

TAVOLA ROTONDA

*MINERALOGIA, PETROGRAFIA
E GEOCHIMICA DEI SEDIMENTI*

ANTONIO LONGINELLI*

GEOCHIMICA DEGLI ISOTOPI IN SEDIMENTI FOSFATICI E CARBONATICI

RIASSUNTO. — Vengono esposti i risultati ottenuti misurando la composizione isotopica dell'ossigeno in materiali sedimentari costituiti essenzialmente da carbonato-apatite. Come è ben noto, la composizione isotopica dell'ossigeno in materiali carbonatici riflette essenzialmente le condizioni genetiche dei sedimenti studiati, sempre che non si siano verificati fenomeni diagenetici di intensità tale da alterare i valori originari della composizione isotopica. I rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ nel fosfato delle carbonato-apatiti fin qui studiate è tale da consentire di trarre le seguenti conclusioni:

- 1) la carbonato-apatite dei sedimenti fosfatici sembra essersi formata in condizioni di equilibrio isotopico con l'acqua oceanica; ciò è confermato anche dalla similitudine tra i dati isotopici ottenuti dalla carbonato-apatite e quelli ottenuti da fossili coesistenti o organismi marini viventi nella stessa area;
- 2) misure di questo tipo potranno essere vantaggiosamente utilizzate per studiare le condizioni genetiche, almeno nel caso di fosforiti di età terziaria e quaternaria;
- 3) materiali di età mesozoica o ancora più antichi sono poco adatti a questo tipo di studio a causa della possibile interferenza di processi post-deposizionali con conseguente alterazione dei valori isotopici originari;
- 4) il processo genetico più probabile per le formazioni fosfatiche più comuni (carbonato-apatiti) sembra essere una relativamente rapida sostituzione dei gruppi carbonatici da parte dei gruppi fosfatici, anche se questi ultimi sono presenti in concentrazioni bassissime (un ppm o meno) nelle soluzioni a contatto coi materiali carbonatici originari.

ABSTRACT. — The results obtained measuring the oxygen isotopic composition of fairly recent sedimentary carbonate-apatite and of primary and secondary phosphatic minerals are reported here. This study was developed for obtaining information about the possibility of using the stable isotope techniques on phosphatic sediments as a tool for studying the genetic conditions of phosphorites. The results obtained suggest the following considerations:

- 1) the range of isotopic values shown by primary phosphatic minerals, secondary phosphatic minerals and sedimentary carbonate-apatites are apparently different from one another, thus indicating that the genetic conditions do affect the isotopic composition of natural phosphatic minerals;
- 2) the carbonate-apatite of fairly recent sediments off Southern California seems to reflect isotopic equilibrium conditions with environmental ocean water. This is suggested also by the results obtained from living marine organisms from the same area;
- 3) phosphatic material of pre-Tertiary age is probably not suitable for isotopic studies because of the post-depositional isotopic exchange processes which took place through geologic time between phosphate and ground water, as indicated by previous research work;
- 4) on the basis of the results obtained and of several considerations, sedimentary carbonate-apatite seems to be formed by direct substitution of (CO_3^{2-}) groups of previous carbonate sediments by (PO_4^{3-}) groups dissolved in sea-water.

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Palermo.

Introduzione

Da oltre 25 anni è ben noto che ricerche di geochimica isotopica possono fornire utili indicazioni per lo studio delle condizioni genetiche di sedimenti carbonatici siano essi formati in acque dolci o in acque marine franche. L'utilità di questo tipo di ricerca è limitata dal fatto che, attraverso tempi geologici, i carbonati generalmente non conservano la loro composizione isotopica originaria venendo abbastanza rapidamente sottoposti a processi di scambio isotopico con le acque circolanti, processi la cui cinetica è rapidamente accresciuta da aumenti di pressione e/o di temperatura.

Questo fatto, unitamente alla relativa abbondanza di fosforiti (carbonato-apatiti) e calcari fosfatici ha spinto a sviluppare la ricerca verso questi materiali per poter disporre di un secondo metodo, da utilizzare da solo o in congiunzione con lo studio geochimico isotopico dei carbonati, per ottenere maggiori e più dettagliate informazioni relative alla storia di questi materiali sedimentari.

