

UTILIZZAZIONE DI DATI ISOTOPICI, MINERALOGICI E TESSITURALI PER LA DEFINIZIONE DI AMBIENTI DI FORMAZIONE: IL TRIPOLI DELLA SICILIA CENTRALE

ADRIANA BELLANCA, SALVATORE CALDERONE, RODOLFO NERI

Ist. di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Univ., Via Archirafi 36, 90123 Palermo (Italia)

RIASSUNTO. — La Formazione del Tripoli (Messiniano inferiore) è costituita da alternanze di diatomiti e strati carbonatici e marnosi ed è compresa tra le argille del Tortoniano e il soprastante calcare di base. Le relazioni tra mineralogia, caratteristiche tessiturali e composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio della componente carbonatica di campioni provenienti da nove sezioni di Tripoli, affioranti in sette località della Sicilia centrale, consentono di definirne gli ambienti di deposizione. 1) *Calcite nelle diatomiti e porcellaniti.* Si presenta con tessitura micritica o microspatitica. Le composizioni isotopiche indicano un ambiente da francamente marino a moderatamente ristretto. 2) *Associazione calcite-dolomite nelle diatomiti e porcellaniti.* Ambedue le fasi mostrano tessitura micritica. Per la calcite vale l'interpretazione precedente. Per la dolomite è possibile distinguere due casi: a) dolomite originata in seguito a diluizione di acque interstiziali per influssi di acque meteoriche; b) dolomite formata in acque sostanzialmente simili o relativamente più evaporate rispetto a quelle da cui è precipitata la calcite. 3) *Aragonite in strati marnosi e carbonatici.* L'aragonite si ritrova in cristalli aghiformi, isorientati secondo i piani di stratificazione e presenta composizioni isotopiche tipiche di un ambiente marino normale o moderatamente ristretto; la stessa fase, in alcuni casi, mostra tessitura micritica e composizioni isotopiche che indicano una formazione in ambiente con acque evaporate. 4) *Dolomite nelle diatomiti e negli strati carbonatici e marnosi.* Nelle diatomiti, quando presente come unica fase carbonatica, la dolomite mostra tessitura micritica e riempie gli spazi interstiziali del feltro di diatomee. Le composizioni isotopiche suggeriscono una sua formazione per precipitazione diretta in acque fortemente concentrate per evaporazione. Ad ambienti estremamente ristretti sono pure riferibili i dati isotopici ($\delta^{18}\text{O}$ fino a +9,10‰) della dolomite, a tessitura micritica, degli strati carbonatici marnosi. Associata a questa dolomite si ritrova, a volte, una calcite con tessitura spatitica che presenta valori di $\delta^{13}\text{C}$ estremamente negativi (fino a -38,4‰) che lasciano supporre una origine della CO_2 per riduzione batterica di solfati preesistenti.

La presenza di solfati (cristalli di anidrite, celestina e impronte di gesso), di calcedonio « length-slow » e impronte di halite confermano, in accordo con i dati isotopici, l'esistenza di episodi evaporitici durante la deposizione del Tripoli.

In definitiva, dal complesso dei dati emerge un'ampia variabilità dell'ambiente di deposizione. La sedimentazione doveva avvenire in bacini non molto estesi caratterizzati da periodiche e marcate restrizioni nelle comunicazioni verso il mare aperto.

ABSTRACT. — The Tripoli Formation (Lower Messinian) includes diatomites irregularly alternated with marly and carbonate layers and lies, stratigraphically, between the Tortonian pelagic marls and the Calcare di base. The studied samples come from nine sections outcropping in seven different localities in central Sicily. The relationships among mineralogy, textural features and oxygen-carbon isotopic compositions of carbonate components allow us to draw the following conclusions with regard to depositional environments. 1) *Calcite in diatomites and porcellanites.* The calcite shows micritic or microspatheitic texture. The isotopic results indicate normal marine or moderately restricted basins. 2) *Calcite-dolomite association in diatomites and porcellanites.* The formation of calcite occurs in the above-reported conditions. As to the dolomite we can distinguish two types: a) dolomite formed by dilution of porewater by inflow of meteoric water; b) dolomite formed in waters substantially similar or slightly more evaporated than those in which the calcite precipitated. 3) *Aragonite in marly and carbonate layers.* The aragonite occurs as acicular crystals isoriented along with the stratification and shows isotopic compositions typical of normal marine or moderately restricted environments. The same phase, in some cases, shows micritic texture and isotopic compositions suggesting a formation from concentrated waters. 4) *Dolomite in diatomites and in marly and carbonate layers.* The dolomite of diatomites, when present as the only carbonate phase, shows micritic texture and fills the pores in the felt of diatoms. The isotopic data suggest a

direct precipitation in highly evaporated waters. The isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ up to +9.10‰) of the micritic dolomite in marly and carbonate layers is also indicative of environments characterized by extremely concentrated waters. Associated with this dolomite we found, in some samples, a calcite which shows spathitic texture and very negative $\delta^{13}\text{C}$ values (down to -38.40‰) suggesting an origin by bacterial sulphate reduction.

The presence of sulphates (anhydrite and celestite crystals, moulds of gypsum), length-slow chalcedony and moulds of halite, in good agreement with the isotopic data, confirm the existence of evaporitic episodes during the deposition of Tripoli.

In conclusion, the data obtained suggest a wide range of genetic conditions. Very likely, the sedimentation occurred in small basins, characterized by periodical and marked restriction in the connections towards the open sea.

