

## Frazionamento isotopico dell'idrogeno dell'acqua di cristallizzazione della kainite e studio del deposito di Racalmuto, Serie gessoso-solfifera, Sicilia

PAOLO CENSI

Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica, Via Archirafi 36, 90123 Palermo

**RIASSUNTO.** — È stato determinato sperimentalmente il fattore di frazionamento isotopico dell'idrogeno fra acqua di cristallizzazione della kainite ed acqua madre, ad 83°C.

I dati ottenuti mostrano un arricchimento isotopico dell'idrogeno di  $4,8 \pm 0,3\text{‰}$  nel sistema minerale/soluzione ed un buon accordo fra i dati di  $\delta D$  e  $\delta^{18}O$ .

I fattori di frazionamento isotopico dell'ossigeno e dell'idrogeno relativi al sistema acqua di cristallizzazione/acqua madre ed i valori ottenuti per i campioni di kainite del deposito salino di Racalmuto indicano un'origine primaria di questo sale da acqua marina in un ambiente evaporitico indisturbato.

*Parole chiave:* Frazionamento isotopico, evaporiti, acqua di cristallizzazione.

**HYDROGEN ISOTOPIC FRACTIONATION OF CRYSTALLIZATION WATER OF KAINITE AND STUDY OF RACALMUTO SALT DEPOSIT FROM «SERIE GESSOSO-SOLFIFERA», SICILY**

**ABSTRACT.** — The fractionation factor of hydrogen isotopes between the kainite crystallization water and parent solution was experimentally determined.

The inferred data show an hydrogen enrichment of  $+4,8 \pm 0,3\text{‰}$  in mineral/water system and a good agreement between  $\delta^{18}O$  e  $\delta D$  data.

Isotopic fractionation factors for oxygen and hydrogen relative to crystallization water/mother water system of kainite from Racalmuto (Agrigento, Sicily) salt deposit and the obtained values from natural samples indicate a primary origin of the kainite from sea water in undisturbed evaporitic environment.

*Key words:* Isotopic fractionation, evaporites, crystallization water.

### Introduzione

L'interesse scientifico circa la genesi dei depositi salini e la sequenza di deposizione delle fasi mineralogiche per evaporazione dell'acqua di mare hanno preso le mosse dalle prime ricerche di USIGLIO (1849) sull'acqua del Mediterraneo.

Con l'avvento delle metodologie geochimico-isotopiche si è sviluppato un filone di ricerca volto alla comprensione delle variazioni dei rapporti isotopici nelle brine sottoposte ad evaporazione (CRAIG e GORDON, 1965; GONFIANTINI, 1965; LLOYD, 1966; SOFER e GAT, 1972; 1975; FRIEDMAN et al., 1976; LEVY, 1977; NADLER e MAGARITZ, 1980 ed altri). Contemporaneamente diversi ricercatori hanno tentato di ricavare dati di natura paleoambientale dalla conoscenza della composizione isotopica dell'acqua di cristallizzazione del gesso e dai fattori di frazionamento isotopico esistenti fra questa e l'acqua madre del sale (GONFIANTINI e FONTES, 1963; FONTES, 1965, 1966; PIERRE, 1974; SOFER, 1978; LONGINELLI 1979-1980).

Recentemente CENSI (1986) ha evidenziato, in accordo con le osservazioni di MATSUBAYA e SAKAI (1973) e di HALAS e KROUSE (1982), come processi di ricristallizzazione accompagnati da parziali scambi isotopici con

acque interstiziali possano alterare l'originaria composizione isotopica dell'acqua di cristallizzazione di gessi facenti parte di orizzonti evaporitici di vecchia età.

Essendo quindi dubbia l'attendibilità di questi dati si è pensato di utilizzare, per studi paleoambientali, il frazionamento isotopico fra acqua di cristallizzazione della kainite ed acqua madre poiché questo sale è inserito, nel bacino esaminato, in un ambiente geologico maggiormente conservativo nei confronti della composizione isotopica della propria acqua di cristallizzazione. Purtroppo l'assenza nell'area di coltivazione mineraria campionata di orizzonti gessosi non ha permesso un parallelo studio della composizione isotopica dell'acqua di cristallizzazione di questo solfato.