Gli studi precedentemente eseguiti sulla geochimica isotopica dei fosfati (LONGINELLI, 1965, 1966; LONGINELLI e NUTI, 1968 a, 1968 b, 1973 a, 1973 b) ci consentono di disporre di una tecnica di preparazione e misura che, pur se alquanto complessa, è estremamente versatile consentendo di eseguire misure anche su materiali contenenti percentuali bassissime di fosfato, dell'ordine anche dello 0,1‰ in peso. È quindi notevole l'applicabilità di questo metodo in quanto non è affatto necessario disporre di vere e proprie fosfariti, con concentrazioni di fosfato del 30% ed oltre ma possono venir utilizzati moltissimi sedimenti calcarei se non addirittura tutti, essendo ben difficile trovare normali calcari con concentrazioni di fosfato inferiori allo 0,1‰.

Risolto da alcuni degli studi sopra citati il problema tecnico dell'esecuzione delle misure e della loro attendibilità, è stato possibile anche (LONGINELLI e NUTI, 1973 a) ottenere una versione definitiva dell'equazione fosfato-acqua che fornisce i valori di composizione isotopica dell'ossigeno nel fosfato precipitato in condizioni di equilibrio isotopico con l'acqua alle varie temperature:

$$t = 111,4 - 4,3 (\delta_f - \delta_w) \quad (1)$$

nella quale t è la temperatura in gradi centigradi e δ_f e δ_w rispettivamente la composizione isotopica dell'ossigeno del fosfato e dell'acqua, riportata contro lo standard internazionale SMOW come definito da CRAIG (1961). La validità di tale equazione è stata però sperimentata solamente nell'ambito di temperature comprese tra 0 e 30°C non essendo stato possibile, per ora, provare in maniera definitiva la sua attendibilità nel caso di temperature che si raggiungono in processi metamorfici o in condizioni magmatiche. Inoltre non è stata ancora provata in via definitiva la sua validità nel caso di precipitazioni inorganiche, in assenza totale di sostanze che possono catalizzare lo scambio isotopico fosfato-acqua (quali ad esempio gli enzimi) anche se diversi risultati fin qui ottenuti su composti inorganici fossili dal Terziario al Precambriano sembrano deporre a favore di tale ipotesi.

Allo scopo di avere comunque un primo quadro della situazione e di poter disporre di un gruppo di dati di una certa consistenza sono state effettuate misure di composizione isotopica dell'ossigeno nel fosfato di:

- 1) minerali fosfatici di origine magmatica;
- 2) minerali fosfatici secondari, spesso derivati dall'alterazione diretta di minerali primari e successiva precipitazione « in loco » dei minerali secondari;
- 3) carbonato-apatiti sedimentarie di formazione relativamente recente (età tardo Miocenica, Pliocenica e Quaternaria) dragate dallo scrivente su banchi del mare della California nel corso di una spedizione del R/V Agassiz della Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, California.

Per quanto riguarda le tecniche di misura utilizzate si rimanda alle citazioni bibliografiche sopra riportate ricordando brevemente che, dopo un lungo e delicato processo di purificazione, si reagisce il prodotto finale (BiPO_4) con BrF_3 o BrF_5 . Tale reazione libera quantitativamente l'ossigeno del fosfato che viene poi convertito a CO_2 ; questo gas, introdotto in uno spettrometro di massa a doppio collettore, consente la determinazione dei rapporti isotopici $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ nel fosfato iniziale.

TABELLA 1

Minerale	Provenienza	$\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$
1 - Apatite pegmatitica-Durango,Messico		+ 9,2
2 - Apatite pegmatitica-Ontario,Canada		+10,0
3 - Apatite pegmatitica-Minas Gerais,Brasile		+ 8,3
4 - Apatite (sienite)- California,USA		+ 7,7
5 - Apatite -Clark Mine,California,USA		+ 4,9
6 - Apatite pegmatitica-Virginia,USA		+10,6
7 - Apatite-Santa Cruz,Messico		+ 6,0
8 - Apatite (Granito Sabion)-Italia		+ 8,3
9 - Apatite-M.Capanne,Isola d'Elba,Italia		+ 8,7
10 - Apatite-Isola del Giglio,Italia		+ 7,4
11 - Apatite-Prfido nero,Isola d'Elba,Italia		+ 7,5
12 - Apatite-Filone pr.S.Piero,Isola d'Elba,Italia		+ 7,0
13 - Apatite-Eurite dell'Isola d'Elba,Italia		+ 3,4
14 - Apatite (granito)- Sila,Italia		+ 4,0
15 - Fluorapatite-Penisola di Kola,URSS		+ 6,8
*16 - Fluorapatite idrotermale,Baikal,URSS		+16,0

