

## VARIAZIONE DELLA COMPOSIZIONE ISOTOPICA DELL'OSSIGENO E DEL CARBONIO DURANTE LA DEPOSIZIONE DEL CALCARE DI BASE. STUDIO DI DETTAGLIO DELL'AFFIORAMENTO DI COZZO DELLA LOGGIA, RACALMUTO (SICILIA)

SALVATORE CALDERONE, PAOLO CENSI

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

**RIASSUNTO.** — Nel quadro degli studi volti alla ricostruzione degli ambienti deposizionali del Calcarea di Base e alla caratterizzazione degli eventi post-deposizionali subiti da questo litotipo, è stato condotto uno studio di dettaglio su un potente affioramento carbonatico messiniano già oggetto di ricerca a livello preliminare. I risultati ottenuti in precedenza hanno evidenziato una simmetria di comportamento fra i valori del  $\delta^{18}\text{O}$  e del  $\delta^{13}\text{C}$ . Lo studio condotto in questa sede conferma i dati precedentemente ottenuti e mette in risalto, attraverso lo studio di sezioni sottili, una costante presenza di varie generazioni di calcite secondaria. Allo scopo di investigarne, ove possibile, la natura e la genesi sono state prelevate ed analizzate isotopicamente le generazioni di calcite presenti in alcuni campioni scelti fra i più rappresentativi (calcite micritica dei clasti, calcite spatitica del cemento, calcite come riempimento di impronte di cristalli di NaCl).

I valori del  $\delta^{13}\text{C}$  presentano un'ampia variabilità fra  $-2,68\text{‰}$  e  $-21,68\text{‰}$  in contrasto con l'intervallo più ristretto dei valori del  $\delta^{18}\text{O}$  che rimane prossimo a zero con punte di  $\pm 2,5$  unità  $\delta\text{‰}$ .

Sulla base dei dati ottenuti si avanza l'ipotesi genetica di un bacino lagunare in cui apporti di acque continentali avrebbero determinato ingressioni discontinue di sostanza organica con conseguente variazione nella produzione di  $\text{CO}_2$  biogenica e quindi della composizione isotopica del carbonato precipitato ( $\delta^{13}\text{C}$ ).

**ABSTRACT.** — The depositional environment of the « Calcarea di Base » and the postdepositional events that this rock underwent, are being studied from a long time even though we are still far from a reasonably acceptable and detailed knowledge in this field. We report a group of isotopic measurements carried out on about seventy samples from a thick carbonatic outcrop of Calcarea di Base. The results obtained show relatively homogeneous  $\delta^{18}\text{O}$  values and large changes of the  $\delta^{13}\text{C}$  values which are systematically more negative than normal marine

values. The study of thin sections showed the presence of several generations of secondary calcite even though some isotopic measurements carried out on micritic calcite from the clasts and spatitic calcite from the cement did not show marked differences. The studied sediments have probably been deposited in a basin and large amounts of  $\text{CO}_2$  from organic matter oxydation have likely contributed to such a sedimentation determining the large negativization of  $\delta^{13}\text{C}$  values.

### Introduzione

Alle evaporiti messiniane in generale e al Calcarea di Base in particolare è legata un'ampia problematica che, già da diverso tempo, è stata affrontata anche con il supporto della geochimica degli isotopi. La caratteristica più saliente, evidenziata dagli studi svolti sull'argomento, è l'ampia variabilità dei rapporti isotopici, sia dell'ossigeno che del carbonio, che si riscontra studiando livelli carbonatici simili, anche in zone limitrofe e, al limite, nell'ambito di uno stesso affioramento. Ciò può logicamente essere ricondotto ad una estrema differenziazione dei parametri chimico-fisici che sovrintendevano alla deposizione del Calcarea di Base. Anche lo studio delle tessiture ha evidenziato una notevole variabilità, dal brecciato al vacuolare con ampi esiti di dissoluzioni e riprecipitazioni, confermando quanto già notato con lo studio della composizione isotopica del gruppo  $\text{CO}_3^{2-}$  circa la mutevolezza delle condizioni genetiche. Molta luce sull'argomento è stata fatta dai numerosi studi sui materiali del DSDP che

TABELLA I

Composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio nei campioni studiati. L'unica fase carbonatica presente è la calcite