Introduzione

Fin dagli inizi degli studi di geochimica isotopica, la composizione isotopica sia dell'ossigeno che del carbonio nei carbonati è stata utilizzata come un attendibile indicatore ambientale (CLAYTON e DEGENS, 1959; KEITH e WEBER, 1964). Nel passato tali indicazioni erano basate principalmente sul reperimento di fossili specifici, sul contenuto di elementi in tracce e sulle indagini tessiturali condotte sui materiali in studio. È scontato che ciascuno di tali tipi d'indagine (ivi compreso lo stesso metodo isotopico) presenti ovvie limitazioni. È però altrettanto ovvio che la combinazione di metodi di studio diversi, applicati agli stessi campioni, risulti eccezionalmente utile, particolarmente tenendo conto del fatto che molti degli eventi che si verificano nel corso della deposizione o della diagenesi di materiali carbonatici «marcano» isotopicamente i materiali interessati lasciando cioè una traccia, rilevabile quantitativamente, del loro verificarsi. Una limitazione, nel campo dello studio dei carbonati, consiste nella necessità di provare che il materiale contenuto nei sedimenti è effettivamente di origine «sedimentaria» e non derivi da contaminazione detritica o da processi post-deposizionali. La possibile presenza di fasi carbonatiche diverse, ciascuna delle quali possiede particolari caratteri termodinamici e quindi fattori di frazionamento carbonato-acqua diversi da quelli delle altre fasi e diverse velocità di scambio isotopico carbonato-acqua, a parità di condizioni ambientali, da un lato tende a complicare la situazione in-



Fig. 1. — Localizzazione delle sezioni di Tripoli studiate.

roducendo un elevato numero di variabili ma, dall'altro, può spesso rappresentare un dato assai favorevole differenziando il comportamento isotopico delle fasi stesse.

In definitiva, lo studio geochimico isotopico combinato con osservazioni mineralogiche e tessiturali costituisce un prezioso ausilio per tentativi di ricostruzioni paleo-ambientali ed un indispensabile contributo per un'indagine moderna e completa sui sedimenti carbonatici.

Nel corso degli ultimi anni è stato registrato un notevole rilancio degli studi sul Messiniano attribuibile, particolarmente, ad un approccio di tipo geochimico isotopico i cui risultati hanno sottolineato, un po' dovunque, il carattere di estrema variabilità degli ambienti di formazione dei tipi litologici considerati (FONTES et al., 1972; SCHULING, 1973; PIERRE, 1974; NESTEROFF e GLACON, 1977; PIERRE e FONTES, 1978; LONGINELLI, 1979-80; etc.). Recenti ricerche condotte su sezioni della formazione del Tripoli (Messiniano inferiore) hanno prospettato la possibilità che episodi evaporitici fossero già in atto prima della crisi di salinità del Mediterraneo (MCKENZIE et al., 1979-80; BELLANCA et al., 1982, 1982-83 a, 1982-83 b, 1983). L'importanza di tali studi appare rafforzata dalla presenza, in questa formazione, di dolomite, a volte dominante, la cui genesi rappresenta, com'è noto, un problema ancora ampiamente discusso.

Nel presente lavoro dati isotopici, mineralogici e tessiturali ottenuti da campioni provenienti da nove sezioni di Tripoli, affioranti in sette località della Sicilia centrale,

vengono utilizzati per la definizione degli ambienti di deposizione dei sedimenti pre-evaporitici.

Materiali e metodi

La Formazione del Tripoli è costituita da alternanze irregolari di diatomiti (e talvolta porcellaniti) e strati carbonatici e marnosi ed è compresa stratigraficamente tra le argille del Tortoniano e il soprastante calcare di base. In fig. 1 sono riportate le ubicazioni delle sequenze diatomitiche di Sutura (UB 877546), Gaspa Torre (VB 304635), Poggio Muto (UB 811269), Cozzo Disi (UB 835525), Villarosa (VB 246612), Grotte (UB 838402) e Cozzo Campana (VB 046562), oggetto di questo studio. Le informazioni di dettaglio sulla stratigrafia e sulla litologia e ulteriori dati mineralogici sulle suddette sezioni sono reperibili nei lavori di BELLANCA et al. (1982, 1982-83 a, 1982-83 b, 1983).

La mineralogia dei campioni è stata determinata con una apparecchiatura Philips, utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha$ filtrata di Ni. Le percentuali di aragonite, calcite e dolomite della frazione carbonatica sono state ottenute mediante tecniche diffrattometriche suggerite da TUREKIAN e ARMSTRONG (1960), ROYSE et al. (1971), NERI BELLANCA et al. (1975). I contenuti di MgCO_3 nelle calciti e di CaCO_3 nelle dolomiti sono stati stimati seguendo le metodologie descritte da GRIFFIN (1971). I metodi di colorazione selettiva impiegati per lo studio delle relazioni tessiturali tra minerali carbonatici erano quelli suggeriti da FRIEDMAN (1959). Le composizioni isotopiche dell'ossigeno e del carbonio di CaCO_3 e dolomite sono state determinate secondo ben note procedure riportate da MCCREA (1950). In caso di coesistenza delle fasi carbonatiche venivano utilizzate le tecniche suggerite da EPSTEIN et al. (1964) e da BECKER e CLAYTON (1972). I risultati analitici sono espressi in unità $\delta\text{‰}$ e riportati contro lo standard PDB-1.

Relazioni tra dati isotopici, mineralogia e caratteristiche tessiturali

La componente carbonatica dei tipi litologici del Tripoli — diatomiti, porcellaniti, marne, calcari dolomitici, dolomie calcaree

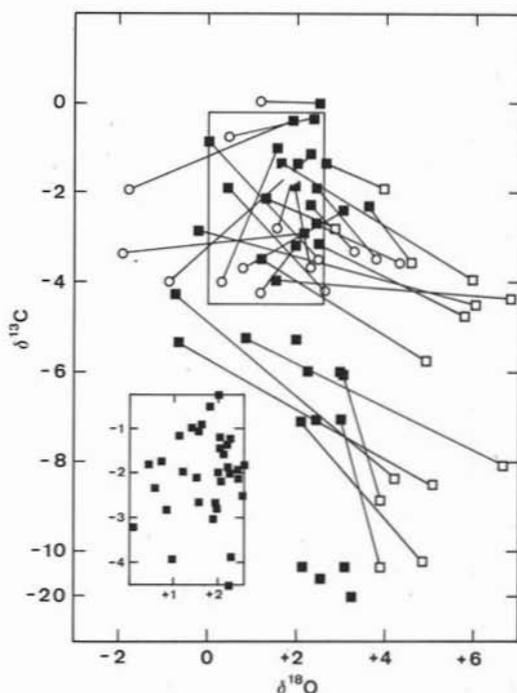


Fig. 2. — Composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio, rispetto a PDB-1, delle calciti e delle dolomiti in diatomiti, porcellaniti e marne calcaree. Le linee congiungono punti rappresentativi di calciti e dolomiti associate. Il rettangolo in alto, riportato in basso a sinistra per semplicità di rappresentazione, comprende le composizioni isotopiche di campioni contenenti calcite come unica fase carbonatica. ■ = calcite, ○ = dolomite nelle diatomiti e porcellaniti, □ = dolomite nelle marne.

e dolomie — è rappresentata da calcite, aragonite e dolomite sia in singole fasi che in associazione. Il significato delle relazioni tra tessiture e dati composizionali viene di seguito discusso in termini di paragenesi mineralogiche nel contesto della litologia caratterizzante la formazione.

