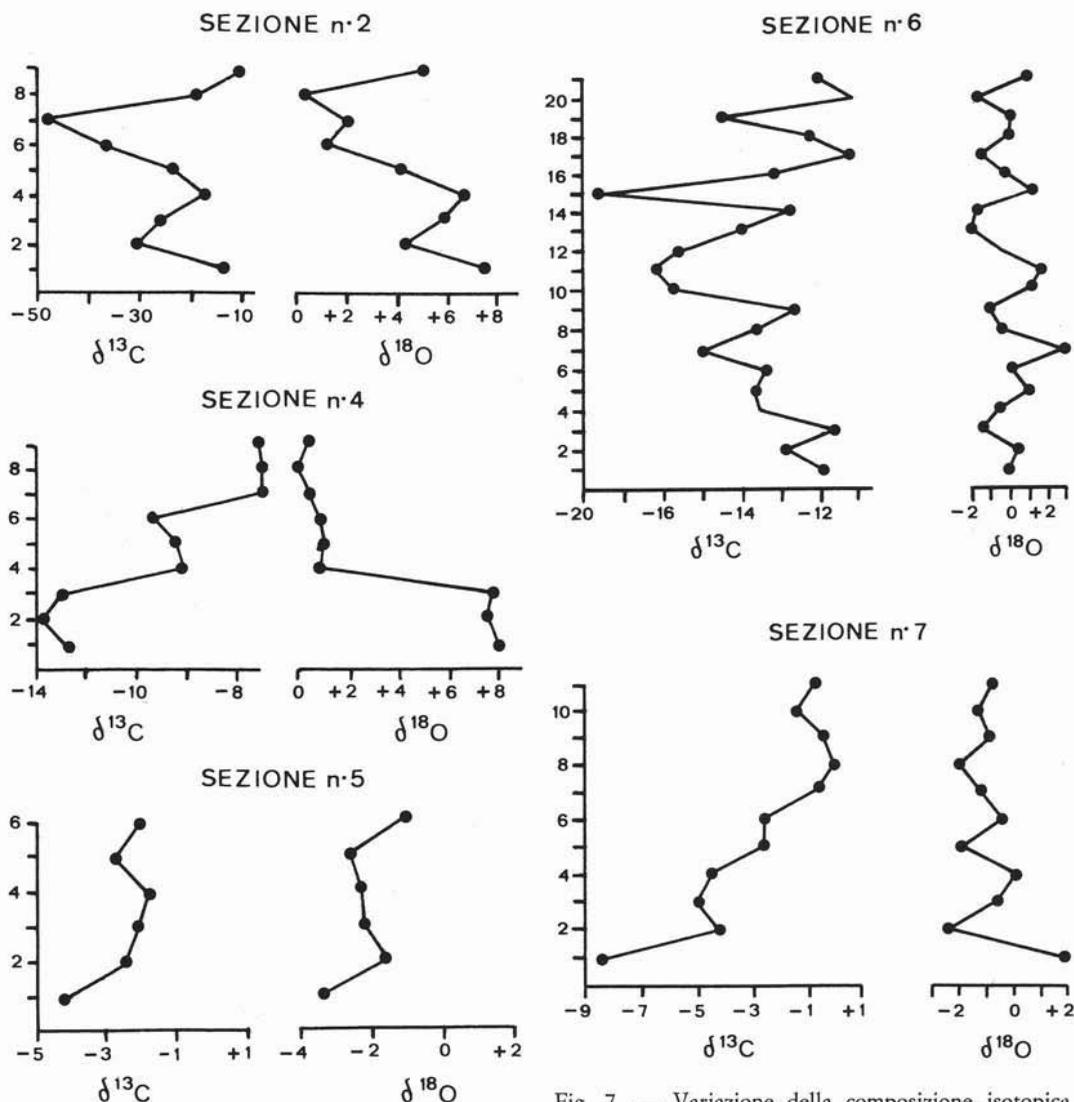


Fig. 6. — Variazione della composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio nei carbonati delle sezioni n. 2, 4 e 5. In ordinata viene riportata la successione dei campioni.

Fig. 7. — Variazione della composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio nei carbonati delle sezioni n. 6 e 7. In ordinata viene riportata la successione dei campioni.

to da parte di acque continentali. L' $\text{HCO}_3^-$  precipiterebbe dando carbonati con rapporto  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  direttamente legato alle condizioni di precipitazione ed un rapporto  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  dell'ordine della composizione isotopica del bicarbonato in soluzione.

Sia in fase sindeposizionale che postdeposizionale potrebbe essersi verificata una riduzione del solfato, presente nell'acqua interstiziale, da parte della sostanza organica o

di flore batteriche supportate dalla sostanza organica stessa, con produzione di  $\text{CO}_2$  molto negativa, precipitazione del relativo carbonato, essendosi rese disponibili quantità variabili di  $\text{Ca}^{++}$  e precipitazione di pirite.