Campione	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	Campione	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
RC 1	+0.88	-14.26	RC35	-0.39	-10.10
RC 2	+0.68	-14.09	RC36	-0.07	-11.34
RC 3	-1.31	-12.15	RC37	+1.43	-15.67
RC 4	+0.21	-14.46	RC38	+0.69	-15.25
RC 5	+0.08	-11.81	RC39	-0.21	-11.92
RC 6	-0.35	-15.13	RC40	+0.84	-15.75
RC 7	-0.22	-15.28	RC41	-0.29	-11.77
RC 8	-0.84	-15.71	RC42	+0.35	-15.10
RC 9	+0.21	-12.74	RC43	-0.22	-14.52
RC10	+0.25	-10.92	RC44	-0.18	-14.38
RC11	+0.93	-12.81	RC45	-1.59	-11.01
RC12	+1.65	-10.78	RC46	+0.32	-12.55
RC13	+1.15	-14.74	RC47	+1.59	-21.67
RC14	-1.87	-12.93	RC48	+0.05	-13.31
RC15	+0.80	-13.20	RC49	+0.80	-21.67
RC16	+1.00	-13.01	RC50	+0.53	-21.68
RC17	+2.02	-13.50	RC51	-0.27	-13.88
RC18	+2.02	-15.64	RC52	+0.02	-16.26
RC19	+2.11	-15.39	RC53	-2.07	-10.33
RC20	+2.45	-15.67	RC54	-1.63	-7.83
RC21	+0.76	-14.77	RC55	-0.45	-9.15
RC22	+1.27	-11.28	RC56	-1.46	-8.85
RC23	+1.06	-10.76	RC57	+1.92	-13.12
RC24	+0.38	-11.42	RC58	+0.23	-7.60
RC25	+1.43	-16.47	RC59	+0.20	-9.14
RC26	+1.98	-17.19	RC60	+0.02	-8.80
RC27	+1.53	-12.66	RC61	-1.51	-6.77
RC28	-0.54	-8.72	RC62	+0.22	-6.73
RC29	-0.29	-11.03	RC63	-0.34	-7.28
RC30	+1.78	-11.92	RC64	-2.12	-6.74
RC31	+1.73	-19.79	RC65	-1.08	-9.17
RC32	-0.56	-15.55	RC66	+0.61	-2.68
RC33	+1.68	-15.21	RC67	+0.21	-4.35
RC34	+1.68	-15.27			

hanno permesso di esaminare una notevole varietà di sedimenti evaporitici messiniani al di fuori di quelli reperibili nelle aree continentali. Resta però il fatto che le ricerche svolte hanno fornito valori di composizione isotopica dei sedimenti carbonatici messiniani (sia dell'ossigeno che del carbonio) estremamente variabili e riferibili alle più diverse condizioni genetiche e non ad un semplice schema quale un ambiente di tipo evaporitico. Se, in origine, era plausibile ipotizzare un'unica situazione genetica per il Calcare di Base, in condizioni ambientali almeno analoghe per tutti gli orizzonti di questa formazione, è anche vero che in sede diagenetica e post-diagenetica questo litotipo ha subito tutta una serie di modificazioni di cui la composizione isotopica studiata potrebbe recare impressa solo l'ultima. Ciò, del resto, è ragionevolmente ipotizzabile alla luce della complessità delle strutture e tessiture che caratterizzano il Calcare di Base, non solo al microscopio, ma anche nella scala dell'affiora-

mento ove sono visibili, molto spesso, gli effetti di una tettonica infra e post-messiniana particolarmente complessa (DECIMA e WEZEL, 1971).

Proprio a causa della variabilità della composizione isotopica dell'ossigeno, risulta forse più produttivo lo studio del rapporto  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  che può dare anch'esso informazioni utili sulla genesi di questi carbonati, avendo la prerogativa di subire meno del rapporto  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  modificazioni in sede post-depositiva. Anche in questo campo esiste un'ampia letteratura che evidenzia una certa variabilità di condizioni genetiche ma sempre in termini di differenti apporti di specie carbonatiche al sistema. Sin dagli studi svolti in passato da DESSAU et al. (1959-1962), PIERRE (1974), CENSI et al. (1980), CALDERONE e CENSI (1982), si è potuto evidenziare, nel Calcare di Base, una variabilità del  $\delta^{13}\text{C}$  che spesso si risolve, in prossimità di orizzonti mineralizzati a zolfo, in una brusca negativizzazione che può raggiungere valori assolutamente anomali per una formazione calcarea.