Calcite in diatomiti e porcellaniti

La fase carbonatica più comune nelle diatomiti e nelle porcellaniti è una calcite a basso contenuto di Mg (fino a 0,5 mol % di MgCO_3) ed a tessitura micritica. Si ritrova pure, tuttavia, della calcite microcristallina a costituire i gusci dei foraminiferi e, più raramente, spatitica a riempirne le camere.

Nel riquadro rettangolare della fig. 2, delimitato dai valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra 0 e $-4,5\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O}$ compresi fra 0 e $+3\text{‰}$,

ricadono le composizioni isotopiche di quasi tutte le calciti. Queste presentano una vasta gamma di valori, da quelli indicativi di ambienti marini normali a quelli riferibili ad ambienti moderatamente ristretti; un addensarsi dei valori $\delta^{18}\text{O}$ verso termini più positivi sottolinea una tendenza verso condizioni evaporitiche. Alcuni valori di $\delta^{13}\text{C}$, abbastanza negativi, indicano un contributo, in alcuni casi consistente, di specie carbonatiche originate da ossidazione della sostanza organica.

Una possibile interpretazione dei dati isotopici è la seguente: secondo un meccanismo invocato da FOLK e LAND (1975), la diluizione delle acque interstiziali per apporti di acque meteoriche (generalmente impoverite in ^{13}C e ^{18}O) potrebbe aver favorito la precipitazione della dolomite nei pori del sedimento. Negli altri campioni, la dolomite mostra valori di $\delta^{18}\text{O}$ uguali o leggermente più positivi rispetto a quelli della calcite; queste dolomiti sono sempre più povere in ^{13}C rispetto al CaCO_3 . In questi campioni,

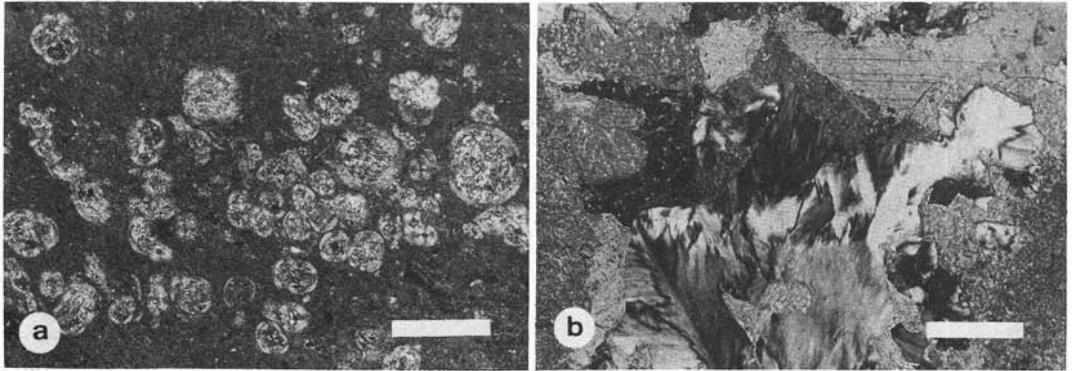


Fig. 3. — Evidenze di condizioni evaporitiche in diatomiti e porcellaniti: *a*) adunamento di microfossili con camere riempite da anidrite a struttura lamellare in una diatomite (nicol +, la barretta rappresenta 0,6 mm); *b*) calcedonio « length-slow » che riempie una cavità in una porcellanite (nicol +, la barretta rappresenta 0,2 mm).

Associazione calcite-dolomite in diatomiti e porcellaniti

In alcune diatomiti e porcellaniti la calcite coesiste con una dolomite a tessitura micritica generalmente presente in quantità subordinata. Le composizioni isotopiche delle calciti associate a dolomite sono del tutto paragonabili a quelle delle calciti presenti come unica fase carbonatica (vedi fig. 2). Le composizioni isotopiche delle dolomiti ricoprono un intervallo molto ampio sia per l'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$ da $-1,93$ a $+4,36$ ‰) che per il carbonio ($\delta^{13}\text{C}$ da 0 a $-9,12$ ‰). L'osservazione del grafico evidenzia, inoltre, due andamenti contrapposti delle congiungenti calcite-dolomite. Alcune dolomiti mostrano, infatti, valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ più negativi rispetto a quelli delle calciti coesistenti. Il confronto tra le composizioni isotopiche dei due carbonati suggerisce che la dolomite si è formata in condizioni sostanzialmente differenti da quelle in atto durante la precipitazione della cal-

la formazione della dolomite avverrebbe a spese della calcite (ma con un non trascurabile contributo di CO_2 biogenica) in acque sostanzialmente simili o leggermente più evaporate rispetto a quelle da cui è precipitata la calcite stessa.

I dati isotopici relativi alla componente carbonatica delle diatomiti e delle porcellaniti indicano, quindi, un ambiente di deposizione ampiamente variabile da marino normale a moderatamente ristretto. L'esistenza di episodi nei quali dominavano condizioni anormali viene testimoniata anche dal ritrovamento di anidrite all'interno delle camere dei microfossili (fig. 3 *a*), da adunamenti di foraminiferi interpretati come segnali dell'instaurarsi di condizioni ostili allo sviluppo di questi organismi, dalla presenza di aggregati a ferro di lancia originariamente costituiti da gesso e ora sostituiti da calcite e ancora dal ritrovamento, nelle porcellaniti, di calcedonio « length-slow » in forma di mi-

nute fibre isorientate con allungamento parallelo all'asse ottico, indicativo, secondo FOLK e PITTMAN (1971), di ambienti evaporitici (fig. 3 b). Periodici apporti di acque continentali potrebbero essere responsabili, d'altro canto, della documentata dissoluzione dei solfati così come di sporadiche concentrazioni di granuli di quarzo e feldspati detritici e di brusche variazioni dell'indice di cristallinità delle smectiti imputabili a miscele in diverse proporzioni di smectite detritica ed autigena.

