

GIANNI CORTECCI

## ANALISI ISOTOPICA DI UNA FORMAZIONE EVAPORITICA DEL MIOCENE SUPERIORE (\*)

RIASSUNTO. — Sono stati determinati i contenuti isotopici dell'ossigeno di numerosi campioni di gesso, con tessiture diverse, provenienti da una cava in attività estrattiva fra Rosignano e Cecina (Livorno), lungo la S.S. Emilia.

I valori di  $\delta O^{18}(SO_4^{2-})$  dei gessi esaminati sono rimarchevolmente uniformi con valori compresi fra +15.5 e +16.1‰ vs. SMOW, con un arricchimento notevole in  $O^{18}$  rispetto al contenuto isotopico medio del solfato marino attuale (+9.5‰). Ammettendo che il contenuto in  $O^{18}$  del solfato marino miocenico fosse uguale a quello attuale, l'arricchimento in  $O^{18}$  dei gessi esaminati può essere imputato essenzialmente a processi di riduzione batterica a carico degli ioni solfato nel bacino evaporante prima della cristallizzazione. Oltre che a processi batterico-riduttivi, l'arricchimento isotopico dei gessi è anche legato al frazionamento isotopico che si verifica all'atto della precipitazione della fase solida dalla soluzione solfatica satura. Il peso di tale frazionamento sull'arricchimento isotopico dei gessi in esame non è valutabile con precisione. Esperimenti ed analisi isotopiche di sistemi  $CaSO_4 \cdot SO_4^{2-}$  naturali hanno indicato che la fase solida si arricchisce in  $O^{18}$ , rispetto agli ioni solfato che rimangono in soluzione, dal 2 al 4‰ (Lloyd, 1968).

L'uniformità dei valori di  $\delta O^{18}(SO_4^{2-})$  dei gessi ed i contenuti in  $O^{18}$  e  $C^{13}$  dei carbonati presenti nel materiale argilloso associato al gesso nella formazione evaporitica, fanno pensare che la precipitazione del gesso si sia attuata, praticamente senza interruzione, in condizioni di stato stazionario, in un bacino evaporante di dimensioni notevoli ed alimentato quasi esclusivamente da acqua marina.

ABSTRACT. — The oxygen isotopic contents of some gypsum samples with different texture, coming from an Upper Miocene evaporitic formation in Tuscany, are given.

The  $\delta O^{18}(SO_4^{2-})$  values of the analyzed samples are very uniform, ranging from +15.5 to +16.1‰ vs. SMOW. Assuming that the  $O^{18}$  content of the Miocene sea water sulfate was close to that of present day sea water sulfate (+9.5‰), the enrichment of the gypsum from the evaporitic formation is due probably either to bacterial reduction of the dissolved sulfate or to the precipitation fractionation factor. The latter is not well known, ranging between 2 and 4‰ (Lloyd, 1968). The lowest value was obtained from laboratory experiments, the highest was measured in natural evaporating lagoons.

---

(\*) Il lavoro è stato eseguito presso il Laboratorio di Geologia Nucleare dell'Università di Pisa, con il contributo del C.N.R., contratto n. 7001599/22.

The uniform  $\delta O^{18}(SO_4^{2-})$  values and the  $O^{18}$  and  $C^{13}$  contents of the carbonates associated with clay in the evaporitic formation suggest that the precipitation of gypsum took place under steady state conditions, in a large evaporating basin, with no detectable input of fresh water.

### Introduzione.

E' utile riassumere brevemente il contenuto delle numerose pubblicazioni esistenti in letteratura e riguardanti la composizione isotopica di evaporiti solfatiche di età diverse, con particolare attenzione a quanto è stato fatto per valutare la possibile evoluzione del contenuto isotopico del solfato marino nei tempi geologici.

A questo riguardo, l'indagine isotopica ha considerato essenzialmente i rapporti  $S^{34}/S^{32}$ . La misura del contenuto in  $S^{34}$  di gessi ed anidriti, appartenenti a manifestazioni evaporitiche di località diverse e di età che vanno dal Precambriano al Recente, sembra provare una variazione continua e marcata del contenuto in  $S^{34}$  del solfato marino nel tempo (Thode e Monster, 1965; Holzer e Kaplan, 1966; Nielsen e Rieke, 1964).

Solamente a partire dal 1967, dopo la messa a punto di una tecnica di riduzione del materiale solfatico con grafite, ad alta temperatura, scevra da frazionamenti isotopici, è stato iniziato lo studio dei rapporti  $O^{18}/O^{16}$  nei solfati naturali. Tuttavia, per quanto concerne i solfati evaporitici, i dati isotopici dell'ossigeno riportati in letteratura sono pochi ed hanno per lo più un significato locale (Longinelli, 1968; Marowsky, 1969; Sakai et al., 1970; Solomon et al., 1971; Sakai, 1972). I dati isotopici coprono, anche se in modo alquanto discontinuo, un intervallo di tempo che va dal Precambriano al Recente. Assumendo gli stessi criteri adottati per valutare, sulla base dei contenuti in  $S^{34}$  di evaporiti di età e località diverse, il contenuto in  $S^{34}$  del solfato marino in un certo tempo geologico e quindi le sue variazioni temporali, anche il contenuto in  $O^{18}$  del solfato marino sembra essere variato nel tempo. Per quanto riguarda le possibili variazioni isotopiche del solfato marino nel Terziario ed in particolare il valore isotopico nel Miocene Superiore, Holzer e Kaplan (1966) probabilizzano un contenuto in  $S^{34}$  simile a quello attuale. Così per il contenuto in  $O^{18}$ , Sakai (1972) riporta testualmente che « the Tertiary sulfates seem to be similar to the present sea water sulfate in both  $\delta O^{18}$  and  $\delta S^{34}$  ».