### Campionatura e metodologie analitiche

L'affioramento di Cozzo della Loggia, oggetto di questo studio, si trova a SW dell'abitato di Racalmuto ed è cartografato nel Foglio 267 della Carta d'Italia dell'I.G.M. (coordinate UB 869388). La porzione campionata, esposta a Sud, ha una potenza di 25 m ca. ed i campioni sono stati raccolti ad una distanza regolare di 35 cm ca. l'uno dall'altro. Lo studio delle caratteristiche tessiture è stato svolto in sezione sottile mentre la mineralogia è stata definita mediante diffrattometria a raggi X. La preparazione dei campioni per le analisi della composizione isotopica è stata compiuta secondo procedure standard, arrostendo sotto vuoto a circa 400°C dai 20 ai 30 mg di carbonato che sono stati fatti poi reagire a 25° con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  100%. La  $\text{CO}_2$  così prodotta è stata poi purificata ed analizzata con uno spettrometro di massa Varian MAT 250 a triplo collettore; la composizione isotopica viene espressa in unità  $\delta\%$  contro lo standard PDB-1.

In un certo numero di campioni, con l'ausilio del microscopio binoculare, è stata separata la calcite micritica da quella spatitica e

la composizione isotopica di tali frazioni è stata determinata secondo le procedure sopra descritte.

### Risultati ottenuti e discussione

La morfologia del Cozzo della Loggia si articola in tre ampie balze caratterizzate da piccoli terrazzi che ne segnano i rispettivi limiti. Dal punto di vista litologico la successione è del tutto monotona, senza apprezzabili variazioni nella struttura del calcare che appare caotica e fortemente brecciata. Non mancano sporadici esempi di pseudomorfo di calcite microcristallina su impronte cubiche di NaCl che possono, talvolta, raggiungere i 10 mm di lato.

Lo studio in sezione sottile ha messo in luce una netta preponderanza delle strutture di tipo brecciato, per altro classiche nel Calcare di Base (OGNIBEN, 1957); tipici di questo litotipo sono anche i fantasmi di cristalli cubici, talvolta riempiti di carbonato secondario.

Piccole disseminazioni di pirite si trovano occasionalmente nei campioni studiati, pur mancando quasi sempre una corrispondenza fra l'aumento della pirite presente nel campione e la sua composizione isotopica del carbonio.

Rari fantasmi di cristalli di gesso, in parte riempiti da carbonato micritico, sono pure occasionalmente presenti nel calcare studiato.

I dati della composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio vengono riportati in tab. 1 mentre la loro variazione in funzione della stratigrafia è messa in evidenza in fig. 1.

Dato caratteristico di questa sezione è il campo di variabilità relativamente ristretto del  $\delta^{18}\text{O}$ , al quale corrisponde un ampio intervallo dei valori coperto dal  $\delta^{13}\text{C}$ . Infatti, mentre il  $\delta^{18}\text{O}$  varia fra  $-2,07$  e  $+2,45$ ‰, il  $\delta^{13}\text{C}$  spazia fra  $-21,68$  e  $-2,68$ ‰. Tale andamento è evidenziato graficamente in figura 1, figura che mette pure in evidenza, nella parte alta della sezione, una marcata deriva dei valori del  $\delta^{13}\text{C}$  verso termini prossimi a zero.

La specularità di comportamento della composizione isotopica dell'ossigeno, rispetto a quella del carbonio, notata in precedenza

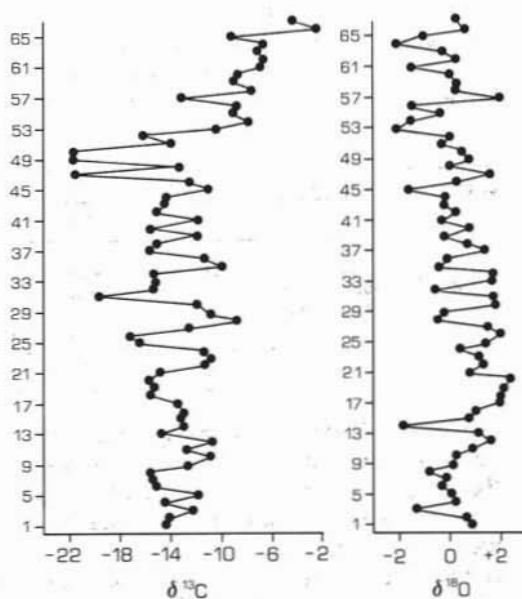


Fig. 1. — Variazione della composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio attraverso la sezione studiata. I valori sono espressi contro lo standard PDB-1.