ritrovati nella fascia superiore delle sezioni di Sutera, Cozzo Disi e Cozzo Campana. Le aragoniti di Sutera si presentano in microcristalli aghiformi, isorientati secondo i piani di stratificazione (fig. 4 a) e mostrano composizioni isotopiche (fig. 5) dell'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$ tra +1,76 e +3,09‰) e del carbonio ($\delta^{13}\text{C}$ tra +1,17 e +2,12‰) riferibili ad ambienti normali o moderatamente ristretti. I valori di $\delta^{18}\text{O}$ delle aragoniti, a tessitura prevalentemente micritica, di Cozzo Disi (intorno a +4‰), e di Cozzo Cam-

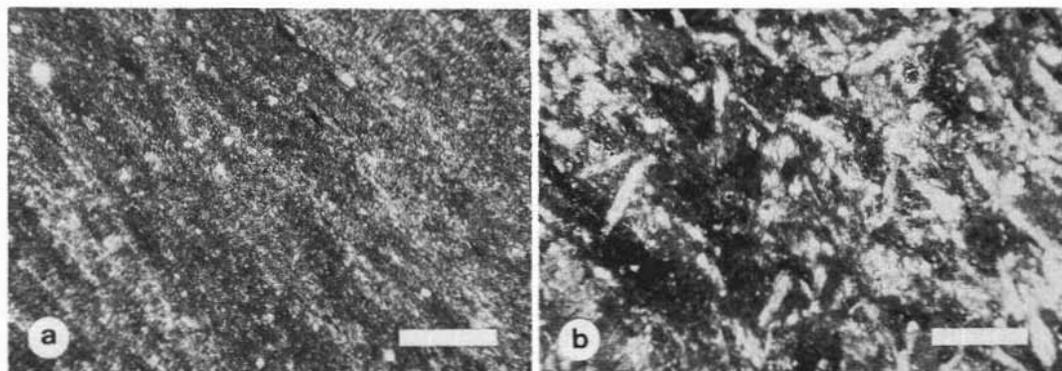


Fig. 4. — Marne aragonitiche di differenti ambienti di formazione: a) aragonite in microcristalli aghiformi isorientati lungo i piani di stratificazione in una marna di ambiente marino normale o moderatamente ristretto (nicol +, la barretta rappresenta 0,3 mm); b) impronte di cristalli monoclinali (gesso) riempite da calcite in una marna aragonitica riconducibile ad ambiente evaporitico (nicol +, la barretta rappresenta 0,4 mm).

Nel grafico della fig. 2 sono riportati pure i punti rappresentativi delle composizioni isotopiche relativi a calciti e dolomiti di alcune marne intercalate, nella parte inferiore di una sezione di Tripoli (Cozzo Campana), alle porcellaniti e, nella parte superiore della stessa sezione, agli strati carbonatici. I dati isotopici di alcuni di questi campioni suggeriscono una formazione di ambedue i carbonati in ambienti marini normali o moderatamente ristretti. In altri campioni, invece, la dolomite è notevolmente arricchita in ^{18}O (fino a +6,26‰) rispetto alla calcite coesistente; in questo caso sembra possibile che la dolomite sia precipitata, in sede di diagenesi precoce, negli spazi interstiziali del sedimento da acque ancor più evaporate.

Aragonite in strati marnosi e carbonatici

Strati marnosi e carbonatici a composizione prevalentemente aragonitica sono stati

pana (intorno a +6‰) suggeriscono, invece, una precipitazione in acque sensibilmente evaporate. Un valore eccezionalmente positivo di $\delta^{13}\text{C}$ (+4,10‰) misurato in un campione di Cozzo Disi potrebbe porsi in relazione con scambi isotopici $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, non da escludersi data la presenza in tale area di quantità relativamente elevate di sostanze organiche e di idrocarburi.

I punti più in basso nel grafico, al contrario di quelli precedentemente considerati che si riferiscono a campioni prevalentemente aragonitici, rappresentano le composizioni isotopiche di miscele di aragonite con una discreta o buona quantità di calcite; i valori $\delta^{13}\text{C}$ molto negativi di questi campioni riflettono, in maggior misura, quelli della calcite la cui origine può essere ricondotta a processi di riduzione batterica di solfati con produzione metabolica di CO_2 isotopicamente leggera. Un tale processo appare compro-

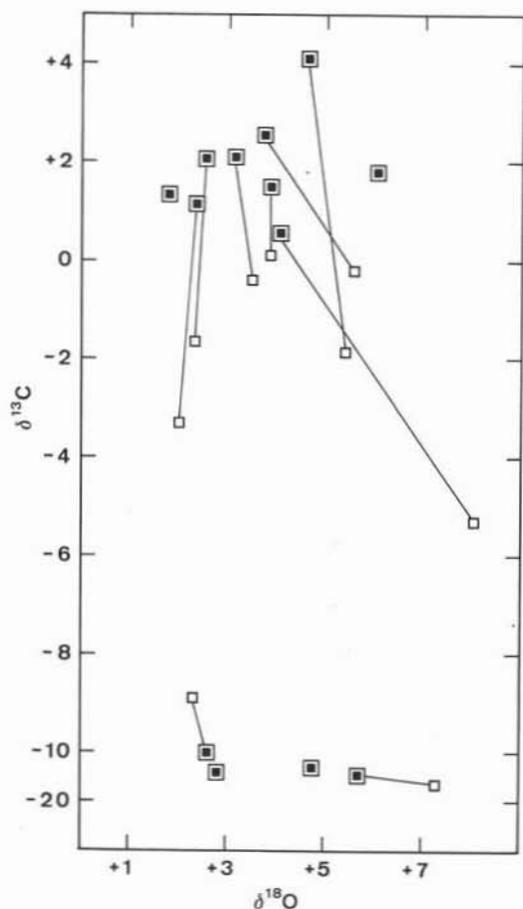


Fig. 5. — Composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio, rispetto a PDB-1, del CaCO_3 (aragonite+calcite) e della dolomite in marne e calcari aragonitici. Le linee congiungono punti rappresentativi del CaCO_3 e della dolomite coesistente. \blacksquare = aragonite+calcite, \square = dolomite.

vato da numerose impronte di cristalli di gesso riempite da calcite (fig. 4 b).

