

CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICA DELLA MATRICE CHE INGLOBA RESTI OSSEI DI *ELEPHAS MNAIDRIENSIS* RINVENUTI NELLA SICILIA NORD-OCCIDENTALE: CONSIDERAZIONI RIGUARDANTI IL MICROAMBIENTE DI FORMAZIONE DEI DEPOSITI

G. Montana - V. Gagliardo Briuccia
Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica
Università degli Studi di Palermo

RIASSUNTO - *Caratterizzazione mineralogica della matrice che ingloba resti ossei di Elephas mnaidriensis rinvenuti nella Sicilia nord-orientale: considerazioni riguardanti il microambiente di formazione dei depositi* - Il Quaternario, 7(2), 1994, 555-568 - Viene condotto lo studio di tre depositi ossiferi, due ipogei (Grotta dei puntali a circa 90 m s.l.m. e Grotta della Za' Minica a circa 80 m s.l.m.) ed uno superficiale (Alcamo), localizzati nella Sicilia Nord-Occidentale ed accomunati dalla presenza di abbondanti resti di *Elephas mnaidriensis*, ultima specie elefantina vissuta in Sicilia (180.000 anni). La presenza di evidenti segni di usura nella gran parte dei reperti ossei di maggiori dimensioni ha dato luogo, fin dal tempo della loro scoperta, ad interpretazioni contrastanti riguardo l'ambiente di formazione dei depositi, essendo i pareri dei paleontologi divisi tra un'origine marina ed una continentale. Nel presente lavoro viene definita la natura e la provenienza dei sedimenti che costituiscono la matrice che ingloba i resti fossili ricorrendo ad analisi mineralogiche, petrografiche e geochimiche. E' posto in evidenza il carattere generalmente detritico di tali materiali e la loro provenienza (attraverso canali carsici, per deposito alluvionale o per trasporto eolico) da formazioni sedimentarie affioranti nelle adiacenze. Ciò è dedotto dalla forte somiglianza nei rapporti degli elementi residuali (Al, Si e Fe) e dalla presenza degli stessi minerali accessori (ilmenite, magnetite, zircone, tormalina, rutilo, granato e titanite). Non vengono ritrovati microfossili e fasi mineralogiche di origine marina. Tra i minerali autigeni è presente la strengite ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Nella frazione carbonatica dei coproliti di iena, ritrovati insieme alle ossa, i valori di $\delta^{18}\text{O}$ tradiscono il contributo, nella mineralizzazione, di acqua di origine meteorica; i valori di $\delta^{13}\text{C}$ pongono in evidenza l'apporto di CO_2 biogenico. Tali elementi inducono dunque a ritenere che la sedimentazione sia avvenuta in ambiente continentale. I rilievi di campagna, effettuati per definire i caratteri geomorfologici e speleologici dei siti studiati, hanno contribuito insieme ai già citati dati di laboratorio ad ipotizzare una probabile successione degli episodi che hanno condotto all'accumulo dei resti fossili.