Le punte di maggiore negativizzazione del  $\delta^{13}\text{C}$  del carbonato totale dovrebbero corrispondere ad un maggiore apporto di carbonato di questo ultimo tipo rispetto a quello precipitato a partire dal bicarbonato disciolto nelle acque di apporto continentale.

TABELLA 7  
Sezione n. 7

A NE dell'abitato di Racalmuto sulle pendici settentrionali del Pizzo di Blasco. I campioni sono elencati dal basso verso l'alto

Campione	Minerali	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$
1 - Calcare	Calcite	+ 1.67	- 8.31
2 - Calcare	Calcite	- 2.39	- 4.21
3 - Calcare	Calcite, Aragonite	- 0.64	- 5.05
4 - Calcare	Calcite, Celestina	+ 0.10	- 4.50
5 - Calcare	Calcite	- 1.93	- 2.59
6 - Calcare	Calcite	- 0.43	- 2.64
7 - Calcare	Calcite	- 1.22	- 0.69
8 - Calcare	Calcite	- 2.05	+ 0.08
9 - Calcare	Calcite	- 0.95	- 0.40
10 - Calcare	Calcite	- 1.28	- 1.42
11 - Calcare	Calcite	- 0.80	- 0.70

### Sezione n. 7, tabella n. 7

Si tratta di una serie dello spessore di ca. 20 m, dall'aspetto caotico, con chiare evidenze di brecciatatura già sulla scala dell'affioramento.

In sezione sottile la brecciatatura è molto evidente ed è accompagnata da esiti di dissoluzione di cubi di NaCl. Non mancano piccole disseminazioni di pirite, spesso circondate da aloni e chiazze di alterazione.

La composizione isotopica dell'ossigeno rimane, nella maggior parte dei casi, entro valori moderatamente negativi con poche eccezioni, mentre il  $\delta^{13}\text{C}$  subisce un'evoluzione abbastanza marcata da termini sensibilmente negativi sino a valori compatibili con un ambiente marino.

**Interpretazione:** anche qui si potrebbe essere di fronte a dei termini di passaggio fra due ambienti di formazione diversi. I primi campioni hanno composizioni isotopiche che potrebbero evidenziare un inizio della deposizione in ambiente lacustre o lagunare sottoposto ad evaporazione di entità variabile con precipitazione di carbonato con  $\delta^{13}\text{C}$  sensibilmente negativo e  $\delta^{18}\text{O}$  piuttosto variabile (campioni dal n. 1 al n. 4). L'evoluzione dei dati isotopici mostra poi un passaggio della sequenza verso termini compatibili con una ambientazione marina i cui valori di composizione isotopica, sia dell'ossigeno che del carbonio, sono compatibili con quelli rilevati negli ultimi termini della serie.

### Conclusioni

L'insieme dei dati mineralogico-tessiturale e geochimico-isotopici relativi ai 7 affioramenti qui studiati consente di trarre alcune

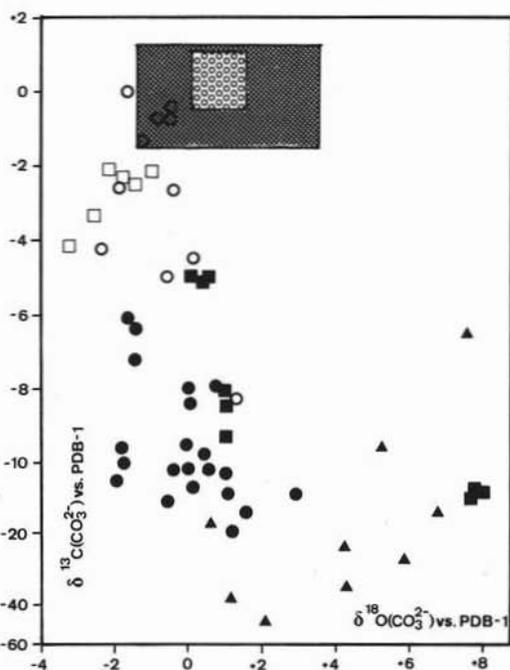


Fig. 8. — Composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio nei campioni di calcare di base e di trubi analizzati. Le aree punteggiate coprono l'intervallo dei valori ottenuti per la sezione n. 1 e per la sezione n. 3 (area a cerchietti); i triangoli si riferiscono ai campioni della sezione n. 2; i quadrati pieni alla sezione n. 4; i quadrati alla sezione n. 5; i cerchi pieni alla sezione n. 6 e i cerchi alla sezione n. 7.

considerazioni sulla genesi dei carbonati evaporitici dei bacini di Aragona-Comitini, S. Elisabetta, Grotte e Racalmuto.