* Tutti i minerali la cui composizione isotopica è riportata in questa tabella sono minerali primari di origine magmatica (sensu lato) ad eccezione del campione n. 16 che viene riportato al solo scopo di evidenziare l'ampia differenza di composizione isotopica. Il « range » totale dei valori (escluso il campione n. 16) va da +3,4 a +10,6, il valore medio essendo +7,3.

Campioni studiati e risultati ottenuti

I dati ottenuti vengono riportati, nella consueta notazione in termini di unità δ per mille contro lo standard SMOW-V come definito da GONFIANTINI (1978), nelle tabelle n. 1, 2 e 3.

TABELLA 2

Minerale	Provenienza	$\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$
1 - Turchese - Arizona, USA		+20,5
2 - Turchese - Arizona, USA		+18,4
3 - Turchese - Nevada, USA		+19,4
4 - Turchese - Nevada, USA		+19,7
5 - Turchese - California, USA		+18,7
6 - Autunite - Washington, USA		+19,3
7 - Purpurite - SW Africa		+13,5
8 - Purpurite - SW Africa		+14,9
9 - Purpurite - S Africa		+11,8
10 - Purpurite - Pala, California, USA		+14,0
11 - Wavellite - Arkansas, USA		+23,0
12 - Wavellite - Arkansas, USA		+20,2
13 - Torbernite - Sonora, Messico		+12,4
14 - Vivianite - California, USA		+17,8
15 - Turchese - Iran		+20,3

Il «range» totale di composizione isotopica dei minerali fosfatici di origine secondaria qui considerati va da +11,8 a +23,0 con un valore medio di +17,6.

TABELLA 3

Provenienza	Profondità	$\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$
1 - Cortes Bank	105 m.	+22,0
2 - Tanner Bank	530 m.	+22,7
3 - Tanner Bank	"	+23,0
4 - Tanner Bank	"	+22,6
5 - Isola S.Nicolas	120 m.	+23,2
6 - Isola S.Nicolas	"	+22,0
7 - Isola S.Nicolas	"	+22,5
8 - Isola S.Nicolas	"	+22,1
9 - Isola S.Nicolas	"	+22,8
10 - Isola S.Nicolas (interno scuro)		+23,3
10a - Isola S.Nicolas (esterno chiaro)		+22,5
11 - Fortymile Bank	220 m.	+22,0
12 - Fortymile Bank	"	+21,8
13 - Fortymile Bank	"	+22,3
14 - Thirtymile Bank	350 m.	+23,1
15 - Coronado Bank	180 m.	+24,3
16 - Coronado Bank	"	+23,8
17 - Coronado Bank	"	+23,4
18 - Coronado Bank	(interno)	+24,0
18a - Coronado Bank	(esterno)	+23,4

I campioni esaminati riflettono, evidentemente, tre diverse situazioni, ognuna con proprie caratteristiche ben definite: condizioni «magmatiche» la prima (tabella 1), considerando ovviamente questo termine nel suo significato più ampio

in quanto sono state esaminate apatiti separate da veri e propri ammassi granitici, apatiti pegmatitiche, apatiti cristallizzate in rocce filoniane, ecc.; condizioni di riprecipitazione, generalmente «in loco» da prodotti di alterazione di materiali primari, nel caso dei campioni di tabella 2 ed infine precipitazione in condizioni di mare aperto a profondità di poche decine o, al più, di qualche centinaio di metri, nel caso dei campioni di tabella 3.

Pur con le dovute limitazioni del significato statistico dei risultati, dovute al numero assai limitato di analisi, i minerali primari mostrano valori di composizione isotopica compresi, grosso modo, tra +3 e +10 per mille, l'ampiezza del campo di variabilità essendo evidentemente dovuta al fatto che sono state misurate apatiti di diversa origine e provenienza, i valori più positivi essendo generalmente forniti, come era del resto prevedibile in base a considerazioni teoriche, da apatiti pegmatitiche. L'unico campione studiato di sicura origine idrotermale conferma tale andamento, perfettamente coerente con quello delle funzioni di partizione degli isotopi in generale.