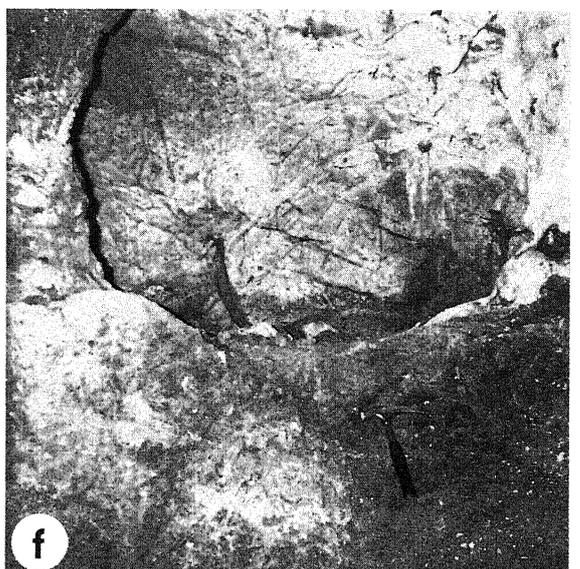
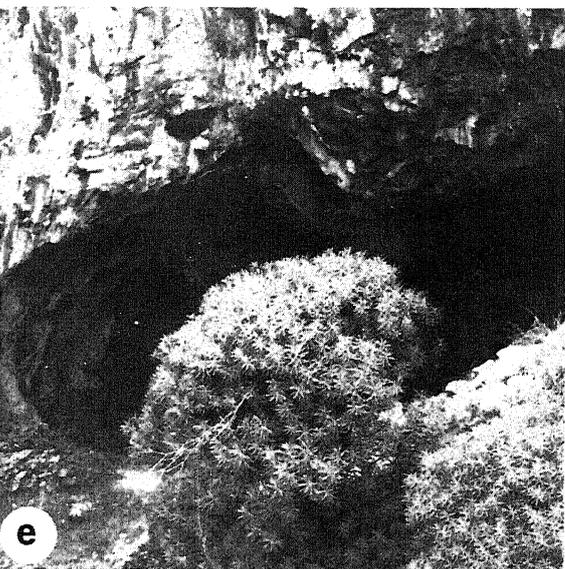
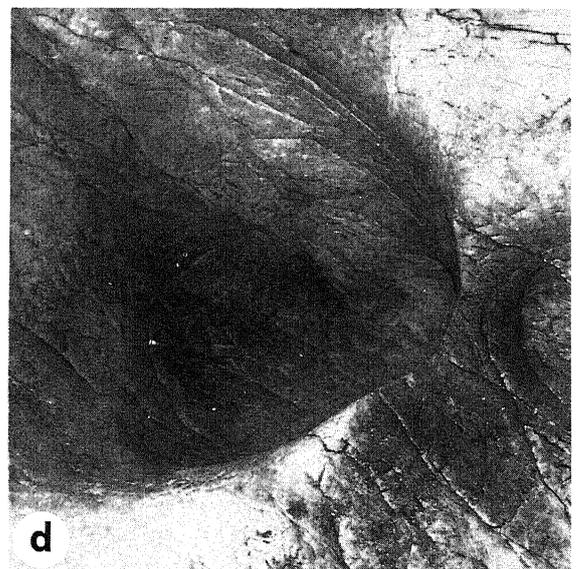
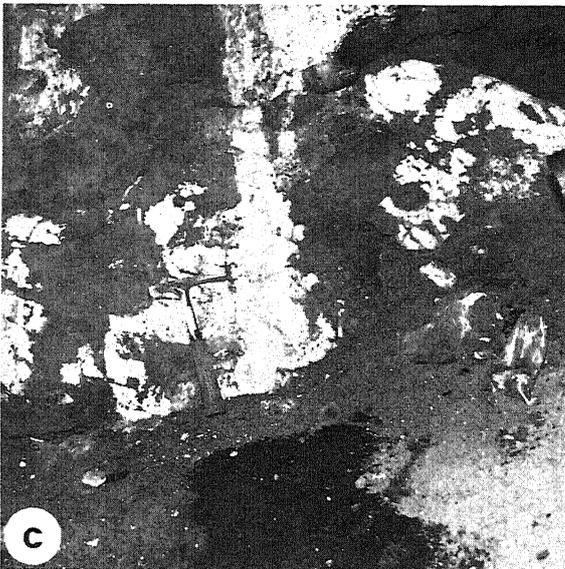
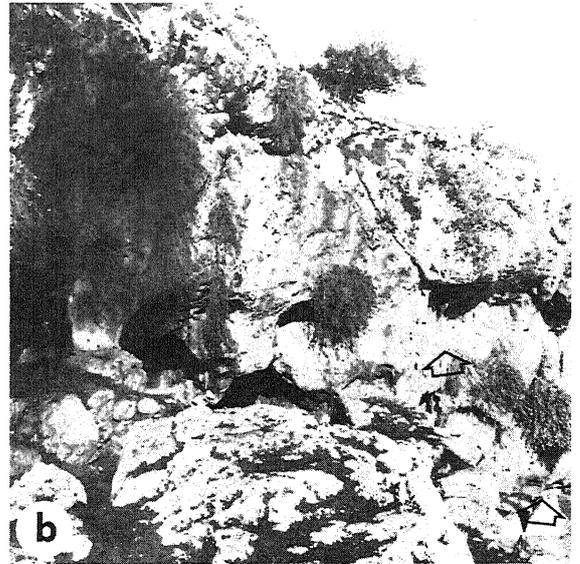
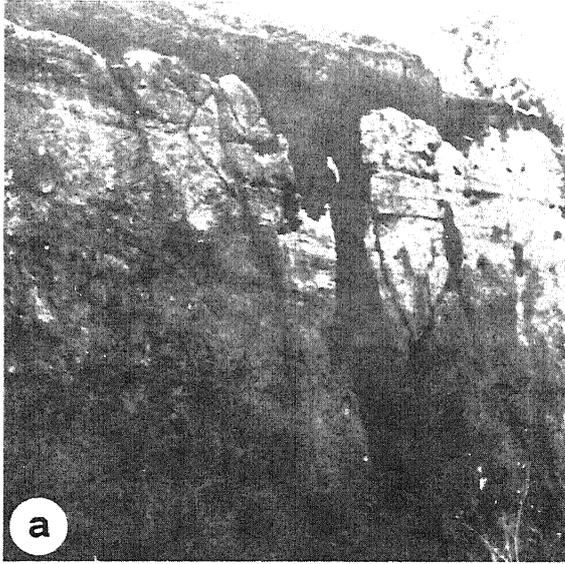
ABSTRACT - *Mineralogical characters of the matrix of deposits containing bone remains of Elephas mnaidriensis identified in north-western Sicily: considerations on the microenvironment of formation of deposits* - Il Quaternario, 7(2), 1994, 555-568 - Three bone deposits, two of them hypogeous and the third superficial, in north-western Sicily are considered. All deposits are characterized by a great quantity of bones of *Elephas mnaidriensis*, the last elephantine species to live in Sicily (about 180,000 years ago). Evident signs of abrasion in most of the larger bone remains have been ground of discussion since the time of discovery of these sediments, and contrasting opinions on their environment of formation have been expressed, palaeontologists being divided between a marine origin and a continental origin. In this paper, nature and origin of the sediments are defined on the basis of mineralogical, petrographic and geochemical analyses. The sediments are usually clastic and their provenance from sedimentary formations cropping out in the vicinity is explained as occurring either through karstic canals, or as an alluvial deposition or through eolian transport, as suggested by the similarity among residual element (Al, Si and Fe) ratios and the presence of the same accessory minerals (ilmenite, magnetite, zircon, tourmaline, rutile, garnet and sphene). No microfossils and mineralogical phases of marine origin have been found. Strengite ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is present among authigenic minerals. $\delta^{18}\text{O}$ values of the carbonatic fraction of hyena coprolites, which are present in the same layer containing elephantine bones, indicate a contribution of meteoric water in the mineralization process; $\delta^{13}\text{C}$ values emphasize the contribution of biogenic CO_2 . Such elements therefore suggest that sedimentation occurred in a continental environment. Field surveys, carried out to define the geomorphological and speleological characters of studied sites, strengthen laboratory data in hypothesizing the succession of events which brought to the accumulation of fossil bones.