Per quanto riguarda il solfato marino attuale, i rapporti  $O^{18}/O^{16}$  e  $S^{34}/S^{32}$  sono rimarchevolmente uniformi, indipendentemente dalla

collocazione geografica e dalla profondità. I contenuti isotopici medi sono, rispettivamente, + 9.5‰ rispetto all'acqua marina media (SMOW) (Longinelli e Craig, 1967; Lloyd, 1967; Rafter e Mizutani, 1967) e + 20.0‰ rispetto allo zolfo meteoritico (Thode et al., 1961).

### Tecnica di misura.

La misura della composizione isotopica dell'ossigeno dei solfati si basa, come già precedentemente accennato, sulla riduzione a BaS e CO<sub>2</sub> con grafite spettroscopica a 1100°C del BaSO<sub>4</sub> che è il prodotto finale della separazione e purificazione dei campioni di solfato, qualunque ne sia la natura (Longinelli e Craig, 1967; Longinelli e Cortecchi, 1970).

Il procedimento analitico per la preparazione dei campioni di BaSO<sub>4</sub>, a partire dal materiale gessoso, sfrutta la solubilità del gesso in acqua (è stata usata acqua bidistillata). Il BaSO<sub>4</sub> non è stato separato dalla soluzione solfatica così ottenuta per precipitazione diretta con BaCl<sub>2</sub>, ma la soluzione è stata trattata con ossido idrato di zirconio che funziona da resina a scambio ionico e fissa lo ione solforico. Dall'eluato con NaOH 1M è stato successivamente precipitato il BaSO<sub>4</sub>, il quale presenta una purezza maggiore di quella ottenibile per precipitazione diretta e permette una riproducibilità isotopica migliore (Cortecchi e Longinelli, 1968; Longinelli e Cortecchi, 1970).

Per quanto riguarda la composizione isotopica dei carbonati presenti nel materiale argilloso associato ai gessi, i campioni di CO<sub>2</sub> sono stati ottenuti direttamente dal materiale finemente polverizzato, dopo un arrostitimento di 40' a 470°C in corrente di elio, per trattamento con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 100%, facendo avvenire la reazione in termostato a 25°C, secondo la tecnica descritta da McCrea (1950). Data la probabile presenza di MgCO<sub>3</sub>, meno reattivo del CaCO<sub>3</sub>, il tempo di reazione è stato di 48 ore per tutti i campioni trattati.

I campioni di CO<sub>2</sub> sono stati quindi sottoposti alla misura spettrometrica eseguita con uno spettrometro Atlas M 86 a doppio collettore. Il contenuto isotopico del solfato e del carbonato è dato in termini di valori di  $\delta$ , in per mille:

$$\delta = \left[ \frac{R_{\text{campione}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000,$$

dove R rappresenta i rapporti isotopici O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup> o C<sup>13</sup>/C<sup>12</sup>.

I valori di  $\delta O^{18}(SO_4^{2-})$  sono riferiti allo standard SMOW, come è stato definito da Craig (1961); l'errore quadratico medio ( $\sigma$ ), nelle misure di  $\delta O^{18}$  dei gessi, è  $\pm 0.07\%$ .

I valori di  $\delta O^{18}(CO_3^{2-})$  e di  $\delta C^{13}(CO_3^{2-})$  sono riferiti allo standard Chicago PDB-1, che rappresenta la composizione isotopica media dei carbonati sedimentari marini; l'errore ( $\sigma$ ) è  $\pm 0.1\%$ .

### Risultati e discussione.

Sono stati misurati i contenuti isotopici di numerosi campioni di gesso, con tessitura diversa, e dei carbonati presenti nel materiale argilloso associato ai gessi stessi. I campioni sono stati variamente prelevati in tre gallerie di una cava in attività estrattiva ed interessante

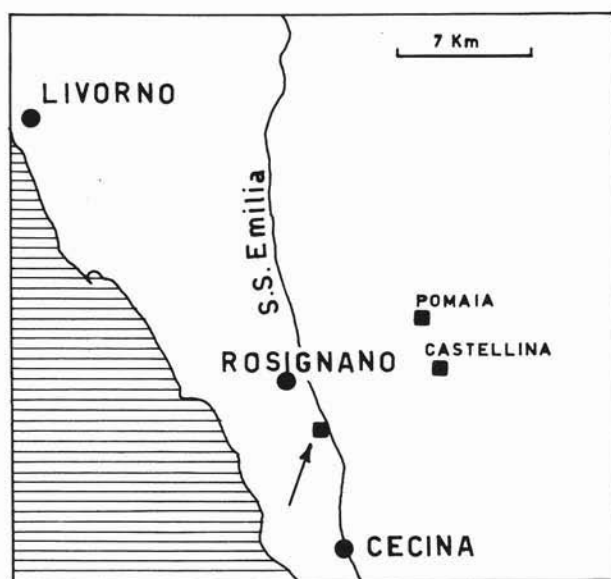


Fig. 1. — La freccia indica l'ubicazione della formazione evaporitica studiata.

una formazione evaporitica del Miocene Superiore (fig. 1). La descrizione dei campioni di gesso analizzati ed i risultati isotopici ottenuti sono riportati nelle Tabelle 1 e 2.