Sulla scorta del fattore di frazionamento isotopico dell'ossigeno fra acqua di cristallizzazione della kainite e soluzione madre (CENSI, 1986) e misurando l'analogo fattore di frazionamento isotopico dell'idrogeno, con questo studio è stata tentata una ricostruzione dell'ambiente di deposizione dei livelli di kainite campionati.

### Procedure analitiche

I campioni in oggetto provengono da livelli diversi della miniera di Racalmuto (AG) ed alcuni di loro sono stati in precedenza studiati da CENSI (1986) sia per gli aspetti mineralogici che per quelli isotopici dell'ossigeno dell'acqua di cristallizzazione. Per quanto riguarda i campioni MRC 8a, 10a, 12a essi fanno parte di orizzonti vicini a quelli dei campioni 8, 10, 12 ma di aspetto differente.

Alcune aliquote (50 g) provenienti dalla disidratazione di uno stesso campione sono state reidratate, con acque a composizione isotopica diversa e conosciuta, a 83°C per 72 h all'interno di bottiglie di vetro pirex. L'eccesso di acqua, a reidratazione avvenuta, è stata rimossa ed il reidrato è stato lavato con acetone il cui eccesso è stato asportato sottovuoto a temperatura ambiente. L'uso di contenitori ermetici si è reso necessario per ovviare a perdite di vapore che avrebbero alterato gli originari valori di composizione isotopica dell'acqua all'atto della reidratazione. L'ulteriore disidratazione e raccolta dell'acqua di cristallizzazione

ne così ottenuta è stata compiuta ponendo il reidrato in forno a 370°C sottovuoto e raccogliendo l'acqua di cristallizzazione in una trappola raffreddata ad azoto liquido. La composizione isotopica dell'ossigeno e dell'idrogeno è stata determinata secondo le procedure di EPSTEIN e MAYEDA (1953) e BIGELEISEN et al. (1952) rispettivamente.

I valori di composizione isotopica sono espressi in unità  $\delta^0/00$ , vs. lo standard V-SMOW (GONFIANTINI, 1978). La riproducibilità analitica è di  $\pm 1,0^0/00$  per il  $\delta D$  e di  $\pm 0,20^0/00$  per il  $\delta^{18}O$ . I dati ottenuti, unitamente a quelli noti dell'acqua utilizzata negli

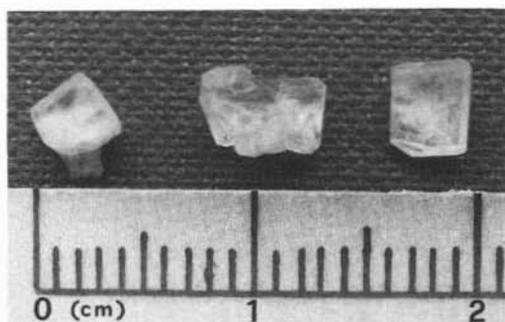


Fig. 1. — Cristalli di leonite ottenuti per idratazione a 40°C (vedi testo).

TABELLA 1

Composizione isotopica dell'ossigeno e dell'idrogeno dell'acqua di cristallizzazione di kainiti della miniera di Racalmuto, Sicilia

Campione	$\delta^{18}O^*$	$\delta D^*$	$\delta^{18}O^{**}$	$\delta D^{**}$
MRC 1	+24,79	+22,7	+10,69	+17,9
MRC 2	+24,23	+16,0	+10,13	+11,2
MRC 3	+23,40	+16,6	+ 9,30	+11,8
MRC 4	+23,92	+18,9	+ 9,82	+14,1
MRC 5	+23,27	+14,6	+ 9,17	+ 9,8
MRC 6	+24,62	+23,8	+10,52	+19,0
MRC 7	+23,62	+16,1	+ 9,52	+11,3
MRC 8	+24,36	+22,9	+10,26	+18,1
MRC 8a	+24,91	+24,1	+10,81	+19,3
MRC 9	+23,67	+15,8	+ 9,57	+11,0
MRC10	+23,41	+16,0	+ 9,31	+11,2
MRC10a	+24,26	+21,2	+10,16	+16,4
MRC11	+24,58	+21,9	+10,48	+17,1
MRC12	+23,25	+14,3	+ 9,15	+ 9,5
MRC12a	+23,01	+14,4	+ 8,91	+ 9,6