Parole chiave: Depositi ipogei di ossa fossili, *Elephas mnaidriensis*, Sicilia, Italia
Key-words: Hypogean fossil bone deposits, *Elephas mnaidriensis*, Sicily, Italy

1. INTRODUZIONE

Il rinvenimento in varie grotte della Sicilia Occidentale di enormi quantità di resti fossili di grossi mammiferi, la maggior parte dei quali usurati con evidenti segni di sfregamento, costituisce da tempo materia di dibattito per i naturalisti che si occupano di Paleontologia dei Vertebrati ed in generale della fauna continentale siciliana del Quaternario. A partire dalla prima metà del XIX secolo numerosi naturalisti si interessarono metodicamente dei suddetti depositi (Turnbull, 1831; Scinà, 1831; Anca, 1860; 1867; Gemmellaro, 1866; 1867; Falconer, 1860; Pohlig, 1893; Vaufrey, 1929; Comel, 1931; 1932;

Fabiani, 1931; 1932). Gli scavi portarono alla luce un livello fossilifero inferiore di età pleistocenica caratterizzato da resti di elefante di grandi dimensioni, intensamente abrasi e caoticamente rimescolati in una matrice fine costituita da "terra rossa". Tale orizzonte non mostra alcuna traccia della presenza dell'uomo ed in esso non si ritrovano neanche resti di micromammiferi, uccelli e di microfauna in genere (Bonfiglio & Burgio, 1992). Gli indizi di vita umana furono individuati, invece, in un livello fossilifero immediatamente successivo, del Paleolitico superiore, che contiene ossa poco o per niente usurate di cervidi, equidi e bovidi, insieme ad armi ed utensili in selce (Mannino, 1978). Di questo orizzonte attualmente



(segue) →

non restano che scarsi residui all'interno delle grotte.

Le tematiche di ricerca svolte dai sopracitati autori miravano alla interpretazione della straordinaria abbondanza di ossa fossili selezionate in base alle dimensioni all'interno delle grotte, la modalità di accumulo, lo stato di rimescolamento di molti resti e gli evidenti segni di usura dei reperti per trasporto. Coloro che per primi si occuparono dell'origine di tali depositi giunsero a conclusioni notevolmente discordanti: alcuni considerarono le terre rosse ossifere come un terreno di trasporto depositato nelle grotte ad opera di una corrente marina (Falconer; Comel; Fabiani); altri, invece, le interpretarono come depositi alluvionali (Scinà; Turnbull; Pohlig; Vaufrey).

Venne tentata anche una correlazione tra le faune continentali quaternarie e quelle marine basata sulle taglie elefantine e sulla netta distinzione tra gli strati inferiori a iene, ippopotami ed elefanti e gli strati più superficiali con resti umani (Vaufrey, 1929). A questo proposito, studi molto più attuali basati sui ritrovamenti di resti fossili di elefanti nella Sicilia Occidentale (Burgio *et al.* 1983; Burgio & Cani, 1988) e su datazioni assolute compiute con il metodo della racemizzazione degli amminoacidi (Bada *et al.*, 1991), hanno sollecitato un nuovo schema di successione delle faune pleistoceniche siciliane, basato sui rapporti esistenti fra tre associazioni faunistiche: fauna a *Elephas falconeri* (Pleistocene medio), fauna a *Elephas mnaidriensis* (Pleistocene superiore), fauna a *Equus hydruntinus* (Paleolitico superiore). Queste faune sono la prova di almeno tre invasioni faunistiche e due estinzioni catastrofiche legate presumibilmente ad un ambiente desertico.

La presente ricerca ha per oggetto lo studio dei principali caratteri mineralogici e petrografici di tre depositi ossiferi nei pressi di Palermo, accomunati dalla presenza di abbondanti resti di *Elephas mnaidriensis*, che è l'ultima specie elefantina vissuta in Sicilia (180.000 anni fa). L'intento del lavoro è quello di stabilire la natura e la provenienza del materiale che ingloba i resti fossili e definire quindi l'ambiente di deposizione. Ad oggi, l'unico tentativo di dimostrare l'origine di depositi similari con metodologie non esclusivamente paleontologiche è rappresentato dalle analisi chimiche eseguite da A. Comel (1931 e 1932), sui suoli di alcune grotte siciliane. Occorre specificare che, in questa sede, sono stati presi in esame soltanto i livelli fossiliferi più antichi (parte bassa del Pleistocene Superiore) delle grotte dei Puntali e della Za' Minica nella piana di Carini (Palermo), dato che il

livello Paleolitico (Medio-Superiore) è stato sbancato quasi completamente. E' stato esaminato anche un paleosuolo risedimentato, localizzato all'interno di alcune ampie fratture che interessano i banchi di travertino affioranti presso l'abitato di Alcamo (Trapani), caratterizzato anch'esso da resti di *Elephas mnaidriensis* e presumibilmente coevo ai depositi ipogei.