TABELLA 1. — *Descrizione dei campioni di gesso analizzati e loro  $\delta O^{18}(SO_4^{2-})$ .*

GALLERIA 1. - La parete campionata presenta due zone distinte, una basale umida (ca. 1 mt di altezza) e una zona superiore di ca. 3 mt, che non presenta tracce di infiltrazioni acquose. Il materiale gessoso è generalmente frammisto ad argilla grigia. Sono tuttavia presenti alcune lenti di alabastro anche di notevoli dimensioni. Mancano stratificazioni argillose di una certa potenza. I campioni esaminati sono stati variamente prelevati da tutta la parete.

1 - Trattasi di un blocco di materiale gessoso-argilloso prelevato nella zona basale umida, che presenta venature di gesso spatico (1A, 1B, 1C, 1D) di 5 mm di spessore ed alcuni blocchetti di alabastro più o meno grigiastri (1F, 1G).

1A, 1B, 1C, 1D - Cristalli di gesso spatico costituenti quattro venature. Il valore isotopico riportato rappresenta il valore medio e lo scarto massimo dei singoli valori: + 15.6 ± 0.2

1F - Blocchetto di alabastro bianco traslucido: + 15.8

1G - Blocchetto di alabastro leggermente grigio: + 15.9

1H - Piccoli cristalli di gesso spatico dispersi in una matrice argillosa: + 15.9

2 - Gesso spatico costituente una venatura di ca. 10 mm di spessore, compresa fra due strati argillosi, sempre nella zona umida: + 15.9

3 - Blocco di gesso alabastrino grigio scuro, finemente granulare (3A); la parte basale comprende due venature (3B, 3C) costituite da cristalli di gesso spatico di ca. 3 mm di spessore, separate da ca. 2 cm di argilla grigia gessifera. Anche questo campione è stato prelevato nello strato umido della parete.

3A - Campione di gesso finemente granulare, di colorazione grigia per argilla: + 15.9

3B, 3C - Gesso cristallino spatico costituente due venature separate da uno strato di argilla: + 15.9 ± 0.1

4 - Blocco traslucido di alabastro (4A), comprendente un piccolo corpo argilloso ricco di venature gessose spatiche (4B).

4A - Alabastro bianco traslucido: + 15.7

4B - Campione rappresentativo di tutte le venature di gesso spatico di cui sopra: + 16.0

5 - Campioni di alabastro bianco, traslucido, prelevati in punti diversi dello stesso blocco (30-35 cm di diametro): + 15.9 ± 0.1

6 - Campioni di alabastro prelevati da punti diversi di un'altra lente: + 15.9

7 - Gesso finemente granulare con forte contenuto argilloso: + 15.8

GALLERIA 2. - La parete campionata presenta due stratificazioni argillose continue e di una certa potenza: uno strato basale di argilla grigia notevolmente litificata ed uno strato superiore contiguo di argilla con stratificazioni alternate grigie e giallo-brune imbevute di acqua. Lo strato gessoso al di sopra è costituito essenzialmente da gesso alabastrino grigio per argilla.

8 - Blocco di gesso alabastrino grigio, finemente granulare, prelevato al di sopra dello strato argilloso giallo-bruno: + 15.8

9 - Blocco di gesso alabastrino grigio con venature di gesso spatico (9A) e con grosse vene di gesso bianco-latte, costituite da gesso « cotto » dallo scoppio di una mina (9B).

9A - Gesso spatico di una venatura lunga ca. 15 cm e di ca. 5 mm di spessore: + 16.1

9B - Gesso bianco-latte, non traslucido e « cotto »: + 16.1

10 - Campione ottenuto per solubilizzazione in acqua del solfato contenuto nello strato di argilla a livelli giallo-bruni. Durante la macinazione si ha svolgimento di sostanze bitumose: + 15.5

11 - Campione analogo al 10 prelevato dallo stesso strato in un punto diverso. Anche in questo caso si avverte lo svolgimento di sostanze bitumose: + 12.4

12 - Campione ottenuto per solubilizzazione in acqua del solfato presente nello strato di argilla grigia: + 5.8

GALLERIA 3. - La galleria è stata ricavata in una bancata costituita essenzialmente da gesso disperso e cementato in una matrice argillosa grigia. Mancano le lenti di alabastro, anche di piccole dimensioni.

13 - Campioni di gesso prelevati in parti differenti della bancata: + 15.5 ± 0.1

*Altri campioni di gesso raccolti nella stessa cava.*

14 - Gesso alabastrino grigio prelevato da uno strato gessifero della parete esterna della cava, al di sopra di uno strato di argilla grigia, ricca di impronte fossili vegetali ed animali: + 15.6

15 - Cristallo di gesso di notevoli dimensioni (13 cm di lunghezza, 9 cm di larghezza e 2,5 cm di spessore), a struttura lamellare; sono state analizzate due lamelle cristalline, una interna ed una esterna: + 16.1 ± 0.1

16 - Blocco lamellare di gesso (16A), la cui base è tempestata di piccoli cristalli, molto ben formati e limpidi (16B).