\* Valori di composizione isotopica dell'acqua di cristallizzazione estratta dai campioni (vedi Censi, 1986).

\*\* Valori corretti per gli effetti di frazionamento isotopico dovuti alla cristallizzazione.

esperimenti, hanno permesso di calcolare il frazionamento isotopico medio dell'idrogeno fra acqua di cristallizzazione della kainite (cw) ed acqua madre (s) alla temperatura citata. La scelta della temperatura è stata condizionata da:

— la disidratazione della kainite a 370°C produce langbeinite e silvite;

— la reidratazione a 83°C ripristina l'originaria kainite, mentre a temperature inferiori si ha la formazione anche di altre fasi idrate (BRAITSCH, 1971). A 40°C è stata osservata la formazione di leonite in grossi cristalli (Fig. 1).

### Risultati ottenuti e discussione

I dati di composizione isotopica dell'idrogeno e dell'ossigeno (questo lavoro e CENSI, 1986) dell'acqua di cristallizzazione (cw) delle kainiti naturali esaminate sono riportati in

TABELLA 2

*Composizione isotopica dell'idrogeno delle soluzioni (s) e delle acque di cristallizzazione (cw) delle kainiti neoformate, a 83°C, e relativi fattori di frazionamento ( $\alpha$ ) e di arricchimento ( $\epsilon$ ) isotopici*

Esperimento	$\delta D_{(s)}$	$\delta D_{(cw)}$	$\alpha D$	$\epsilon D^{(1)}$
n° 1	- 9.4	- 4.9	1.0045	+4.5
n° 2	- 9.4	- 4.5	1.0049	+4.9
n° 3	- 9.4	- 4.7	1.0047	+4.7
n° 4	- 44.9	- 39.9	1.0050	+5.0
n° 5	- 44.9	- 40.3	1.0046	+4.6
n° 6	- 44.9	- 39.7	1.0052	+5.2

(1)  $\epsilon^{18}O = 14.1\%$ , a 83°C (Censi, 1986).

Tab. 1, unitamente ai valori corretti per gli effetti isotopici dovuti alla cristallizzazione. I frazionamenti isotopici sono riportati in CENSI (1986) per l'ossigeno ed in Tab. 2 per l'idrogeno.

L'arricchimento medio in D dell'acqua di cristallizzazione rispetto all'acqua madre risulta di 4,8‰ a 83°C. Ciò indica una tendenza di  $Mg^{++}$  e di  $K^+$  a coordinare preferenzialmente la specie HDO piuttosto che

$H_2O$ , analogamente a quanto avviene nel caso del borace (MATSUO et al., 1972) per elevati valori della forza ionica della soluzione.