La dolomite presente in questi campioni aragonitici mostra, generalmente, valori di $\delta^{18}\text{O}$ simili e valori di $\delta^{13}\text{C}$ più negativi rispetto a quelli dell'aragonite. Ciò lascia supporre un'origine della dolomite per sostituzione della preesistente aragonite e con una parziale utilizzazione di CO_2 biogenica. È possibile che il processo di trasformazione dell'aragonite in dolomite sia stato innescato dalla precipitazione di CaSO_4 e dal conseguente aumento del rapporto Mg/Ca nelle acque interstiziali.

Dolomite come fase carbonatica dominante in strati diatomitici, carbonatici e marnosi

In diverse località (Gaspa Torre, Poggio Muto, Sutera) sono state rinvenute diatomiti contenenti la dolomite come unico minerale carbonatico. Questa fase, a tessitura micritica, ricopre più o meno estesamente il feltro di diatomee e impregna il sedimento preservandone la struttura originaria (fig. 6). Le diatomiti « dolomitizzate » hanno una fauna oligotipica; sono assenti i foraminiferi, comuni, al contrario, nelle altre diatomiti.

Intercalati alle diatomiti o ad esse sovrastanti, a segnare il passaggio verso il calcare di base o i gessi, si rinvengono strati carbonatici e marnosi con composizione dolomitica o prevalentemente dolomitica. Il carbonato si presenta per lo più anedrale, a grana molto fine (fig. 7 a). L'assenza di resti fossili, la diffusione di pirite in piccoli cristalli cubici o in microaggregati, vacuoli di forma cubica riconducibili a preesistenti cristalli di halite (fig. 7 b), la presenza di cristalli prismatici — isolati o in aggregati — di celestina (fig. 8 a) e di anidrite lamellare in plaghe irregolari (fig. 8 b) sono caratteristiche significative di questi strati ed appaiono interpretabili come segni dell'esistenza nel bacino di condizioni evaporitiche.

Le dolomiti di questi strati diatomitici, carbonatici e marnosi mostrano (fig. 9) valori di $\delta^{18}\text{O}$ estremamente positivi (da +6,17 fino a +9,10‰) che appaiono tra i più alti finora riportati in letteratura e che sono riferibili ad ambienti soggetti ad intensa evaporazione (PARRY et al., 1970; AHARON et al., 1977). La composizione isotopica del carbonio delle stesse dolomiti è estremamente variabile ($\delta^{13}\text{C}$ da -15 a +5‰ circa) con una predominanza di valori piuttosto negativi che, di nuovo, suggeriscono un notevole contributo alla formazione della fase dolomitica di CO_2 di origine biogenica. I valori di $\delta^{13}\text{C}$ più positivi, relativi alle dolomiti di due diatomiti (sezione di Gaspa Torre), potrebbero essere spiegati come un effetto di scambi isotopici $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ e della conseguente utilizzazione, in fase di precipitazione della dolomite stessa, di CO_2 arricchita in ^{13}C o, alternativamente, come un prodotto formato con l'utilizzazione di CO_2 indirettamente arricchita in ^{13}C come risultato di processi di degassazione o distillazione frazionata.

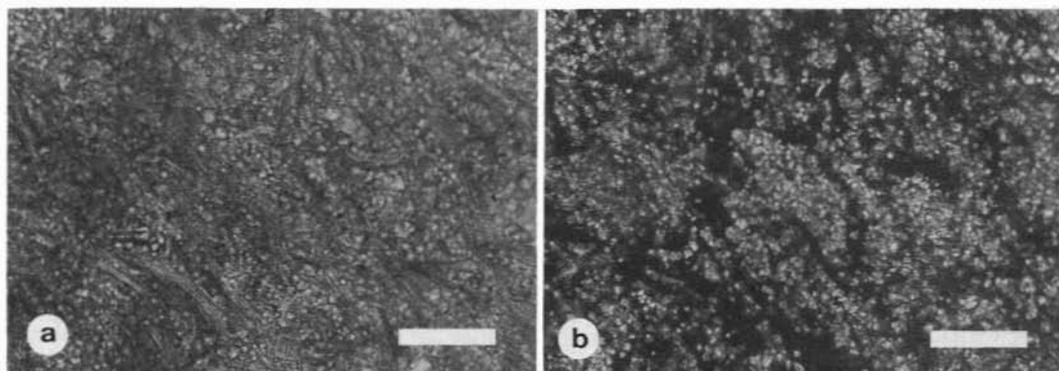


Fig. 6. — Diatomite dolomitizzata: *a*) la dolomite, a tessitura micritica, riempie gli spazi del feltro di diatomee a volte ancora opaline (solo polarizzatore, la barretta rappresenta 0,08 mm); *b*) la stessa a nicol +.

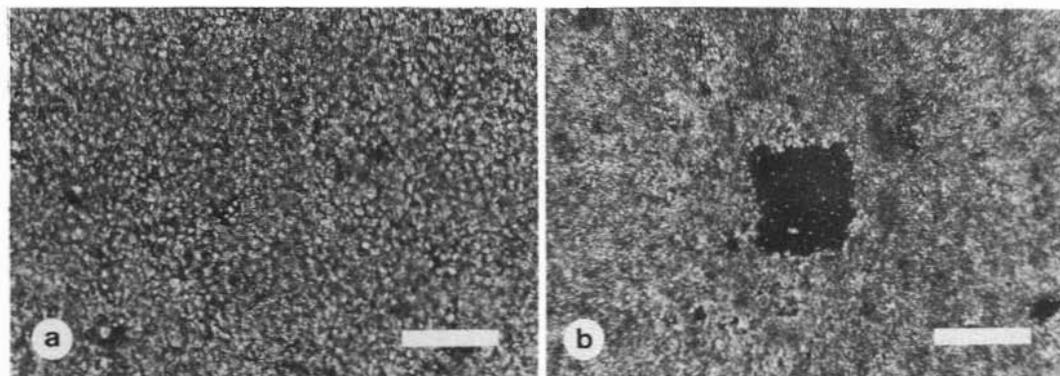


Fig. 7. — Tessitura micritica della dolomite riscontrata negli strati carbonatici delle diverse sezioni. La genesi della dolomite è riconducibile a precipitazione diretta in ambiente fortemente evaporato: *a*) dolomicrite (nicol +, la barretta rappresenta 0,05 mm); *b*) impronta cubica — verosimilmente di halite — in una dolomicrite (nicol +, la barretta rappresenta 0,4 mm).