I risultati di tabella 2 provano che l'intervallo di valori isotopici di minerali

Tutti i campioni riportati in questa tabella provengono dal mare di California (fig. 1). Quelli dal n. 1 al n. 14 sono di età tardo miocenica o più recente; quelli dal n. 15 al n. 18 sono di età tardo pliocenica o quaternaria. Il «range» totale della composizione isotopica va da +21,8 a +24,3 con un valore medio di +22,9.

secondari, formatisi quindi a temperature assai basse in confronto a quelle dei minerali primari, si sposta verso valori del $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ assai più positivi (fattori di frazionamento fosfato-acqua rapidamente crescenti al decrescere delle temperature di deposizione) che oscillano fra circa +12 e +20 per mille, risultando quindi nettamente separati dall'intervallo di valori coperto dai minerali primari.

I dati di tabella 3 si riferiscono a carbonato-apatiti sedimentarie di recente formazione (dal Miocene superiore al Quaternario) e che sono probabilmente, almeno in alcuni casi, tutt'ora in fase di deposizione. Per i dati sedimentologici, geochimici, mineralogici e oceanografici relativi a questi sedimenti si rimanda al lavoro fonda-

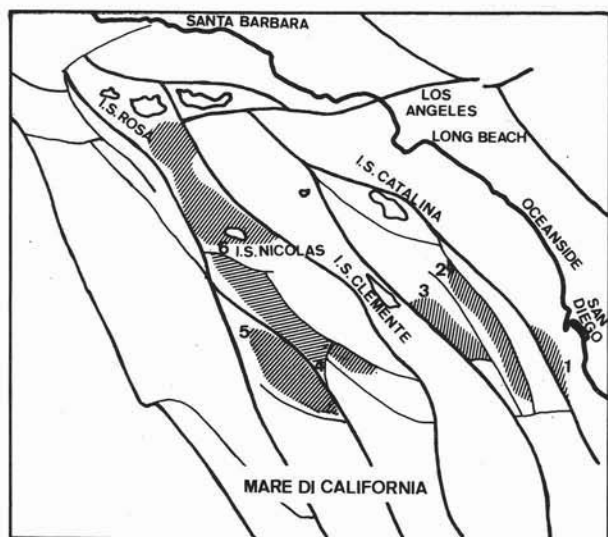


Fig. 1. — Distribuzione schematica delle aree a fosforite del mare di California prese in considerazione nel presente studio (aree a tratteggio). I numeri indicano, nell'ordine, Coronado Bank, Thirtymile Bank, Fortymile Bank, Tanner Bank, Cortes Bank e S. Nicolas Bank. Le principali linee di frattura sono pure sommariamente indicate.

mentare di EMERY (1960) che, pur se non recentissimo, è estremamente dettagliato e ricco di dati a tale riguardo.

Si può comunque succintamente ricordare che si tratta di depositi di potenza generalmente assai limitata (mediamente pochi centimetri o qualche decina di centimetri al più) che giacciono all'interfaccia sedimento-acqua su banchi determinati dagli horst della complessa e tormentata tettonica dei bacini del mare di California (fig. 1) fondamentalmente legata ad una serie di faglie principali in direzione subparallela alla costa (NW-SE) con fortissime dislocazioni sia verticali che orizzontali. La superficie totale coperta dai sedimenti fosfatici è valutata essere non lontana dai 20.000 km². Le profondità di tali banchi e quindi dei sedimenti fosfatici associati sono variabili; comunque, oltre il 90 % dei campioni sono stati sempre dragati tra 50 e 300 metri circa. Normalmente non sono mai stati dragati sedimenti fosfatici sul fondo dei diversi bacini mentre risulta evidente che lo scarso

materiale che è stato raccolto sui fianchi dei bacini stessi, a profondità massime dell'ordine dei 1200-1500 metri, non si è formato in posto ma è stato trasportato per scivolamenti gravitativi e correnti torbide.