(CALDERONE e CENSI, 1982), appare, in questo caso meno evidente, probabilmente a causa della campionatura più fitta, e si manifesta a tratti solo in alcuni campioni medio-alti della successione.

Con ogni probabilità la genesi di quest'affioramento è riconducibile ad un ambiente lagunare. Le prime fasi della deposizione del calcare avvengono in un sistema contrassegnato da apporti, pur se modesti, di acque continentali ricche di sostanza organica.

L'acqua meteorica tenderebbe a diluire la soluzione presente nella laguna e, nel contempo, l'ossidazione della sostanza organica determinerebbe l'apporto di  $\text{CO}_2$  che, avendo una composizione isotopica del carbonio piuttosto negativa, sino a  $-25$ ‰ ca. (ECKELMANN et al., 1962), tenderebbe a far slittare il  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}}$  del sistema su termini prossimi a quelli medi riscontrati. La discontinuità negli apporti di sostanza organica e quindi nello sviluppo di  $\text{CO}_2$  biogenica sarebbero la causa delle variazioni più o meno accentuate del  $\delta^{13}\text{C}$ , mentre la composizione isotopica dell'ossigeno risentirebbe limitatamente di tali mutamenti.

TABELLA 2

Composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio sia della micrite, sia della spatite di alcuni campioni. Viene data per raffronto la composizione isotopica dei medesimi campioni in toto

Campione	Micrite		Spatite		In toto	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
RC 9	+0.02	-11.49	+1.11	-14.58	+0.21	-12.74
RC15	-0.30	-15.90	+1.35	-15.38	+0.80	-13.20
RC26	+1.18	-16.26	+1.62	-17.73	+1.98	-17.19
RC46	+0.94	-12.51	-0.13	-12.23	+0.32	-12.55
RC57	-1.97	-5.18	-2.08	-7.30	+1.92	-13.12
RC67	+0.55	-5.67	0.00	-6.34	+0.21	-4.35

Valori di  $\delta^{13}\text{C}$  decisamente più negativi riscontrati nei campioni RC 47, RC 49 ed RC 50 potrebbero essere spiegati come periodi parossistici di apporto di sostanza organica o come il frutto delle variazioni della composizione isotopica del carbonato in sede post-deposizionale a causa di apporti di fluidi ricchi in  $\text{CO}_2$  di origine batterica (metabolismo di solfati) generatasi in sedimenti solfatici vicini. Ciò avrebbe dato luogo ad un mutamento degli originari valori del  $\delta^{13}\text{C}$  dei campioni sopra accennati, in origine, forse non molto lontani dai valori medi espressi dai termini sottostanti della sequenza.

La parte sommitale dell'affioramento è invece caratterizzata da un progressivo positivizzarsi dei valori di composizione isotopica dell'ossigeno analogamente a quanto subisce il  $\delta^{13}\text{C}$  che tende anch'esso verso termini marini « normali ».

L'andamento riscontrato nella parte più alta della sequenza carbonatica può venire interpretata come l'evoluzione delle condizioni del bacino verso minori apporti di  $\text{CO}_2$  di origine biogenica ed un ridotto contributo di acqua di origine continentale o, come il frutto di una maggiore attività evaporativa.

In tab. 2 sono raccolti i dati di composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio della calcite micritica e della calcite spatitica dei campioni in cui è stata operata tale distinzione.

Dal confronto di tali risultati con quelli dei singoli campioni in toto si nota come vi siano, talvolta, delle differenze soprattutto per quanto concerne la composizione isotopica del carbonio. Se si ipotizza la formazione della spatite per solubilizzazione e riprecipitazione a spese del carbonato micritico, si

deve anche ammettere che tale processo non sia avvenuto in condizioni identiche fra i vari campioni esaminati; infatti, mentre in alcuni casi non si notano differenze apprezzabili fra i valori della composizione isotopica della spatite, della micrite e del campione in toto, non è da escludere, per quei campioni in cui tali differenze siano più marcate, che la precipitazione della spatite sia avvenuta in un sistema aperto ad apporti esterni tali da modificare la composizione isotopica del carbonio anche se su scala assai limitata con conseguenti variazioni del  $\delta^{13}\text{C}$  della spatite e della micrite da punto a punto.