16A - Gesso cristallino lamellare; durante la macinazione del campione si avverte un forte odore di sostanze bitumose: + 16.5

16B - Cristalli di gesso molto piccoli, ben formati e limpidi: + 16.9

TABELLA 2. — *Composizione isotopica dei carbonati presenti nel materiale argilloso associato ai gessi e contenuti in O<sup>18</sup> dei gessi stessi.*

Campione *	Contenuti isotopici dei carbonati		$\delta O^{18}(SO_4^{2-})$ vs. SMOW
	$\delta O^{18}$ vs.	PDB-1 vs. $\delta C^{13}$	
1	- 2.32	- 4.40	+ 15.8
2	- 3.45	- 4.32	+ 15.9
3	- 0.37	- 3.12	+ 15.9
4 **	- 1.08	- 1.89	+ 16.0
7	+ 0.65	- 3.37	+ 15.8
8	- 3.08	- 3.28	+ 15.8
9 **	- 2.43	- 2.78	+ 16.1
10	- 2.16	- 1.14	+ 15.5
11	- 2.69	- 1.45	+ 12.4
12	- 4.71	- 2.76	+ 5.8
13	+ 0.75	- 2.89	+ 15.5

\* Per la numerazione dei campioni, vedere la tabella 1.

\*\* Durante l'arrostimento ed il trattamento acido dei campioni calcareo argillosi, si è avuto un notevole sviluppo di H<sub>2</sub>S.

I contenuti in O<sup>18</sup> dei gessi sono rimarchevolmente uniformi, con valori compresi fra + 15.5 e + 16.1‰ vs. SMOW. Rispetto al contenuto medio del solfato marino attuale (+ 9.5‰) i gessi della formazione evaporitica esaminata sono notevolmente arricchiti in O<sup>18</sup>.

Esistono tuttavia alcune eccezioni al comportamento isotopico generale. I valori di  $\delta O^{18}(SO_4^{2-})$  dei campioni 11 e 12 sono, rispettivamente, + 12.4 e + 5.8‰: il primo rappresenta il solfato disseminato in uno strato di argilla gessifera chiara, il secondo il solfato presente in uno strato di argilla grigia. I due contenuti isotopici possono essere spiegati sulla base di processi batterici solfuro-ossidanti a carico del materiale solfureo presente nei sedimenti argillosi. Nella formazione gessosa esaminata non sono state rilevate mineralizzazioni di zolfo o di solfuri. Tuttavia la liberazione di H<sub>2</sub>S nell'arrostimento dei campioni 4 e 9 prova la presenza nel sedimento di materiale solfureo (Tab. 2), dovuto probabilmente ad una attività batterica solfato-riducete. La ossidazione inorganica e batterica di solfuri o di H<sub>2</sub>S porta ad un solfato, la cui composizione isotopica per quanto riguarda l'os-

sigeno è principalmente legata alla composizione isotopica dell'ossigeno dell'acqua in cui la reazione avviene (Lloyd, 1967; Mizutani e Rafter, 1969); il processo ossidativo, abbisognando di condizioni aerobiche, deve essere visto nel quadro dei processi diagenetici tardivi a carico della formazione gessosa, di modo che la reazione di ossidazione si attua in presenza di acqua piovana. Il contenuto in  $O^{18}$  dell'acqua piovana nella zona in esame può essere assunto uguale a ca.  $-6.0\%$  vs. SMOW (Cortecchi e Longinelli, 1970). Da tutto ciò, consegue che i contenuti in  $O^{18}$  dei campioni di gesso 11 e 12 derivano probabilmente dal mescolamento, in proporzioni diverse, di solfato da ossidazione, che si origina nello strato argilloso, con solfato derivante dal materiale gessoso circostante, con un  $\delta O^{18}$  mediamente uguale a  $+15.8\%$ . I campioni 16A e 16B sono dei cristalli di gesso ben formati e limpidi, con valori di  $\delta O^{18}$  uguali a  $+16.5$  e  $+16.9\%$ , rispettivamente. Il loro contenuto in  $O^{18}$ , maggiore di quello degli altri gessi esaminati, è probabilmente dovuto ad un arricchimento da ricristallizzazione (Lloyd, 1968).

Probabilmente ad un processo di questo tipo è dovuto anche il contenuto in  $O^{18}$  di  $+16.1\%$  del campione 15, costituito da un cristallo limpido di gesso, a struttura lamellare.

I contenuti in  $O^{18}$  e  $C^{13}$  del materiale carbonatico associato ai gessi esaminati sono variabili, con valori compresi fra  $+1.0$  e  $-5.0\%$  e fra  $-1.0$  e  $-5.0\%$  vs. PDB-1, rispettivamente (Tab. 2). Non esiste alcuna correlazione fra i contenuti isotopici dei carbonati ed il contenuto in  $O^{18}$  dei gessi. Il confronto dei contenuti isotopici ottenuti con i contenuti del carbonio e dell'ossigeno nei composti naturali (fig. 2), evidenzia per i carbonati associati ai gessi analizzati una origine essenzialmente marina.