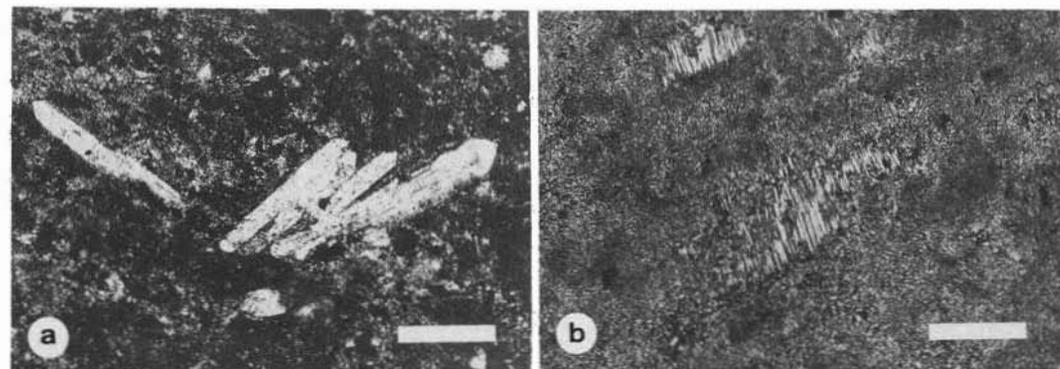


Fig. 8. — Presenza di minerali solfatici tipici di ambiente evaporitico nelle rocce carbonatiche delle diverse sezioni: *a*) cristalli prismatici di celestina in una matrice calcareo-dolomitica (nicol +, la barretta rappresenta 0,2 mm); *b*) anidrite a struttura lamellare in plaghe irregolari in una matrice dolomitica (nicol +, la barretta rappresenta 0,2 mm).

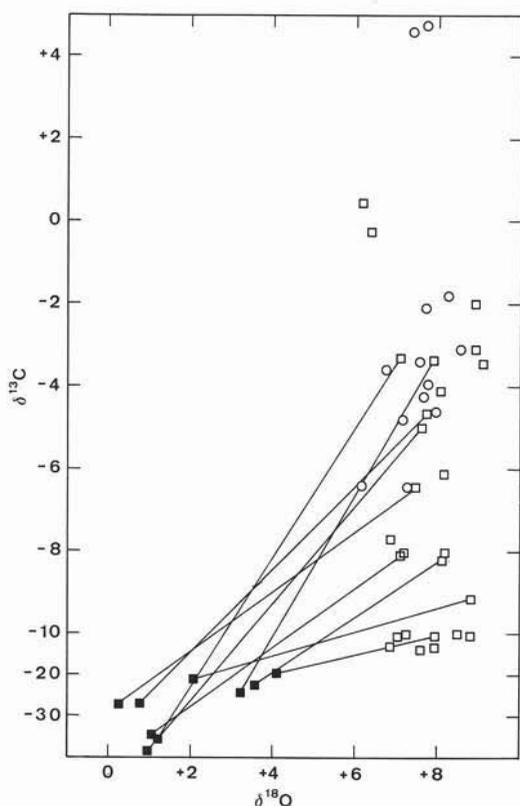


Fig. 9. — Composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio, rispetto a PDB-1, della calcite e della dolomite in diatomiti dolomitizzate, dolomie, dolomie calcaree e marne dolomitiche. Le linee congiungono punti rappresentativi di calciti e dolomiti associate. ■ = calcite, □ = dolomite nelle dolomie, dolomie calcaree e marne dolomitiche, ○ = dolomite nelle diatomiti dolomitizzate.

Le composizioni isotopiche concordano, quindi, con le caratteristiche mineralogiche e tessiturali nell'indicare ambienti di deposizione notevolmente ristretti, con acque fortemente evaporate. Gli stessi dati suggeriscono una formazione della dolomite per precipitazione diretta. BELLANCA et al. (1982-83 b) hanno dimostrato, d'altro canto, che questa dolomite non mostra memoria né nella composizione isotopica né nella concentrazione di Sr di un precursore aragonitico. La dolomite delle diatomiti, in particolare, è interpretabile, in base ai motivi tessiturali già descritti, come prodotta in sede di diagenesi molto precoce, per precipitazione negli spazi interstiziali del sedimento.

In alcuni campioni carbonatici si ritrova anche una calcite (da 2 a 3 mol % $MgCO_3$) in adunamenti a tessitura spatitica o microspatitica, a costituire il cemento della dolomite (fig. 10 a) oppure come riempimento di impronte monocline o prismatiche riconducibili ad originari cristalli di gesso (fig. 10 b). Le relazioni tessiturali indicano per la calcite una deposizione successiva a quella della dolomite (vedi fig. 10 a). Le composizioni isotopiche di queste calciti (vedi fig. 9) sono caratterizzate da valori di $\delta^{13}C$ sempre estremamente negativi (fino a $-38,4\text{‰}$). Valori simili sono interpretati, in letteratura, come indicativi di un'origine della calcite, in ambiente anaerobico, attraverso processi che implicano riduzione batterica di solfati e concomitante ossidazione di materia organica (ECKELMAN et al., 1962; SASS e KOLODNY, 1972; DE GIOVANI et al., 1974). La calcitizzazione di gesso quale meccanismo di formazione della calcite in questi livelli carbonatici appare quindi concordemente indicata dalle composizioni isotopiche, dalle relazioni tessiturali tra le fasi carbonatiche, dalle impronte di solfati (fig. 11 a) e dalla diffusione di pirite (fig. 11 b) prodotta con l'utilizzazione dello zolfo ridotto. Le calciti formate in tal modo presentano i contenuti di Mg più elevati tra quelli misurati nelle calciti del Tripoli; questi tenori riflettono, verosimilmente, un rapporto Ca/Mg anomalo nelle acque da cui esse sono precipitate.

Conclusioni

Da quanto sin adesso esposto appare evidente la validità del contributo fornito alla definizione delle condizioni ambientali di deposizione dei sedimenti messiniani pre-evaporitici da informazioni derivanti da relazioni coerenti fra dati isotopici, mineralogici e tessiturali.