Dai dati in nostro possesso e sulla scorta di quanto in passato è stato fatto sull'argomento si nota, anche nel caso offerto dallo studio del Cozzo della Loggia, come l'estrema variabilità delle condizioni in atto alla deposizione dei vari orizzonti carbonatici messiniani abbia dato luogo al formarsi di carbonati con valori di composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio estremamente variabili e, quindi, di difficile rilettura nel quadro di un modello complessivo.

I dati di composizione isotopica riportati dalla letteratura relativa all'argomento ed esposti in fig. 2 tendono ad attestarsi su termini mediamente positivi confermando l'ipotesi genetica, in ambiente evaporitico, suggerita da OGNIBEN (1957) per il litotipo del Calcare di Base. D'altronde la presenza di tessiture brecciate nei campioni sottoposti ad indagine isotopica lascia sempre il dubbio sull'attendibilità di un dato che potrebbe essere la media di vari eventi occorsi alla roccia durante l'arco della propria storia.

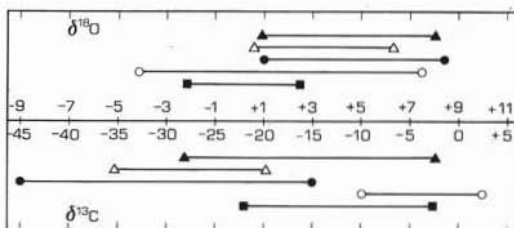


Fig. 2. — Intervallo dei valori di composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio dei campioni di Calcare di Base riscontrati in letteratura. —  $\blacktriangle$ : DESSAU et al., 1959;  $\triangle$ : DESSAU et al., 1962;  $\bullet$ : PIERRE, 1974;  $\circ$ : CENSI et al., 1980;  $\blacksquare$ : questo studio. I valori di composizione isotopica sono espressi contro lo standard PDB-1.

Lo stesso insieme dei dati di composizione isotopica del carbonio, sia facenti parte di questo studio, sia desunti dalla letteratura (fig. 2), manifesta una chiara tendenza ad attestarsi entro intervalli di valori inferiori a zero con termini anche molto negativi. Ciò può apparire, dunque, come un sintomo di condizioni genetiche diverse ma pur sempre

riconducibili in termini di variazione dei differenti apporti di specie contenenti carbonio al sistema, ciascuna delle quali fa risentire un effetto differente sul valore della composizione isotopica del carbonio totale presente nel fluido all'atto della precipitazione del carbonato.

#### BIBLIOGRAFIA

- CALDERONE S., CENSI P. (1902) - *Studio mineralogico e geochimico-isotopico di alcuni affioramenti di Calcarea di Base dei bacini di Aragona-Comitini, Grotte, S. Elisabetta e Racalmuto*. Rend. Soc. Ital. Mineral. e Petrol., 38 (2), 829-837.
- CENSI P., HAUSER S., LONGINELLI A., VIZZINI P. (1980) - *Composizione isotopica e paragenesi mineralogica di alcune serie di campioni di Calcarea di Base (Messiniano) della Sicilia centrale*. Rend. Soc. Ital. Mineral. e Petrol., 36 (2), 619-637.
- DECIMA A., WEZEL F.C. (1971) - *Osservazioni sulle evaporiti messiniane della Sicilia centro-meridionale*. Riv. Min. Sic., 130-132, 172-187.
- 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. d'It., 81, 313-348.
- DESSAU G., JENSEN M.L., NAKAI N. (1962) - *Geology and isotopic studies of sicilian sulfur deposits*. Econ. Geol., 57, 410-438.
- ECKELMANN W.R., BROECKER W.S., WHITLOCK D.W., ALLSOP J.R. (1962) - *Implications of carbon isotopic composition of total organic carbon of some recent sediments and ancient oils*. Am. Ass. Petrol. Geol. Bull., 46, 699-704.
- OGNIBEN L. (1957) - *Petrografia della serie gessoso-solfifera siciliana e considerazioni relative*. Mem. Descr. Carta Geol. d'It., 33, 1-275.
- PIERRE C. (1974) - *Contribution à l'étude sédimentologique et isotopique des évaporites messiniennes de la Méditerranée: implications géodynamique*. Tesi, Università di Parigi.