I valori corretti di  $\delta^{18}O$  nell'acqua di cristallizzazione risultano compresi fra 8,91‰ e + 10,81‰. Essi sono sufficientemente simili a quelli riscontrati da AHARON et al. (1977) nel «Solar lake» ( $\delta^{18}O$  compresi fra + 5,6‰ e + 11,3‰). Invece si nota come i valori corretti di  $\delta D$  per l'acqua di cristallizzazione della kainite, compresi fra + 9,5‰ e + 19,3‰, siano notevolmente differenti da quelli propri delle acque del «Solar lake» che presentano un intervallo di valori di composizione isotopica dell'idrogeno compreso fra + 32,8‰ e + 44,1‰. Ciò è spiegabile considerando i dati di SOFER e GAT (1975) da cui appare evidente come le curve di evaporazione per soluzioni del medesimo elettrolita abbiano pendenza variabile a seconda della composizione isotopica del vapore sovrastante il sistema e dell'umidità presente nello stesso. Quindi a parità di intervallo coperto dai valori di  $\delta^{18}O$  fra acque del «Solar lake» ed acque madri delle kainiti esaminate, possono essere differenti gli analoghi intervalli propri dei valori di  $\delta D$  delle acque nei due casi. Inoltre, data la modesta umidità ambientale riscontrata nell'area del «Solar lake» (AHARON et al., 1977), è probabile che quelle acque non abbiano mai raggiunto durante l'evaporazione, una condizione di stato stazionario, neanche durante i periodi più caldi con conseguente assenza di scambi isotopici fra la brina ed il vapor d'acqua atmosferico isotopicamente più leggero.

In condizioni di elevata concentrazione delle soluzioni è infatti noto che l'andamento della composizione isotopica di un corpo evaporante, a basse frazioni liquide residue, subisce un'inversione di tendenza, arricchendosi in specie isotopicamente leggere, sino a raggiungere un valore stazionario di equilibrio, a causa di scambi isotopici all'interfaccia liquido-vapore, quando l'umidità ambientale eguaglia la pressione di vapore della brina (GAT, 1980; NADLER e MAGARITZ, 1980). Con ogni probabilità è questo lo stadio dell'evaporazione in cui ha avuto luogo la precipitazione dei sali potassici e ciò spiegherebbe perché i valori di  $\delta D$  misurati nelle acque di cri-

stallizzazione della kainite risultino più negativi di quelli delle brine del «Solar lake» ove l'evaporazione assume, per certi versi, i caratteri di una vera e propria distillazione a causa della modesta umidità ambientale.

I fattori di frazionamento isotopico calcolati per la kainite potrebbero non dipendere sensibilmente dalla temperatura e quindi i valori ottenuti a 83°C potrebbero essere applicati ai sistemi evaporitici attuali. Ciò per analogia con il comportamento di altri sali idrati studiati (SAVIN, 1980). Tuttavia nel caso del trona l' $\alpha$  D dipende in modo sensibile dalla temperatura. Quindi, in assenza di dati certi in merito si può solo assumere che i frazionamenti isotopici calcolati dipendano principalmente dalla composizione isotopica dell'acqua madre della kainite.

## Conclusioni

I dati di composizione isotopica delle kainiti naturali oggetto del presente studio forniscono alcune indicazioni circa l'ambiente di deposizione.

Dal grafico di Fig. 2 si nota il buon accordo fra i valori di composizione isotopica dell'ossigeno e dell'idrogeno e la loro disposizione lungo un trend lineare ( $y = 5,5x - 40,4$ ;  $r = 0,92$ ). È probabile che la deposizione della kainite da acqua di mare evaporante sia rappresentabile da un fascio di curve, simili fra loro ed aventi origine da un'acqua marina normale, cui corrisponderebbero kainiti depositatesi in condizioni diverse. L'allineamento riscontrato potrebbe rappresentare soltanto lo stadio terminale del processo, a cristallizzazione avvenuta.

Gessi provenienti da aree vicine a quelle di campionamento delle kainiti esaminate presentano valori corretti di composizione isotopica delle acque di cristallizzazione allineati lungo rette di evaporazione caratterizzate da coefficienti angolari piuttosto simili fra loro (CENSI, 1984). Ciò potrebbe significare che, almeno nell'area di Milena-Montedoro-Racalmuto, le condizioni climatiche dell'ambiente di deposizione delle facies solfatiche siano rimaste abbastanza simili con l'evolversi del fenomeno evaporativo, ovvero che tale fe-