2. LINEAMENTI GEOLOGICI E MORFOLOGICI

Le grotte dei Puntali e della Za' Minica rientrano nei territori comunali di Carini e di Torretta, rispettivamente nel Foglio 249 III NE, Long. E 0°42'14", Lat. N 38°08'58" e nel Foglio 249 II NO, Long. E 0°47', Lat. N 38°94'. Esse sono delle caverne di origine carsico-marina, impostatesi in corrispondenza di faglie. L'area è caratterizzata da una struttura a falde di ricoprimento che coinvolge unità stratigrafico-strutturali carbonatiche, di età mesozoico-terziaria. Nel Miocene, una fase tettonica compressiva ha generato un sistema di faglie inverse con direzione NO-SE ed E-O (Caffisch, 1966). La tettonica disgiuntiva del Pliocene-Pleistocene caratterizzata da faglie subverticali EO intersecate a volte da un sistema trasversale di faglie normali, ha smembrato i complessi carbonatici, provocando rigetti superiori anche al centinaio di metri (Abate *et al.*, 1978). Nel territorio è attualmente evidente una morfologia carsica superficiale e sotterranea. Il carsismo epigeo è rappresentato principalmente da microforme quali scannellature, fori di dissoluzione e vaschette di corrosione. Il carsismo ipogeo, che ha esercitato soltanto un ruolo secondario nella formazione degli ambienti (modellamento), si è sviluppato in condizioni di intenso regime freatico nella grotta dei Puntali (fitto reticolo di cunicoli e caratteristiche forme di erosione) ed in condizioni vadose nella grotta della Za' Minica (estese concrezioni carbonatiche).

Il banco travertinoso di Alcamo ricade nel Foglio 258 IV NO, Long. E 0° 30' 31", Lat. N 37° 59' 10". Esso si è formato nel Pleistocene e si estende da M.te Bo-nifato fino a C. da Cappuccini, dove sorge una cava che sfruttava il travertino come pietra da costruzione e da pavimentazione (Burgio & Cani, 1988). Uno dei banconi presenta una grossa frattura, che lo attraversa per intero, riempita da un paleosuolo fossilifero risedimentato di colore bruno-rossastro scuro (classificato in base alle *Munsell Standard Soil Color Charts* con il codice 5YR 3/6), sovrastato da circa 1 m di suolo agrario ricco in resti vegetali (Fig. 1a).

Fig. 1 - (a) Alcamo. Sedimento di paleosuolo fossilifero all'interno di una frattura in un bancone di travertino. (b) Grotta dei Puntali, zona di antegrotta. Le frecce indicano i solchi di battente. (c) Grotta dei Puntali, entrogrotta. Deposito contenente frammenti di zanne di elefante nella parete di destra, a circa 30 m dall'ingresso. (d) Grotta dei Puntali. Grandi cavità da dissoluzione subsferiche (scallops) tipiche di una intensa attività carsica. (e) Grotta della Za' Minica, zona di antegrotta. (f) Grotta della Za' Minica. Deposito ossifero ubicato a ridosso della parete di destra, a circa 10 m dall'ingresso.

(a) Alcamo. Resedimented fossiliferous paleosol in a fracture of a travertine stone bench. (b) Grotta dei Puntali, area of antegrotta. The arrows indicate two wave-cut notches located at different heights. (c) Grotta dei Puntali, cave interior. Deposit containing fragments of elephant tusks, located on the right-hand wall about 30 m from entrance. (d) Grotta dei Puntali. Large subspheric cavities ("scallops") typical of intense karstic activity. (e) Grotta della Za' Minica, area of antegrotta. (f) Grotta della Za' Minica. An ossiferous deposit located on the right-hand wall about 10 m from entrance.

Tabella 1 - Punti di prelievo e principali caratteristiche macroscopiche dei campioni analizzati.
Sampling points and main macroscopic characteristics of the analyzed samples.

Sito	Siglia	Ubicazione	Caratteristiche macroscopiche
Grotta dei Puntali	A1	A circa 30 m dall'ingresso, a ridosso della parete di destra.	Deposito limoso incoerente di colore bruno-giallastro (10YR 5/8), con frammenti di zanne di elefante.
"	A3	Alla base del deposito con zanne di elefante.	Deposito bruno-giallastro (10 YR 5/6), piuttosto tenace.
"	A4	"	Deposito bruno-giallastro (10 YR 5/6), poco tenace.
"	A5	Alla superficie del deposito con zanne di elefante.	Plaga ferruginosa, giallastra (10 YR 6/8) e friabile.
"	A6	"	Plaga ferruginosa, giallastra (10 YR 6/8) e friabile
"	A7	Piano di calpestio, nella zona centrale della grotta.	Deposito limoso grigio-brunastro (10YR 4/1), con fessurazioni poligonali ed efflorescenze biancastre.
"	A9	Parete di destra ad 1.5 m di altezza dal piano di calpestio.	Roccia madre, calcare compatto.
"	A10	Parete di destra a circa 1 m di altezza dal piano di calpestio.	Roccia madre con zone ricristallizzate
"	A11	Parete di destra, zona centrale.	Deposito concrezionato assai tenace, con vermiculazioni argillose in superficie.
"	A13	All'esterno della grotta.	Deposito bruno-rossastro (5 YR 4/6) brecciato, tenace.
"	AC1	"	Coprolite di iena.
Grotta della Za' Minica	Z1	All'ingresso della grotta.	Roccia madre, calcare compatto.
"	Z3	Sulla destra, a circa 10 m dall'ingresso.	Deposito incoerente limoso-argilloso, di colore bruno scuro (10YR 3/3).
"	ZC1	Sulla destra, zona centrale.	Coprolite di iena.
"	ZC2	"	"
"	ZC3	"	"
"	ZC4	"	"
"	ZC5	"	"
"	ZC6	"	"
"	ZC7	"	"
"	ZC8	"	"
"	ZC9	"	"
"	ZC10	"	"
"	ZC11	"	"
"	ZC12	"	"
"	ZC13	"	"
"	ZC14	"	"
Alcamo	AL1	Entro una frattura del banco di travertino.	Sedimenti di paleosuolo di colore bruno-rossastro scuro (5YR 3/6) con frammenti ossei.
"	AL1a	"	"
"	AL1b	"	"
"	AL1c	"	"
"	AL2	Nel banco di travertino.	Roccia madre.