Il passaggio da un ambiente puramente marino a quello di un bacino totalmente o parzialmente chiuso comporta una variazione delle condizioni di sedimentazione carbonatica. In condizioni euxiniche, l'acqua del bacino conterrà disciolta una notevole quantità di anidride carbonica impoverita in  $C^{13}$ , la quale parteciperà alla formazione dei carbonati sedimentari durante la fase evaporitica del bacino stesso e, a condizioni euxiniche più o meno spinte, si accompagnerà un  $CaCO_3$  più o meno arricchito in  $C^{12}$  rispetto al carbonato di mare aperto.

Per quanto riguarda il contenuto in  $O^{18}$  dei carbonati che sedimentano in un bacino, parzialmente o totalmente chiuso, ci si deve aspettare, rispetto alla composizione isotopica normale dei carbonati



di sedimentazione marina, variazioni del rapporto  $O^{18}/O^{16}$  come conseguenza o dell'apporto di acqua dolce o di una forte evaporazione. Nel primo caso si ha un arricchimento in  $O^{16}$ , nel secondo caso si ha un arricchimento in  $O^{18}$ . Non solo, ma la composizione isotopica dell'ossigeno del carbonato che precipita è funzione, oltre che della composizione isotopica dell'ossigeno dell'acqua, anche della temperatura

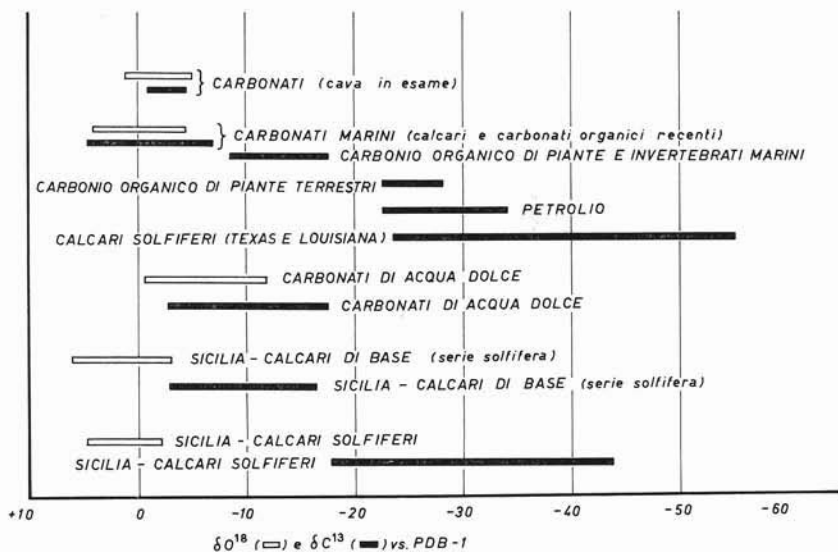


Fig. 2. — Confronto fra il contenuto isotopico del materiale carbonatico associato ai gessi studiati ed i contenuti isotopici di altri carbonati naturali (da Dessau G. et al., 1959 e da Hodgson W. A., 1966).

di precipitazione: se si assume che la composizione isotopica dell'ossigeno dell'acqua mediterranea nel Miocene Superiore fosse uguale a quella media attuale (ca.  $+1.0\%$  vs. SMOW), sulla base dei contenuti in  $O^{18}$  del materiale carbonatico esaminato, si ottiene un range di temperature di precipitazione del carbonato stesso, all'equilibrio, comprese fra 17 e 46°C. Si deve tuttavia tenere presente, nella valutazione e nella interpretazione dei valori di  $\delta O^{18}$  dei carbonati sedimentari, la possibilità di scambio isotopico con acqua diagenetica e post-diagenetica, con variazione del contenuto isotopico originale.

E' opportuno, a questo punto, dire qualcosa sugli aspetti chimico-fisici e sulla complessità dei fenomeni evaporitici naturali. E' noto che fra i primi sali che si formano per evaporazione di un bacino marino o lagunare abbiamo il  $\text{CaCO}_3$ , il  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  e il  $\text{CaSO}_4$  (Borchert, 196). Il cloruro sodico incomincia a separarsi solo quando il volume di acqua iniziale si è ridotto a 1/10; dopo che il volume si è ridotto a 1,57‰ del volume originale, inizia la precipitazione dei sali cloridrici di Mg e di K. E' difficile, comunque, predire l'ordine di formazione dei sali per evaporazione di un sistema complesso come l'acqua di mare, specialmente quando le condizioni di isolamento e di diluizione ad opera di acque terrestri e meteoriche sono variabili. Il problema diventa ancora più complesso, quando si considerino possibili variazioni della temperatura. Una alterazione, infatti, della temperatura si rifletterà in un cambiamento delle relazioni di solubilità fra i vari sali del sistema, di modo che alcuni sali potranno diventare stabili ed altri instabili.