Per quanto riguarda l'origine di queste fosforiti EMERY (1960) suggerisce la possibilità di una diretta precipitazione di fosfati colloidali trattandosi di una zona con forti risalite di acque profonde e fredde, sovrassature di fosfato in soluzione. L'aumento del pH e della temperatura e la diminuzione di pressione favorirebbero tale precipitazione. Come si vedrà più avanti, le conclusioni che si possono trarre dai risultati qui riportati e da alcune considerazioni generali, portano ad ipotesi un po' diverse circa l'origine delle fosforiti marine in generale e di quelle al largo della California in particolare.

Discussione dei risultati

Come enunciato nella parte introduttiva, scopo principale di questo studio è provare che, nel caso di sedimenti del tipo delle carbonato-apatiti in particolare, e delle fosforiti in generale, gli studi di geochimica isotopica possono portare un contributo alla conoscenza delle condizioni genetiche ed eventualmente dei processi diagenetici ai quali i materiali fosfatici possono essere stati sottoposti anche se studi di questo tipo sono per ora solamente in una fase iniziale. Le considerazioni che si possono svolgere sui dati ottenuti sono le seguenti.

È chiaro che materiali fosfatici di origine diversa (tabelle 1, 2 e 3) mostrano valori del $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$ nettamente diversi tra di loro, il che consente di stabilire una prima relazione tra ogni gruppo di dati e le condizioni genetiche riferibili a tali campioni. Tale relazione segue, almeno in maniera generale, l'andamento teorico che era presumibile sulla base di considerazioni chimico-fisiche. Nel caso delle fosforiti recenti della California (tabella 3) l'intervallo di valori ottenuto va da +21,8 a +24,3 con un valore medio molto vicino a +23. Anche se non sappiamo con certezza se la scala di temperature fosfato-acqua (LONGINELLI e NUTI, 1973 a) è applicabile a materiali di questo tipo, possiamo provare a calcolare le temperature di precipitazione ottenibili applicando l'equazione 1). Si deve ovviamente tener conto del fatto che la composizione isotopica dell'acqua del mare di California, all'atto della formazione dei sedimenti fosfatici, non doveva necessariamente essere uguale a quella attuale. Inoltre, si fa qui riferimento, per quanto riguarda profondità e temperature, alle condizioni attuali, condizioni che, sia nel corso del Pleistocene che nel corso del Pliocene possono anche essere state diverse, sia a causa di variazioni climatiche, sia in relazione all'evoluzione della complessa tettonica locale.

A parte ciò, nell'area presa in esame le temperature oscillano oggi tra i 18-19° C (*t* massima in superficie) ed i 5-6° C ad una profondità di circa 500 m, con variazioni in più o in meno di qualche frazione di grado tra un bacino e l'altro. La composizione isotopica dell'acqua è abbastanza omogenea e si può mediamente considerare, sulla base dei dati rilevati nel corso di diversi anni da ricercatori della

Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, uguale a circa $-0,3$ per mille (SMOW).

Utilizzando i valori isotopici minimo, massimo e medio ottenuti dalla misura delle fosforiti, ed assumendo uguale a $-0,3$ la composizione isotopica dell'acqua le temperature che si possono calcolare, in base all'equazione 1), sono rispettivamente: $16,4^{\circ}\text{C}$, $5,6^{\circ}\text{C}$ e $11,2^{\circ}\text{C}$. Tali valori sono in eccellente accordo con le temperature in loco sopra riportate. Senza quindi poter giungere, allo stato attuale della ricerca, a conclusioni di dettaglio sui singoli campioni studiati, anche in considerazione delle incertezze sulla loro età effettiva e sulle condizioni paleoambientali all'atto della loro deposizione, sembra lecito concludere che esistono indicazioni di rilievo sul fatto che le carbonato-apatiti in questione possano essersi formate in condizioni di equilibrio isotopico con l'acqua oceanica e che la loro composizione isotopica si possa considerare indicativa delle condizioni genetiche.

È opportuno rilevare, a questo proposito, che le attuali condizioni ambientali sono caratteristiche di una situazione di mixing di acque « fredde » settentrionali e di acque « calde » meridionali con un effetto composito che determina temperature eccezionalmente basse per la maggior parte dell'anno se si tiene conto che la zona si trova tra i 32 ed i 34 gradi N. Altra caratteristica locale è la presenza di uno strato termoclino a profondità modestissima (poche decine di metri) che inibisce ampie variazioni termiche stagionali a profondità maggiori.