3. CARATTERISTICHE SPELEOLOGICHE DELLE GROTTI

La *grotta dei Puntali* si apre alle falde del M.te Pecoraro nelle calcilutiti a radiolari e calpionelle del Titonico-Neocomiano, a circa 90 m sul livello del mare ed a meno di un chilometro di distanza dalla costa. Si tratta di una cavità molto ampia (lunga circa 110 m e larga in media 15 m) a sviluppo prevalentemente oriz-

zontale, impostata su due livelli differenti collegati da pozzi non molto profondi. L'antegrotta è caratterizzato dalla presenza di due solchi di battente (Fig. 1b). L'entrogrotta è relativamente spoglio di concrezioni carbonatiche ed i segni delle successive ingressioni marine sono meno evidenti. A circa trenta metri dall'ingresso, le cavità della parete carbonatica risultano riempite da un deposito di colore bruno-giallastro (10YR 5/8), contenente frammenti di zanne di elefante (Fig. 1c). Esso rappresenta quanto

resta dell'originario orizzonte fossilifero dopo gli scavi, rimasti inediti, effettuati da G. G. Gem-mellaro nel 1869. La cavità prosegue il suo sviluppo in direzione E-NE per un centinaio di metri. Il piano di calpestio della grotta è costituito da un deposito grigio-brunastro (10YR 4/1), che nelle aree maggiormente depresse, sede di ristagno stagionale dell'acqua, è interessato da fessurazioni di disseccamento (a contorno pseudopoligonale) contornate da efflorescenze biancastre. Le pareti e le volte sono ricoperte da una fitta rete di vermiculazioni argillose note come "pelle di leopardo". Verso l'interno la grotta si restringe, diventa più tortuosa, adorna di concrezioni carbonatiche e presenta varie forme di erosione, quali incisioni subcircolari (scallops) ed un reticolo di cunicoli ricordati da pozzetti poco profondi, a testimonianza di un antico regime freatico di notevole entità (Fig. 1d).

La grotta della "Za'Minica" si apre sui calcari grigi cretacei del M.te Colombrina, a circa 80 m sul livello del mare ed ai piedi di un antico solco di battente (Fig. 1e). Si tratta di un unico grande ambiente che si sviluppa verso l'interno per una lunghezza di 30 m ed una larghezza di 28 m. Esso è segnato da microstrutture quali cupole emisferiche (sulla volta), festoni stalattitici ed una fitta rete di fratture di dissoluzione. La presenza di un lembo residuo del deposito paleontologico di colore bruno scuro (10YR 3/3) ancora aderente alla volta dell'ingresso, induce a pensare che il riempimento arrivasse fino al soffitto e che sia stato asportato in epoca relativamente recente probabilmente per adattare l'antro a ricovero stagionale delle mandrie. I successivi scavi ad opera di vari naturalisti ed uno sbancamento abusivo avvenuto qualche anno addietro, hanno lasciato scarse tracce dell'antico deposito paleontologico che attualmente si è conservato soltanto nelle zone adiacenti alle pareti della grotta (Fig. 1f).

4. CAMPIONAMENTO

Sono stati prelevati 32 campioni in totale, tra cui 12 sedimenti di suolo, 15 coproliti di iena, 5 campioni di roccia madre. Il numero apparentemente esiguo dei campioni riguardanti i depositi è conseguenza dello stato di degrado antropico delle grotte, essendo assai limitate le zone dove è possibile il prelievo di materiale non rimaneggiato. Lo studio dei coproliti è stato condotto allo scopo di correlare eventuali momenti evolutivi del loro processo di mineralizzazione a variazioni temporali dell'ambiente ipogeo nel quale quella mineralizzazione è avvenuta. Ciò nella considerazione della circostanza per la quale lo smantellamento degli orizzonti studiati non consente di correlare le variazioni composizionali e tessiturali dei materiali studiati ad una dimensione stratigrafica. Infine, l'analisi dei campioni di roccia madre permette di valutare il contributo in prodotti residuali delle rocce carbonatiche, nella formazione della matrice fine che ingloba i resti fossili.

In Tabella 1, per tutti i campioni prelevati, sono specificate sia l'ubicazione che alcune caratteristiche macroscopiche determinabili *in situ*.

5. METODOLOGIE DI ANALISI

La Figura 2 rappresenta uno schema sequenziale delle procedure analitiche utilizzate.

In tutti i campioni, la composizione mineralogica globale è stata definita mediante un esame diffrattometrico ai raggi X (XRD), condotto sia sui *tous-venants* che sulla frazione fine.

I sedimenti sufficientemente coerenti sono stati pre-consolidati con resina epossidica ed osservati al microscopio polarizzatore in sezione sottile, per definirne i caratteri tessiturali.

Quattro campioni di suolo, i più rappresentativi degli ambienti oggetto di studio, sono stati studiati con maggiore dettaglio. Dopo la determinazione del pH, del contenuto in sostanza organica e la rimozione degli ossidi-idrossidi amorfi di ferro ed alluminio e della silice non cristallina, essi sono stati differenziati nelle tre frazioni granulometriche principali (sabbia, limo ed argilla), mediante sedimentazione gravitativa e centrifugazione selettiva. Per ogni frazione granulometrica è stato eseguito un'esame diffrattometrico su campioni disorientati (per caricamento laterale). La mineralogia della frazione sabbiosa è stata caratterizzata anche mediante camere di diffrazione con montaggio di cristalli singoli ed al microscopio stereoscopico e polarizzatore, utilizzando liquidi ad indice di rifrazione noto. Con quest'ultima tecnica sono state fatte osservazioni morfoscopiche sui granuli di quarzo ed è stato effettuato il riconoscimento della maggior parte dei minerali accessori, arricchiti dalla frazione sabbiosa attraverso una separazione gravitativa in bromoformio ($d = 2.83 \text{ g/cm}^3$). La frazione $< 2 \mu\text{m}$ è stata sottoposta ai trattamenti di *routine* per il riconoscimento diffrattometrico dei minerali argillosi (omioionizzazione con Mg^{2+} , preparazione di aggregati orientati, saturazione con vapori di glicole etilenico e trattamenti termici a 180 e 550 °C). Quindi è stata definita la composizione chimica globale dei *tous-venants* mediante analisi di fluorescenza a raggi X (XRF).