La sedimentazione delle diatomiti avveniva in bacini — di limitata estensione, con comunicazioni ridotte verso il mare aperto — caratterizzati da situazioni ambientali in evoluzione verso condizioni di tipo evaporitico. Questa evoluzione da ambienti marini normali verso ambienti ristretti è segnata, oltre che dai valori isotopici della componente carbonatica, dal ritrovamento di minerali caratteristici di ambienti in via di evaporazione

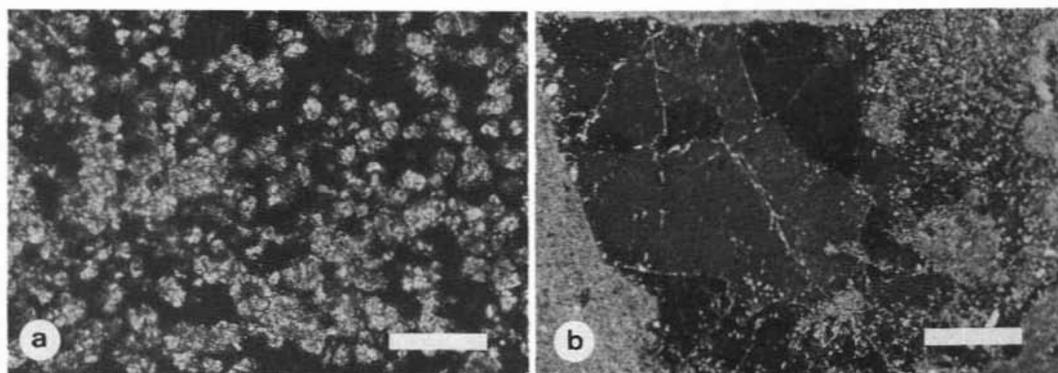


Fig. 10. — Relazioni calcite-dolomite nelle dolomie calcaree delle diverse sezioni: *a*) la calcite, a tessitura spatitica, riempie i vuoti di una matrice dolomitica (sezione sottile colorata con alizarina, solo polarizzatore, la barretta rappresenta 0,08 mm); *b*) mosaico di calcite all'interno di una cavità riferibile a preesistente cristallo di gesso in una matrice dolomitica (sezione colorata con alizarina, nicol +, la barretta rappresenta 0,8 mm).

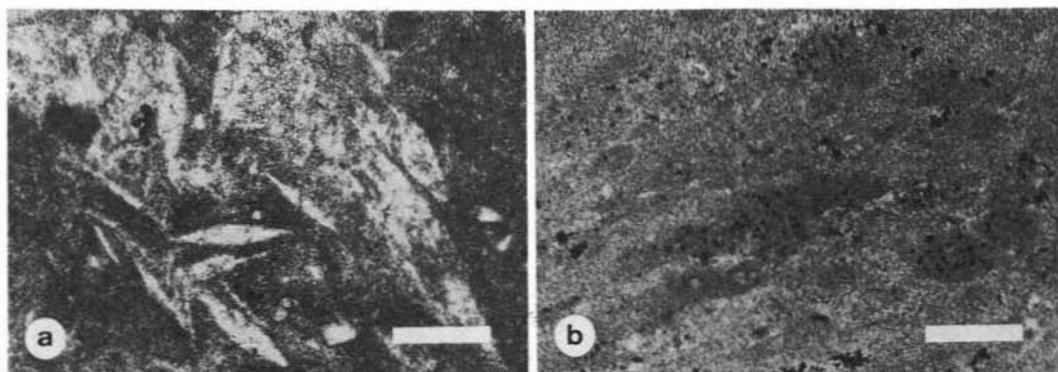


Fig. 11. — Forme monocline riconducibili a gesso riempite da calcite spatitica (*a*) e disseminazione di cristalli di pirite (*b*) in una matrice dolomitica. Il valore estremamente negativo del $\delta^{13}\text{C}$ ($-38,40\text{‰}$) della calcite indica una sua formazione per riduzione batterica di solfati preesistenti dai quali deriverebbe altresì lo zolfo utilizzato per la precipitazione della pirite (*a*: solo polarizzatore, la barretta rappresenta 0,6 mm; *b*: nicol +, la barretta rappresenta 0,2 mm).

(anidrite, calcedonio «length-slow», impronte di gesso) e, in una fase più avanzata, dall'intensa dolomitizzazione di diatomiti la cui fauna oligotipica conferma l'instaurarsi di condizioni ostili allo sviluppo, ad esempio, di foraminiferi. L'evoluzione appare graduale in alcune aree (Poggio Muto, Villarosa, Gaspa Torre); in altre aree (Sutera, Cozzo Campana), al contrario, la sedimentazione delle diatomiti viene, a più riprese, bruscamente troncata per dar luogo alla deposizione di strati marnosi e carbonatici contenenti una dolomite con valori di $\delta^{18}\text{O}$ molto positivi, tipici di ambienti iperalini. Un'intensa atti-

vità biogenica, in sede di deposizione e diagenesi precoce, lascia traccia nei valori negativi del $\delta^{13}\text{C}$ misurati nelle calciti e nelle dolomiti delle diatomiti formate, presumibilmente, con una larga utilizzazione di specie carbonatiche derivate dalla decomposizione della sostanza organica.

I dati isotopici, mineralogici e tessiturali hanno evidenziato, inoltre, come l'ambiente di deposizione delle diatomiti fosse reso ancora più complesso e mutevole da periodici apporti di acque meteoriche. La miscelazione di acque dolci con acque marine avrebbe favorito la precipitazione, negli spazi intersti-

ziali del sedimento, di dolomiti caratterizzate da valori relativamente bassi di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$.

In alcune aree, la restrizione pressochè totale delle comunicazioni verso il mare apertone pone fine alla sedimentazione delle diatomiti per dar luogo alla deposizione degli strati carbonatici e marnosi con composizione dolomitica o prevalentemente dolomitica, che segnano il passaggio al sovrastante calcare di base o ai gessi. Valori di $\delta^{18}\text{O}$ della dolomite estremamente positivi, minerali o impronte di minerali tipicamente evaporitici (anidrite, gesso, celestina, halite), mancanza di fossili sono chiare evidenze di una deposizione di questi strati in acque marine fortemente concentrate. All'attività di solfobatteri viene attribuita la formazione, in questi livelli, di una calcite con valori estremamente negativi

di $\delta^{13}\text{C}$ (fino a $-38,40\text{‰}$) che riempie forme monocline riconducibili a gesso così come la precipitazione della pirite diffusa negli stessi campioni.