Una prima indicazione del fatto che le misure isotopiche effettuate su fosforiti (carbonato-apatiti) sono in generale attendibili da questo punto di vista era stata data dagli studi a suo tempo effettuati su fosforiti fossili mioceniche e pre-mioceniche (LONGINELLI e NUTI, 1968 b). In questi casi però persistevano alcune remore dovute principalmente al fatto che, nel caso di campioni piuttosto antichi, esistono rilevanti indicazioni di scambi isotopici post-deposizionali con acque di probabile origine meteorica, che hanno determinato variazioni dei valori isotopici originari di entità difficilmente valutabile.

Nel caso delle fosforiti recenti del mare di California, i valori isotopici ottenuti sono dello stesso ordine di grandezza di quelli che si rilevano su organismi marini fosfatici viventi, sia invertebrati che vertebrati, prelevati nella stessa zona (LONGINELLI e NUTI, 1973 b) e ciò conforta nel trarre le conclusioni di cui sopra.

Il fatto che il fosfato delle carbonato-apatiti sembri essere precipitato in condizioni di equilibrio isotopico con l'acqua del mare porta anche ad avanzare qualche ipotesi sulla genesi di questi materiali che, fino ad oggi, è stata discussa ampiamente ma non certo chiarita.

A prescindere da tutta una serie di ipotesi diverse quali quella biogeochimica del CAYEUX (1936), quella di KAZAKOV (1937, 1950) e di McKELVEY et alii (1953) che propendono per una precipitazione chimica delle carbonato-apatiti, quella di EMERY (1960) che proprio nel caso delle fosforiti californiane propende per una precipitazione di fosfato colloidale, BUSHINSKY (1935, 1964) ed AMES (1959) interpretano la formazione delle carbonato-apatiti, come l'effetto di un processo geochimico di sostituzione di gruppi carbonatici in materiale calcareo da parte di

gruppi (PO_4^{3-}) in soluzione, anche se in concentrazioni eccezionalmente basse (dell'ordine di una parte per milione o meno).

A favore di tale ipotesi esistono diversi elementi tra i quali l'osservazione, nel materiale fosfatico, di numerosi resti fossili, principalmente foraminiferi carbonatici, totalmente fosfatizzati.

I risultati qui riportati (come del resto quelli già ottenuti su materiale fossile di età superiore) costituiscono un'ulteriore indicazione a favore di tale ipotesi. Infatti, tenendo conto dell'alta energia di legame degli atomi di ossigeno agli atomi di fosforo e dei valori di composizione isotopica rilevati nel fosfato disciolto nell'acqua marina (LONGINELLI et alii, 1978) sembra assai poco probabile che una precipitazione diretta di fosfato, anche in forma colloidale, abbia luogo in condizioni di equilibrio isotopico con l'acqua oceanica. Un relativamente lento processo di sostituzione sembra invece implicare meccanismi e tempi tali da rendere assai più plausibile un equilibrio isotopico alla temperatura alla quale il fenomeno avviene.

Conclusioni

Sulla base degli scopi del presente lavoro e tenendo conto dei risultati sopra esposti si può concludere quanto segue:

- 1) la carbonato-apatite di sedimenti fosfatici di origine marina sembra essersi formata, almeno nel caso dei campioni studiati, in condizioni di equilibrio isotopico con l'acqua oceanica. Ciò è confermato anche dalla similitudine tra i dati isotopici ottenuti dalla carbonato-apatite e quelli ottenuti da fossili coevi;
- 2) i risultati isotopici dovrebbero, di conseguenza, consentire la valutazione delle temperature di deposizione, salve restando le limitazioni, già accettate anche nel caso dei carbonati, sulla conoscenza (o la valutabilità) della composizione isotopica dell'acqua oceanica;
- 3) l'applicabilità di queste tecniche di studio è consigliabile ed opportuna solo nel caso di materiali fosfatici di età non troppo elevata in quanto scambi isotopici post-deposizionali possono falsare i valori isotopici originari.