I coproliti ed i litotipi calcarei costituenti gli apparati ipogei sono stati studiati in sezione sottile e sottoposti ad analisi isotopica, determinando i rapporti $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del carbonato di calcio.

Il residuo insolubile delle rocce calcaree su cui si aprono le due grotte e del travertino di Alcamo è stato caratterizzato granulometricamente e mineralogicamente.

Le analisi per *diffrattometria a raggi X* sono state realizzate mediante un diffrattometro Philips PW 1730/10 (radiazione $\text{CuK}\alpha$, 40 KV - 20 mA). Nei casi in cui si è dovuto operare con piccole quantità di polveri o con singoli granuli è stato opportuno ricorrere a micromontaggi con camere di diffrazione Debye e Gandolfi (rispettivamente Philips PW 1024/10 ed Officina Elettrotecnica di Tenno - diametro 114,6 mm).

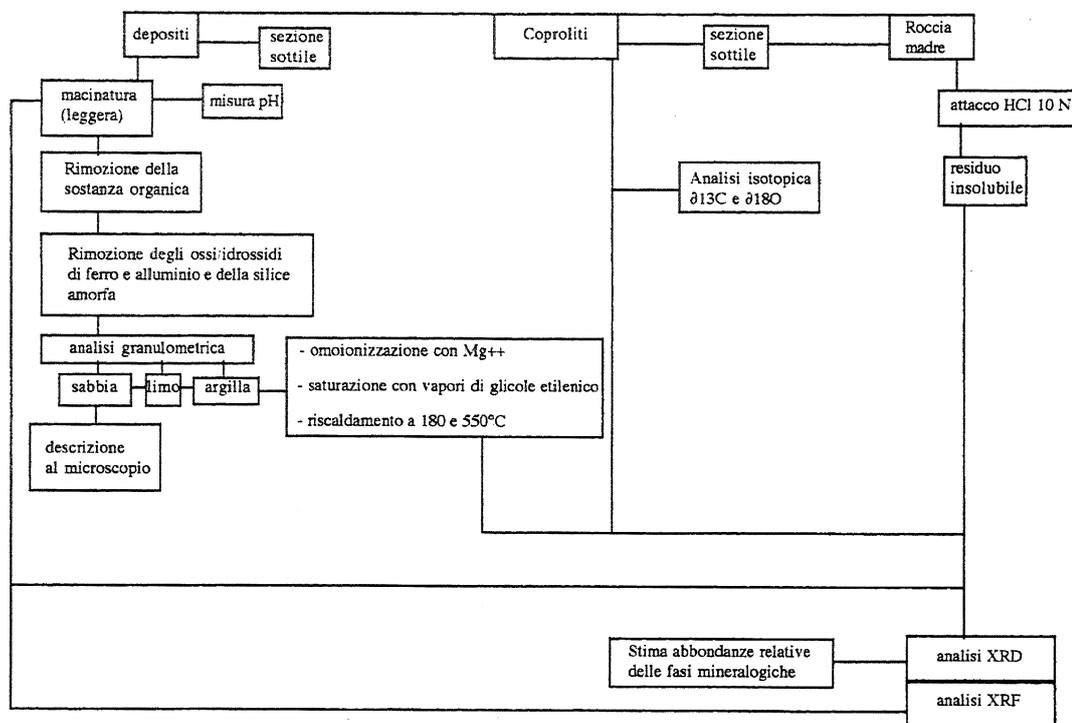


Fig. 2 - Schema sequenziale delle procedure analitiche utilizzate.
 Sequential scheme of utilized analytical procedures.

Dal *tout-venant* (disorientato per caricamento laterale) e dagli aggregati orientati della frazione < 2 μm di alcuni campioni (suoli rappresentativi e residuo insolubile dei litotipi carbonatici), sono state stimate le abbondanze relative delle fasi mineralogiche sfruttando il metodo dei poteri riflettenti proposto da Schultz (1964) e modificato da Laviano (1990).

Per le *osservazioni in sezione sottile* ci si è avvalsi di un microscopio polarizzatore Leitz Laborlux II Pol.

L'*analisi chimica quantitativa* degli elementi maggiori è stata realizzata mediante spettrometria di fluorescenza (Philips PW 1400). Gli effetti di matrice sono stati corretti con il metodo proposto da Franzini e Leoni (1975).

Le *analisi isotopiche* del carbonio e dell'ossigeno del carbonato di calcio, sono state eseguite con uno spettrometro di massa VARIAN-MAT 250, preparando i campioni secondo il metodo proposto da Epstein *et al.* (1964). I valori di composizione isotopica misurati sono riportati in unità $\delta\text{‰}$ contro lo standard PDB-1. La riproducibilità è di $\pm 0.08\text{‰}$ (1σ) per $\delta^{18}\text{O}$ e di $\pm 0.02\text{‰}$ (1σ) per $\delta^{13}\text{C}$.