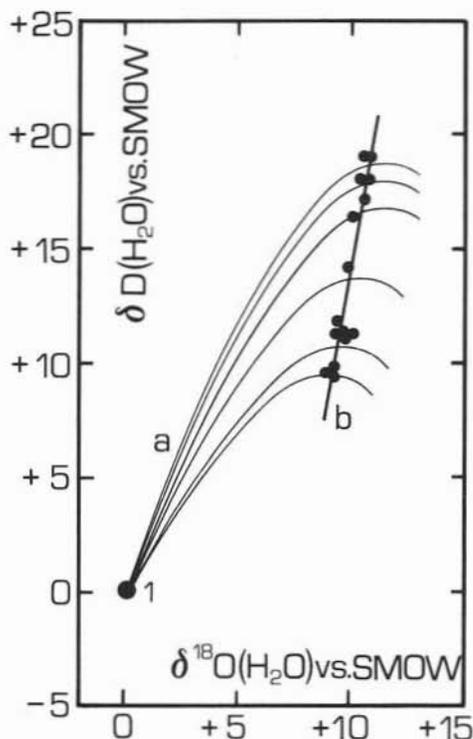


Fig. 2. — Composizione isotopica dell'ossigeno e dell'idrogeno delle acque di cristallizzazione delle kainiti esaminate. I valori sono corretti per l'effetto di frazionamento isotopico. Il punto (1) rappresenta l'ipotetica composizione isotopica dell'acqua di mare da cui ha avuto origine il fenomeno di evaporazione. Il fascio di curve (a) rappresenta gli ipotetici trends evolutivi delle brine all'atto della formazione dei campioni di kainite studiati. La retta (b) è quella propria delle acque di cristallizzazione delle kainiti.

nomeno si sia esplicito, durante gli stadi terminali, in un intervallo di tempo geologicamente non troppo ampio.

I dati fin qui esposti portano ad escludere la possibilità che vistosi scambi isotopici in sede post-deposizionale possano avere luogo a carico delle acque di cristallizzazione esaminate. Ciò perché tali fenomeni avrebbero dovuto interessare in misura diversa i campioni studiati, determinando in tal modo una distribuzione disordinata dei punti nel grafico di Fig. 2.

Questa conclusione è in accordo con l'interpretazione di BRAITSHC (1971) relativa alle relazioni strutturali fra i vari livelli salini dei depositi evaporitici della Sicilia, prova questa della primarietà dei depositi stessi.

Sembra quindi ragionevole supporre che, dato l'ambiente conservativo (relativamente alla composizione isotopica dalle acque di cristallizzazione dei sali) delle miniere siciliane, sia possibile trarre da studi analoghi a questo e condotti anche su altri minerali tipici dei bacini salini siciliani, notizie utili alla ricostruzione degli ambienti di formazione dei depositi salini in questione.

*Ringraziamenti.* — Si ringraziano il Prof. Marco Leone ed il Prof. Antonio Longinelli per la lettura critica del manoscritto.