Riassumendo, la composizione isotopica del materiale carbonatico riflette valori di contenuto isotopico che competono ai carbonati marini, il contenuto in  $\text{O}^{18}$  dei gessi risulta, oltre che rimarchevolmente uniforme, anche notevolmente arricchito in  $\text{O}^{18}$  rispetto al contenuto medio del solfato marino attuale. Assumendo, per quanto detto nella introduzione, che il solfato marino miocenico fosse isotopicamente uguale a quello attuale (+ 9.5‰), i gessi analizzati mostrano, rispetto al solfato marino contemporaneo, un arricchimento in  $\text{O}^{18}$  di ca. il 6.3‰.

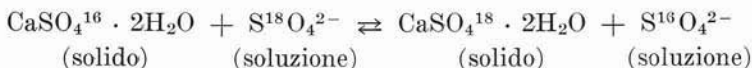
I possibili processi che possono aver concorso al suddetto frazionamento isotopico sono i seguenti:

- a) cristallizzazione del gesso in condizioni di equilibrio termodinamico ed isotopico o in condizioni di disequilibrio;
- b) riduzione batterica degli ioni solfato;
- c) processi di scambio isotopico del gesso con l'acqua durante e dopo la diagenesi.

Sulla base dei dati disponibili in letteratura, si è cercato di valutare il peso dei processi bio-chimico-fisici elencati sulla composizione isotopica dell'ossigeno dei gessi esaminati.

*Cristallizzazione del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ed effetti isotopici.*

La cristallizzazione del gesso, in condizioni di equilibrio isotopico, può essere rappresentata dalla seguente reazione:



La costante di equilibrio o il fattore di frazionamento fra  $\text{CaSO}_4$  (anidrite) ed  $\text{H}_2\text{O}$ , a 25°C, è uguale a 1.006 (Lloyd, 1968).

Tuttavia, sulla base di esperimenti di evaporazione progressiva di soluzioni sature di solfato di calcio e di analisi di contenuto in  $\text{O}^{18}$  di sistemi naturali  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{SO}_4^{2-}$  in bacini evaporanti attuali, i fattori di frazionamento isotopico trovati sono risultati compresi fra 2 e 4‰ (Lloyd, 1968). Ciò è probabilmente dovuto al fatto che la cristallizzazione del gesso e della anidride è governata essenzialmente da fattori cinetici, cioè il processo si attua in condizioni di disequilibrio.

*Effetti isotopici dovuti alla riduzione batterica degli ioni  $\text{SO}_4^{2-}$ .*

La presenza di batteri solfato-riducenti, ed in particolare di Desulfovibrio desulfuricans, è stata rilevata in modo generale in sedimenti recenti e non recenti, marini, lacustri, fluviali, ecc. Sono stati riscontrati fino a  $10^9$  desulfuricans per grammo di sedimento (Wallausser e Puchelt, 1966). L'attività solfato-riducente di questi batteri si esplica in ambiente anaerobico e in condizioni chimico-fisiche, quali salinità, temperatura, pressione, ecc., le più varie. Condizione sine qua non è la presenza di una adeguata quantità di sostanza organica e di tracce di ioni calcio, magnesio, potassio, ferro, fosfato, nitrato o ammoniaca, sostanze che sono utilizzate nella biosintesi del materiale cellulare.

Dal punto di vista isotopico, la riduzione batterica degli ioni solfato arricchisce il solfato residuo sia in  $\text{S}^{34}$  che in  $\text{O}^{18}$  (Thode et al., 1951; Jones et al., 1956; Harrison e Thode, 1958; Lloyd, 1967 e 1968; Mizutani e Rafter, 1969). Ne consegue che, in bacini poco profondi, parzialmente chiusi, in contatto continuo o intermittente con il mare aperto, le evaporiti solfatice, che possono da essi derivare, presenteranno rapporti  $\text{S}^{34}/\text{S}^{32}$  e  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  più o meno diversi dai rapporti isotopici del solfato marino contemporaneo, a seconda di una più o meno intensa attività batterica solfato-riducente.

*Effetti isotopici dovuti a processi diagenetici.*

I processi diagenetici a carico del solfato di calcio (anidrite o gesso) evaporitico sono attivati dalla differenza di composizione fra l'acqua marina normale e quella racchiusa nei pori del sedimento; tali processi possono consistere in semplici ricristallizzazioni e in fenomeni di metasomatismo.

Dal punto di vista del contenuto isotopico dell'ossigeno del gesso, due sono i processi potenzialmente capaci di una redistribuzione del contenuto in  $O^{18}$ :

a) ricristallizzazione del gesso primario;

b) scambio isotopico con acqua interstiziale e, durante e dopo la fase di sollevamento del sedimento, con acqua di origine meteorica.

Il processo di ricristallizzazione si attua in sedimenti più o meno profondi. In queste condizioni, l'ambiente di ricristallizzazione può essere considerato praticamente chiuso, di modo che l'effetto isotopico deve essere piccolo o, al limite, nullo: a questo proposito i campioni di gesso ricristallizzato esaminati (campioni 15 e 16) mostrano un contenuto in  $O^{18}$  leggermente superiore al valore medio trovato (+15.8‰), con un arricchimento massimo dell'1‰.