La *determinazione del pH* (Potenziometro CRISON METER 506 con elettrodo combinato Ag/AgCl Ingold) è stata eseguita su estratti acquosi chiarificati ricavati dai *tous-venants*, con un rapporto sedimento/acqua pari a 1:2.5. La *rimozione della sostanza organica* è avvenuta seguendo il metodo proposto da Jackson (1958), mentre gli *ossidi ed idrossidi di ferro e di alluminio* e la *silice amorfa* sono stati allontanati dai campioni dopo un trattamento con una soluzione di citrato di sodio e bicarbonato di sodio tamponata con iposolfito di sodio (Jackson, 1958; Mehra & Jackson, 1960).

6. RISULTATI

La Tabella 2 riassume i risultati delle analisi diffrattometriche, mentre nella Tabella 3 sono riportate le misure del pH, la percentuale di sostanza organica e la distribuzione granulometrica dei campioni A1, A7, Z3 ed AL1, scelti come rappresentativi dei depositi presenti nei tre siti oggetto di studio. Infine, i risultati delle analisi chimiche relative ai sopracitati campioni sono riportati in Tabella 4.

6.1 Grotta dei Puntali

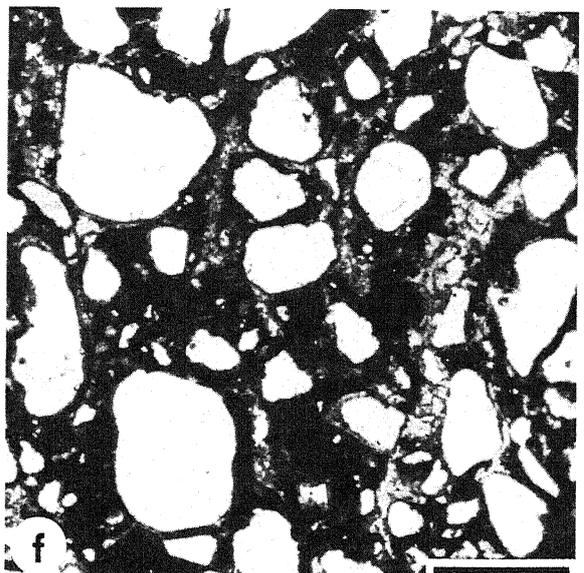
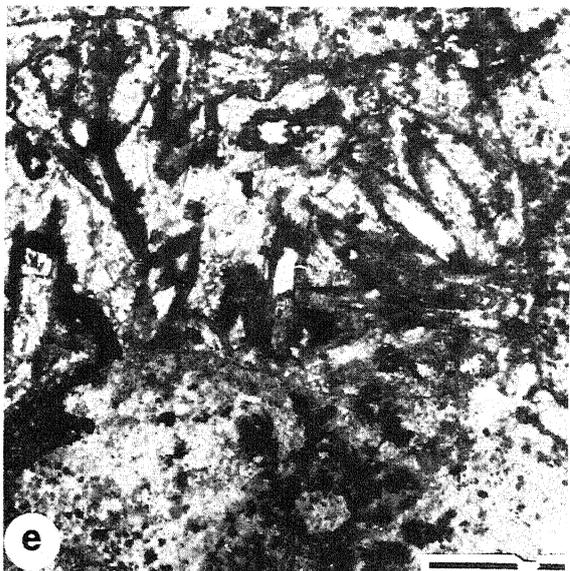
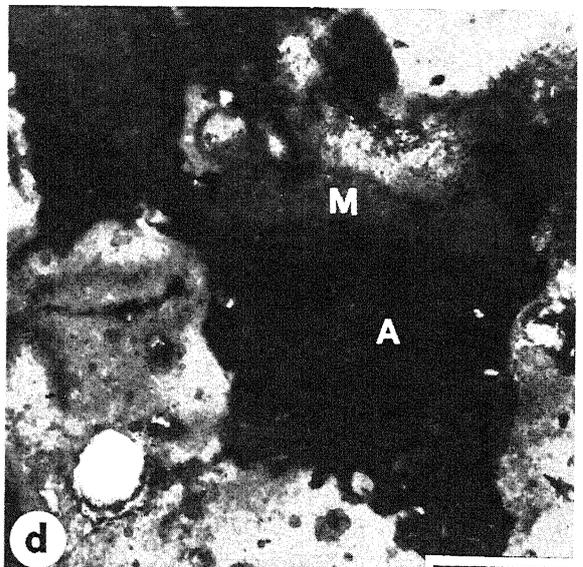
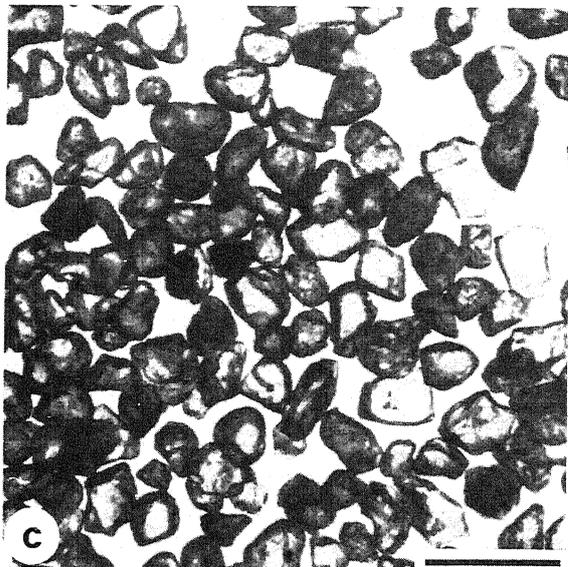
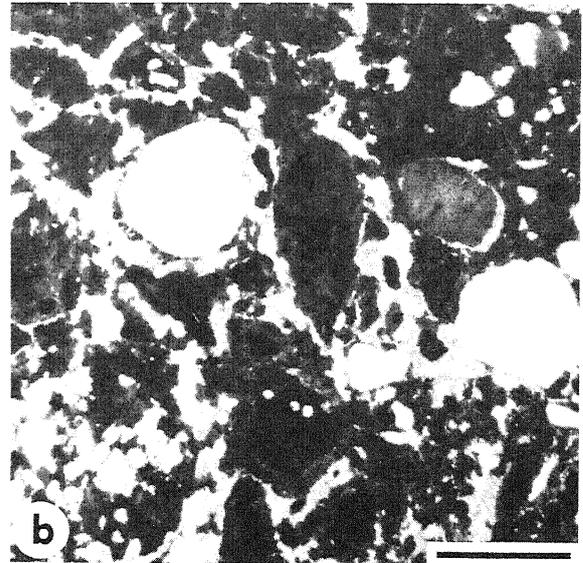
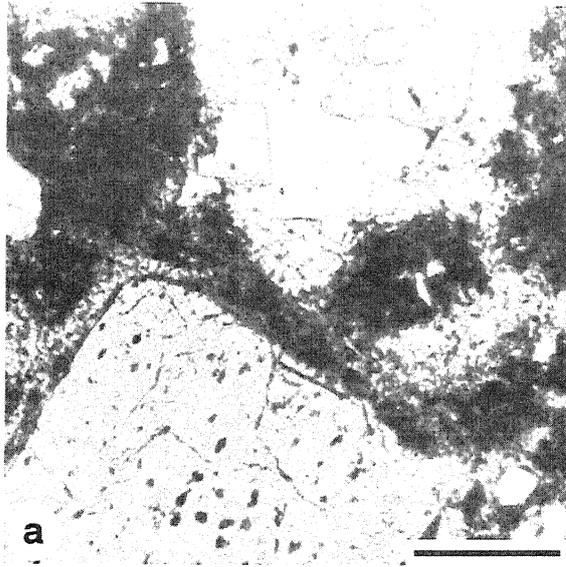
Con le *analisi ai raggi X* sono stati distinti campioni caratterizzati da abbondante calcite (A3 e A4) e depositi friabili (A1, A5, A6 e A7) in cui la calcite, se rilevata, è presente solo in piccole quantità. In questi ultimi prevalgono il quarzo o gli ossidi/idrossidi di ferro ed i minerali argillosi sono relativamente più rappresentati.