#### REFERENCES

- AHARON P., KOLODNY Y., SASS E. (1977) - *Recent hot brine dolomitization in the «Solar lake», Gult of Elat, isotopic, chemical and mineralogical study.* Jour. Geol.: 85, 27-48.
- BIGEISEN J., PERLMAN M.L., PROSSER H.C. (1952) - *Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis.* Anal. Chem.: 24, 1356.
- BRAITSCHE O. (1971) - *Salt deposits their origin and composition.* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- CENSI P. (1984) - *Composizione isotopica dell'acqua di cristallizzazione di cristalli di gesso selenitico siciliano: interpretazione delle variazioni osservate.* Miner. Petrog. Acta: 28, 139-153.
- CENSI P. (1986) - *Frazionamento isotopico dell'ossigeno nell'acqua di cristallizzazione di gessi e kainiti di origine evaporitica.* Rend. Soc. Ital. Miner. Petrog.: 41, 273-279.
- CRAIG H., GORDON L.I. (1965) - *Deuterium and oxygen-18 variation in the ocean and marine atmosphere.* In: Tongiorgi E. ed.: *Stable isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures.* Pisa, V. Lischi e Sons.
- EPSTEIN S., MAYEDA T. (1953) - *Variations of  $^{18}\text{O}$  contents of waters from natural sources.* Geoch. Cosmoch. Acta: 4, 213.
- FONTES J.C. (1965) - *Fractionnement isotopique dans l'eau de cristallisation du sulfate de calcium.* Geol. Rund.: 55, 172-178.
- FONTES J.C. (1966) - *Interet d'une etude isotopique de l'évaporation. Cas de l'eau de mer.* Séanc. Acad. Sci. Paris, sér D: 263, 1950-1953.
- FRIEDMAN I., SMITH G.I., HARDCASTLE G. (1976) - *Studies of quaternary saline lakes. II Isotopic and compositional changes during desiccation of the brine in Owens lake, California 1969-1971.* Geoch. Cosmoch. Acta: 40, 501-511.
- GAT J.R. (1980) - *Isotope hydrology of very saline lakes.* In: Nissenbaum A. Ed. *Hypersaline brines and evaporitic environments.* Elsevier Scient. Publ. Co.
- GONFIANTINI R. (1965) - *Effetti isotopici nell'evaporazione delle acque salate.* Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.: A 72, 550-569.
- GONFIANTINI R. (1978) - *Standards for stable isotope measurements in natural compounds.* Nature: 271, 534-536.
- GONFIANTINI R., FONTES J.C. (1963) - *Oxygen isotopic fractionation of the water of crystallization of gypsum.* Nature: 200, 644-646.
- HALAS S., KROUSE H.R. (1982) - *Isotopic abundances of water of crystallization of gypsum from the Miocene evaporite formation, Carpathian Foredeep, Poland.* Geoch. Cosmoch. Acta: 46, 293-296.
- LEVY Y. (1977) - *The origin and evolution of brine in coastal sabkhas, Northern Sinai.* Jour. Sed. Petrog.: 47, 451-462.
- LOYD R.M. (1966) - *Oxygen isotopic enrichment of sea water by evaporation.* Geoch. Cosmoch. Acta: 30, 801-814.
- LONGINELLI A. (1979-80) - *Isotope geochemistry of some messinian evaporites: paleoenvironmental implications.* Palaeogeog., Palaeocool., Palaeoclimat.: 29, 95-123.
- MATSUBAIA O., SAKAI H. (1973) - *Oxygen and hydrogen isotopic study on the water of crystallization of gypsum from Kuroko type mineralization.* Geochem. Jour.: 7, 153.
- MATSUO S., FRIEDMAN I., SMITH G.I. (1972) - *Studies of quaternary saline lakes; I Hydrogen isotope fractionation in saline minerals.* Geoch. Cosmoch. Acta: 36, 427-436.
- NADLER A., MAGARITZ M. (1980) - *Studies of marine solutions basins. Isotopic and compositional changes during evaporation.* In: Nissenbaum A. Ed.: *Hypersaline brines and evaporitic environment.* Elsevier Scient. Publ. Co.
- PIERRE C. (1974) - *Contribution a l'étude sédimentologique et isotopique des évaporites messiniennes de la Méditerranée: implications géodynamique.* Tesi, Università di Parigi.
- SAVIN S.M. (1980) - *Oxygen and hydrogen isotope effects in low-temperature mineral-water interactions.* In: Fritz P., Fontes J.C. ed.: *Handbook of environmental isotope geochemistry.* Elsevier Scient. Publ. Co.
- SOFER Z. (1978) - *Isotopic composition of hydration water of gypsum.* Geoch. Cosmoch. Acta: 42, 1141-1149.
- SOFER Z., GAT J.R. (1972) - *Activities and concentrations of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solutions: analytical and geophysical implication.* Earth Plan. Sc. Lett.: 15, 232-238.
- SOFER Z., GAT J.R. (1975) - *The isotope composition of evaporating brines: effect of the isotopic activity ratio in saline solutions.* Earth Plan. Sc. Lett.: 26, 232-238.
- USIGLIO J. (1982) - *Analyse de l'eau de la Méditerranée sur les côtes de France.* Annalen der Chemie: 27, 92-107, 172-191.