In primo luogo si è, una volta ancora, evidenziata la notevole variabilità di parametri genetici fra i diversi affioramenti di calcare di base, variabilità spesso evidente, per mezzo dei dati isotopici anche nell'ambito dello stesso affioramento, con bruschi salti della composizione isotopica nel giro di pochi decimetri di spessore (sezioni n. 2, n. 4, n. 6) (figg. 6 e 7).

I dati tessiturale concernenti i campioni di questo studio sono in buon accordo con quanto riscontrato da altri autori a proposito degli affioramenti di calcare di base in Sicilia (OGNIBEN, 1957; SCHREIBER et al., 1976).

Dal grafico riassuntivo delle composizioni isotopiche riportato in fig. 8 si nota inoltre come tra i campioni qui studiati siano ben

rappresentati sia quelli deposti in condizioni evaporitiche e la cui composizione isotopica ha subito variazioni durante la diagenesi, sia quelli formati in facies dominate dall'apporto di acque continentali.

L'esame di affioramenti calcarei nell'ambito di una delle zone maggiormente interessate da mineralizzazioni a zolfo ci ha inoltre consentito di incrementare il numero già considerevole dei campioni di calcare di base la cui composizione isotopica è stata intensamente influenzata da fenomeni diagenetici.

Si fa qui riferimento, ovviamente, ai fenomeni di riduzione batterica del solfato che hanno dato origine alle mineralizzazioni a zolfo con intensissimo apporto di  $\text{CO}_2$  metabolica, la cui inconfondibile caratterizzazione ( $\delta^{13}\text{C}$  estremamente negativi, sino a  $-40$ ,

— 50 ed oltre) è uno degli aspetti più vistosi di questi processi.

Si deve comunque rilevare che l'eccezionale variabilità delle condizioni ambientali (cosa del resto già ripetutamente rilevata in altre note sull'argomento) spingerebbe ad uno studio di estremo dettaglio di alcuni particolari livelli, studio da condurre con tutti i mezzi oggi disponibili nel campo della Mineralogia, Petrografia e Geochimica del sedimentario.

In particolare, ciò potrebbe contribuire a gettare maggiore luce su alcuni problemi specifici quali, per esempio, le condizioni ambientali durante la sedimentazione tripolacea ed al passaggio fra il tripoli e calcare di base e la cronologia dei primissimi eventi evaporitici.

#### BIBLIOGRAFIA

- 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. S.I.M.P., 36, 619-637.
- DECIMA A., WEZEL F.C. (1971) - *Osservazioni sulle evaporiti messiniane della Sicilia centro-meridionale*. Riv. Min. Sic., 130-132, pp. 172-187.
- DECIMA A., WEZEL F.C. (1973) - *Late Miocene evaporites of central sicilian basin, Italy*. In RYAN W.B.F., HSÜ K.J. et al. (1973) - *Initial report of the D.S.D.P. Vol. XIII*, Washington (U.S. Gover. Print. Off.), 1234-1241.
- DESSAU G., GONFIANTINI R., TONGIORGI E. (1959) - *L'origine dei giacimenti solfiferi italiani alla luce delle indagini isotopiche sui carbonati della Serie Gessoso-Solfifera della Sicilia*. Boll. Serv. Geol. Ital., 81, 313-348.
- DESSAU G., JENSEN M.L., NAKAI N. (1962) - *Geology and isotopic studies of Sicilian sulfur deposits*. Econ. Geol., 57, 410-438.
- LONGINELLI A. (1979-80) - *Isotope geochemistry of some messinian evaporites: paleoenvironmental implications*. Paleogeogr. Paleoclim. Paleoecol., 29, 95-123.
- NORTHROP D.A., CLAYTON R.N. (1966) - *Oxygen isotope fractionation in systems containing dolomite*. J. Geol., 74, 2, 174-196.
- OGNIBEN L. (1957) - *Petrografia della serie gessoso-solfifera siciliana e considerazioni relative*. Mem. Descr. Carta Geol. d'Italia, 33, 1-275.
- O'NEIL J., EPSTEIN S. (1966) - *Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite-carbon dioxide*. Science, 152, 198-201.
- PIERRE C. (1974) - *Contribution à l'étude sédimentologique et isotopique des évaporites messiniennes de la Méditerranée: implications géodynamiques*. Tesi, Università di Parigi.
- SCHREIBER B.CH. (1973) - *Survey of the physical features of messinian chemical sediments*. In Messinian Events in the Mediterranean, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, London, pp. 101-110.
- SCHREIBER B.CH., FREIDMAN G.M. (1976) - *Depositional environments of Upper Miocene (Messinian) evaporites of Sicily as determined from analysis of intercalated carbonates*. Sedimentology, 23, 255-270.