Anche questa situazione ambientale con caratteristiche evaporitiche è tutt'altro che stabile, come è mostrato dall'intercalazione agli strati dolomitici di marne e calcari aragonitici riferibili ad ambienti sottoposti ad evaporazione meno intensa o addirittura, come a Sutera, a condizioni marine pressochè normali.

Ringraziamenti. — Desideriamo ringraziare il Prof. A. LONGINELLI per i suoi utili suggerimenti durante lo svolgimento della ricerca e per la lettura critica del lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- AHARON P., KOLODNY Y., SASS E. (1977) - *Recent hot brine dolomitization in the « Solar Lake », Gulf of Elat, isotopic, chemical, and mineralogical study.* Jour. Geol., 85, 27-48.
- BECKER R.H., CLAYTON R.N. (1972) - *Carbon isotopic evidence for the origin of a banded iron-formation in Western Australia.* Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 577-596.
- BELLANCA A., CALDERONE S., NERI R. (1982) - *Isotopic, mineralogical and textural study of diatomaceous sediments of the Lower Messinian (Tripoli Formation) from central Sicily.* Miner. Petrogr. Acta, 26, 1-14.
- BELLANCA A., CALDERONE S., NERI R. (1982-83 a) - *Evidenze geochimiche e mineralogiche di episodi evaporitici nella sequenza diatomitica (Messiniano « pre-evaporitico ») di Sutera (Sicilia centrale).* Rend. Soc. Ital. Miner. Petrol., 38, 1271-1280.
- BELLANCA A., CALDERONE S., NERI R. (1982-83 b) - *Oxygen isotope composition and Sr/Ca ratio: geochemical evidences for the origin of dolomite in Messinian diatomaceous sequences from central Sicily.* Rend. Soc. Ital. Miner. Petrol., 38, 1263-1268.
- BELLANCA A., CALDERONE S., NERI R. (1983) - *Studio isotopico, mineralogico e tessiturale sul Tripoli di Cozzo Campana (Sicilia centrale): implicazioni ambientali.* Miner. Petrogr. Acta, 27, 91-103.
- CLAYTON R.N., DEGENS E.T. (1959) - *Use of carbon isotope analyses of carbonates for differentiation of fresh-water and marine sediments.* Bull. Am. Ass. Petrol. Geol., 43, 890-909.
- DE GIOVANI W.F., SALATI E., MARINI J.O., FRIEDMAN I. (1974) - *Unusual isotopic composition of carbonates from the Irati Formation, Brazil.* Geol. Soc. Amer. Bull., 85, 41-44.
- ECKELMAN 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.
- EPSTEIN S., GRAF D.L., DEGENS E.T. (1964) - *Oxygen isotope studies on the origin of dolomites.* In: « Isotopic and Cosmic Chemistry » (Ed. by H. CRAIG, S.L. MILLER & G.T. WASSENBURG), North Holland Publ. Comp., 169-180.
- FOLK R.L., LAND L.S. (1975) - *Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite.* Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull., 59, 60-68.
- FOLK R.L., PITTMAN J.S. (1971) - *Length-slow chalcidony: A new testament for vanished evaporites.* Jour. Sed. Petrol., 41, 1045-1058.
- FONTES J.C.H., LETOLLE R., NESTEROFF W.D., RYAN W.B.F. (1972) - *Oxygen, carbon, sulfur, and hydrogen stable isotopes in carbonate and sulfate mineral phases of Neogene evaporites, sediments, and in interstitial water.* Initial Reports DSDP, 13, 788-796.
- FRIEDMAN G.M. (1959) - *Identification of carbonate minerals by staining methods.* Jour. Sed. Petrol., 29, 87-97.
- GRIFFIN G.M. (1971) - *Interpretation of X-ray diffraction data.* In: R.E. CARVER (Editor), *Procedures in Sedimentary Petrology*, Wiley-Interscience, New York, 541-570.
- KEITH M.L., WEBER J.N. (1964) - *Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils.* Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1787-1816.
- LONGINELLI A. (1979-80) - *Isotope geochemistry of some Messinian evaporites: Paleoenvironmental implications.* Paleogeog. Paleoclim. Palaeoc., 29, 95-123.

- MCKREA J.M. (1950) - *On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale*. Jour. Chem. Phys., 18, 849-857.
- MCKENZIE J.A., JENKYN H.C., BENNETT G.G. (1979-80) - *Stable isotope study of the cyclic diatomite-claystones from the Tripoli Formation, Sicily: a prelude to the Messinian salinity crisis*. Paleogeog. Paleoclim. Paleoec., 29, 125-149.
- NERI BELLANCA A., NERI R., SCHIFANO G. (1975) - *La determinazione diffrattometrica della frazione carbonatica delle rocce calcaree*. Period. Miner., 44, 41-53.
- NESTEROFF W., GLACON G. (1977) - *Le caractère rythmique des évaporites messiniennes en Méditerranée orientale (coupe d'Eraclea Minoa, Sicile)*. Bull. Soc. Géol. Fr., 19, 489-500.
- PARRY W.T., REEVES C.C., LEACH J.W. (1970) - *Oxygen and carbon isotopic composition of West Texas lake carbonates*. Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 825-830.
- PIERRE C. (1974) - *Contribution à l'étude sédimentologique et isotopique des évaporites messiniennes de la Méditerranée; implications géodynamiques*. Tesi, Università di Parigi.
- PIERRE C., FONTES J.C. (1978) - *Isotope composition of Messinian sediments from the Mediterranean Sea as indicators of paleoenvironments and diagenesis*. Initial Reports DSDP, 42, 635-650.
- ROYSE C.F., WADELL J.S., PETERSEN L.E. (1971) - *X-ray determination of calcite-dolomite: an evaluation*. Jour. Sed. Petrol., 41, 483-488.
- SASS E., KOLODNY Y. (1972) - *Stable isotopes, chemistry and petrology of carbonate concretions (Mishash Formation), Israel*. Chem. Geol., 10, 261-286.
- SCHUILING R.D. (1973) - *The Messinian evaporites: possible modifications of the simple evaporite model*. In: Messinian events in the Mediterranean (Ed. by C.W. DROOGER). North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 82-90.
- TUREKIAN K.K., ARMSTRONG R.L. (1960) - *Magnesium, strontium, and barium concentrations and calcite-aragonite ratios of some recent molluscan shells*. Jour. Mar. Res., 18, 133-151.