Le considerazioni riportate al paragrafo precedente sul possibile meccanismo di fosfatizzazione di materiali carbonatici sono di un certo rilievo proprio dal punto di vista dell'attendibilità e dell'applicabilità di studi isotopici alle carbonato-apatiti. Infatti, nell'ipotesi, ad esempio, che la fosfatizzazione dei sedimenti carbonatici possa aver luogo in fase diagenetica tardiva, esisterebbe la possibilità di variazioni assai ampie di condizioni ambientali con conseguente discrepanza tra i dati isotopici sui carbonati ed i dati isotopici ottenuti sui fosfati. È pur vero che, normalmente, i fenomeni di fosfatizzazione che determinano i depositi di carbonato-apatite si verificano in aree nelle quali le condizioni ambientali sono tali da causare assenza di sedimentazione per cui il materiale carbonatico rimane a diretto contatto con l'acqua oceanica all'interfaccia sedimenti-liquido. Il processo di sostituzione tra gruppi (PO_4^{3-}) e gruppi (CO_3^{2-}), in caso di contatto diretto, è estremamente rapido come può essere facilmente controllato sperimentalmente. Nel giro

di pochi giorni, o settimane al più, il processo di fosfatizzazione risulta evidentissimo anche nel caso di soluzioni estremamente diluite.

Salvo casi particolari è quindi ovvio che fosforiti così formate forniranno risultati isotopici del carbonato e del fosfato in eccellente accordo tra di loro.

Questo studio preliminare consente di aprire nuove possibilità nello studio dei materiali sedimentari fosfatici e di ampliare lo spettro di utilizzazione delle metodiche della geochimica isotopica.

BIBLIOGRAFIA

- AMES L. L., Jr. (1959) - *The genesis of carbonate apatites*. Econ. Geol., 54, 829-837.
- BUSHINSKY G. I. (1935) - *Structure and origin of the phosphorites of the USSR*. J. Sed. Petrol., 5, 81-94.
- BUSHINSKY G. I. (1964) - *On shallow-water origin of phosphorite sediments*. In: VAN STRAATEN Ed.: «Developments in sedimentology», vol. 1, Elsevier, Amsterdam.
- CAYEUX L. (1936) - *Phosphates sedimentaires et bacteries*. Compt. Rend., 203, 1198-1206.
- CRAIG H. (1961) - *Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters*. Science, 133, 1833-1834.
- EMERY K. O. (1960) - *The Sea off Southern California*. John Wiley and Sons, Inc., N.Y.
- GONFIANTINI R. (1978) - *Standards for stable isotope measurements in natural compounds*. Nature, 271, 534-536.
- KAZAKOV A. V. (1950) - *Fluorapatite-system equilibria under conditions of formation of sedimentary rocks*. Akad. Nauk USSR, Trudy Inst. Geol. Nauk, 114, Geol. Ser. n. 40.
- LONGINELLI A. (1965) - *Oxygen isotopic composition of orthophosphate from shells of living marine organisms*. Nature, 207, 716-719.
- LONGINELLI A. (1966) - *Ratios of oxygen-18 : oxygen-16 in phosphate and carbonate from living and fossil marine organisms*. Nature, 211, 923-927.
- LONGINELLI A. e NUTI S. (1968 a) - *Oxygen isotopic composition of phosphorites from marine formations*. Earth and Planet. Sc. Letters, 5, 13-16.
- LONGINELLI A. e NUTI S. (1968 b) - *Oxygen-isotope ratios in phosphate from fossil marine organisms*. Science, 160, 879-882.
- LONGINELLI A. e NUTI S. (1973 a) - *Revised phosphate-water isotopic temperature scale*. Earth and Planet. Sc. Letters, 19, 373-376.
- LONGINELLI A. e NUTI S. (1973 b) - *Oxygen isotope measurements of phosphate from fish teeth and bones*. Earth and Planet. Sc. Letters, 20, 337-340.
- LONGINELLI A., BARTELLONI M., CORTECCI G. (1976) - *The isotopic cycle of oceanic phosphate*. Earth and Planet. Sc. Letters, 32, 389-392.
- McKELVEY V. E., SWANSON R. W., SHELTON R. P. (1953) - *The Permian phosphorite deposits of Western United States*. 19th Int. Geol. Cong. Algiers, Comp. Rend., 11, 45-59.