La reazione di scambio isotopico fra solfato di calcio (anidrite o gesso) ed acqua è estremamente lenta a pH vicini alla neutralità (Lloyd, 1968). Nella ipotesi che la composizione isotopica dell'ossigeno della « pore water » sia simile a quella dell'acqua marina da cui deriva, che il  $\delta O^{18}$  dell'acqua marina miocenica fosse uguale al valore attuale (la composizione isotopica dell'ossigeno dell'acqua del Mediterraneo occidentale è mediamente uguale a +1‰) e che la composizione isotopica media dell'ossigeno del gesso sedimentario esaminato sia uguale al valore medio trovato (+15.8‰), si ricava dalla relazione sperimentale fra il fattore di frazionamento e la temperatura (Lloyd, 1968), una temperatura di equilibratura isotopica di ca. 190°C. Assumendo una temperatura media superficiale di 15°C ed un gradiente geotermico di 1°C/35 mt, si dovrebbe ammettere una copertura sedimentaria di ca. 6000 mt, impossibile per sedimenti miocenici. Ammettendo, inoltre, la possibilità di uno scambio isotopico del gesso con acqua di origine meteorica, durante e dopo la fase di sollevamento dei sedimenti, si calcola, per un  $\delta O^{18}$  medio annuo dell'acqua piovana uguale a -6.0‰

(Cortecci e Longinelli, 1970), una temperatura di equilibrage  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  di ca.  $120^\circ\text{C}$ , assolutamente inaccettabile.

Da quanto sopra esposto, i  $\delta\text{O}^{18}(\text{SO}_4^{2-})$  dei gessi esaminati non rappresentano valori di equilibrage isotopica solfato di calcio-acqua. Nè tantomeno una equilibrage parziale può portare alla uniformità di contenuto in  $\text{O}^{18}$  osservata nella formazione evaporitica in esame. La potenza di detta formazione è di ca. 10 metri.

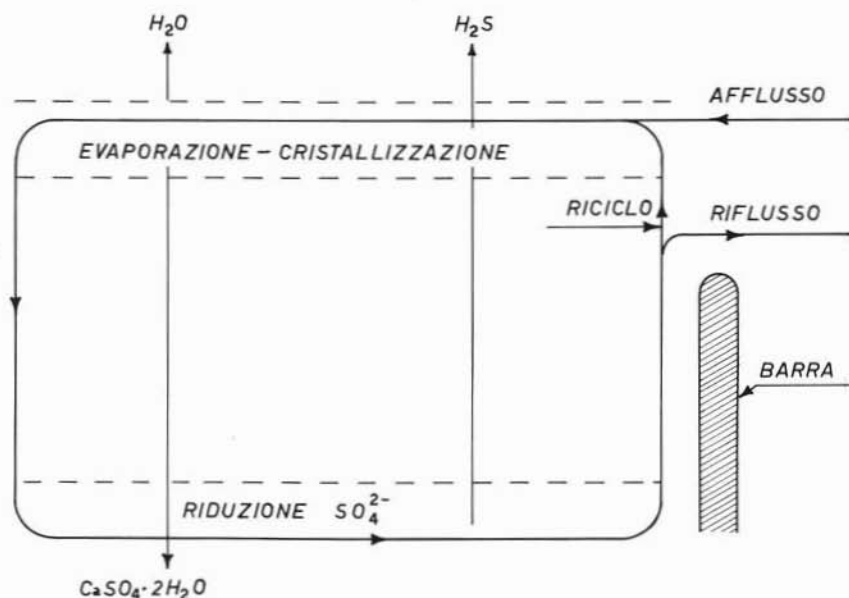


Fig. 3. — Rappresentazione schematica di un bacino evaporante e dei processi bio-chimico-fisici a carico degli ioni  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### Conclusioni.

Alla luce di quanto detto precedentemente, risulta che, fra i processi chimico-fisici e bio-chimici ipotizzati, molto probabilmente solamente la riduzione batterica degli ioni solfato e la precipitazione degli ioni solfato residui come solfato di calcio, sono responsabili dell'arricchimento isotopico, rispetto al solfato marino, dei gessi della formazione evaporitica studiata.

In un generico bacino evaporante, in contatto più o meno intermittente col mare al di sopra di una barra o di una scogliera, l'entità dell'arricchimento isotopico del solfato di calcio cristallizzato dipende, oltre che dalla attività batterica e dal frazionamento isotopico da cristallizzazione, anche dal rapporto fra la quantità di acqua marina che affluisce al bacino e la quantità di soluzione concentrata di fondo che fuoriesce; ed ancora, dal modo e dalla entità del mescolamento della salamoia di fondo, che contiene ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  isotopicamente arricchiti per azione batterica, con il solfato marino che affluisce nel bacino. Inoltre il contenuto isotopico del gesso o della anidrite che si deposita può dipendere dalla velocità di evaporazione dell'acqua e dalla velocità di deposizione del solfato in relazione alla frequenza di interscambio mare-bacino, al di sopra della barra (fig. 3).

L'uniformità dei contenuti in  $\text{O}^{18}(\text{SO}_4^{2-})$  dei gessi esaminati è probabilmente legata al fatto che la precipitazione del solfato di calcio, una volta raggiunta la concentrazione di saturazione, è continuata, praticamente senza interruzione e per un tempo molto lungo, in condizioni di stato stazionario, in un bacino evaporante di notevoli dimensioni. La completa evaporazione di 1000 mt di acqua marina dà luogo a 1 mt di  $\text{CaSO}_4$  (Borchert e Muir, 1964).

I contenuti in  $\text{O}^{18}$  di alcuni campioni di gesso (Longinelli, 1968) appartenenti a due formazioni evaporitiche del Miocene Superiore, situate presso Castellina e Pomaia (fig. 1), risultano molto simili al contenuto in  $\text{O}^{18}$  dei gessi oggetto di questa nota, con differenze dello 0.2-0.6‰. E' quindi probabile che i gessi delle tre formazioni coeve, di cui sopra, si siano originate da uno stesso bacino evaporante o in condizioni evaporitiche molto simili.

*Laboratorio di Geologia Nucleare dell'Università di Pisa.*

#### BIBLIOGRAFIA

- BORCHERT H. e MUIR R. O. (1964) - *Salt deposits - The origin, metamorphism and deformation of evaporites*. Ed. Fairbridge R. W.
- BORCHERT H. (1969) - *Principles of oceanic salt deposition and metamorphism*. Bull. Geol. Soc. Am., 80, 821-864.
- CORTECCI G. e LONGINELLI A. (1968) - *Oxygen-isotope measurements of sulfate ions separated from diluted solutions*. Earth Planet. Sci. Letters, 4, 325-327.
- CORTECCI G. e LONGINELLI A. (1970) - *Isotopic composition of sulfate in rain water, Pisa, Italy*. Earth Planet. Sci. Letters, 8, 36-40.

- CRAIG H. (1961) - *Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural water*. Science, 133, 1833-1834.
- DESSAU G., GONFIANTINI R. e 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.
- HARRISON A. G. e THODE H. G. (1958) - *Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies*. Faraday Soc. Trans., 54, 84.
- HODGSON W. A. (1966) - *Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic carbonates from marine sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta, 30, 1223-1233.
- HOLZER W. T. e KAPLAN I. R. (1966) - *Isotope geochemistry of sedimentary sulfates*. Chem. Geol., 1, 93-135.
- LLOYD R. M. (1967) - *Oxygen-18 composition of oceanic sulfate*. Science, 156, 1228-1231.
- LLOYD R. M. (1968) - *Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system*. J. Geophys. Res., 73, 6099-6110.
- LONGINELLI A. e CRAIG H. (1967) - *Oxygen-18 variations in sulfate ions in sea water and in saline lakes*. Science, 156, 56-59.
- LONGINELLI A. (1968) - *Oxygen isotope composition of sulfate ions in water from thermal springs*. Earth Planet. Sci. Letters, 4, 206-210.
- LONGINELLI A. e CORTECCI G. (1970) - *Composizione isotopica dell'ossigeno nei solfati - Tecniche di misura*. Rend. Soc. Miner. Petrol. Ital., 26, 733-743.
- MAROWSKY G. (1969) - *Schwefel-Kohlenstoff-und Sauerstoff-Isotopen untersuchungen am Kupferschiefer als Beitrag zur genetischen Deutung*. Contr. Miner. Petrol., 22, 290-334.
- MCCREA J. M. (1950) - *On the isotopic chemistry of carbonates and a paleo-temperature scale*. J. Chem. Phys., 18, 849-857.
- MIZUTANI Y. e RAFTER T. A. (1969) - *Oxygen isotopic composition of sulphates - Part 4 - Bacterial fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphate and in the oxidation of sulphur*. New Zealand J. Sci., 12, 60-68.
- NIELSEN H. e RICKE W. (1964) - *Schwefel-Isotopenverhältnisse von Evaporiten aus Deutschland; ein Beitrag zur Kenntnis von S in Meerwasser-Sulfat*. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 577-591.
- RAFTER T. A. e MIZUTANI Y. (1967) - *Oxygen isotopic composition of sulphates - Part 2 - Preliminary results on the oxygen isotopic variations in sulphates and relationship to their environment and to their  $\delta S^{34}$  values*. New Zealand J. Sci., 10, 816-840.
- SAKAI H., OSAKI S. e TSUKAGISHI M. (1970) - *Sulfur and oxygen isotopic geochemistry of sulfate in the black ore deposits of Japan*. Geochem. J., 4, 27-39.
- SAKAI H. (1972) - *Oxygen isotopic ratios of some evaporites from Precambrian to Recent ages*. Earth Planet. Sci. Letters, 15, 201-205.
- SOLOMON M., RAFTER T. A. e DUNHAM K. C. (1971) - *Sulphur and oxygen isotope studies in the northern Pennines in relation to ore genesis*. Appl. Earth Sci., 80, 259-275.

- THODE H. G., KLEEREHOPER H. e McELCHERAN D. (1951) - *Isotope fractionation in the bacterial reduction of Sulphate*. Research, 4, 581-582.
- THODE H. G., MONSTER J. (1965) - *Sulfur-isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas*. Am. Assoc. Petroleum Geologists. Fluids in subsurface environments - A Symposium, Memoir no. 4, 367-377.
- WALLHAUSSER K. A. e PUCHELT H. (1966) - *Sulfate-reducing bacteria in sulfur springs and underground water of Germany and Austria*. Contr. Miner. Petrol., 13, 12-30.
- JONES G. E., STARKEY R. L., FEELY H. W. e KULP J. L. (1956) - *Biological origin of native sulphur in salt domes of Texas and Louisiana*. Science, 123, 1124-1125.