In quasi tutti i campioni sono presenti quantità variabili di fosfato di calcio (idrossiapatite), mentre soltanto in A1 è stata rilevata la strengite, un fosfato ferrico idrato. Anche nel deposito dell'antegrotta (A13) è presente idrossiapatite.

La goethite è risultata la fase mineralogica principale in A5 e A6. In tutti gli altri campioni, la presenza di ossidi di ferro debolmente cristallini è desumibile dal notevole fondo di fluorescenza che caratterizza i tracciati diffrattometrici.

Il gesso, rilevato soltanto in A7, costituisce l'incrostazione superficiale biancastra, che si sviluppa in corrispondenza delle fratture di essiccamento.

Il feldspato è talvolta presente in piccole quantità.



50% ed in argilla di circa il 36% del peso a secco.

Sostanzialmente simili sono anche il tenore di *materia organica*, pari a circa il 15%, ed il *pH*, che è debolmente acido (6.6).

L'*analisi chimica* degli elementi maggiori (Tab. 4) testimonia complessivamente un'elevata concentrazione in silicio, ferro ed alluminio, anche se esistono differenze tra i due campioni analizzati. In A7 il tenore di ferro è circa un terzo rispetto ad A1, mentre alluminio e silicio sono relativamente più abbondanti. Le concentrazioni di calcio e fosforo sono più basse nel campione A7, in accordo con i dati diffrattometrici che riportano quantità inferiori di idrossiapatite. Invece i tenori in sodio e potassio, come anche il titanio, sono raddoppiati rispetto ad A1, probabilmente in conseguenza di una maggiore abbondanza relativa di feldspato e di mica. Infine, le piccole quantità di manganese sono da mettere in relazione con le mineralizzazioni a sviluppo dendritico ben visibili anche macroscopicamente o a noduli e concrezioni di ossidi misti di Fe ed Mn.

La *roccia che costituisce la grotta* è un calcare organogeno compatto composto essenzialmente da calcite. Il residuo dopo digestione con HCl diluito ammonta a circa lo 0.4% del peso a secco del materiale originario (A9). Tale residuo è composto dal 28% di sabbia, il 31% di limo ed il 41% di argilla. L'*analisi diffrattometrica* ha rivelato la presenza di abbondante mica, intorno al 40%, di minori quantità di quarzo (36%) e di feldspato (19%) ed una bassa percentuale di caolinite (5%). L'*analisi isotopica* del carbonio e dell'ossigeno del carbonato di calcio ha mostrato i seguenti valori: $\delta^{13}\text{C} = +2.32$ e $\delta^{18}\text{O} = +0.66$, che sono tipici di un calcare marino.

Il coprolite di iena (AC1) è risultato costituito da idrossiapatite e subordinatamente da calcite e quarzo. Dall'*analisi isotopica* del carbonio e dell'ossigeno del carbonato di calcio sono stati ottenuti i seguenti valori: $\delta^{13}\text{C} = -12.87$ e $\delta^{18}\text{O} = -2.67$.

6.2. Grotta della Za' Minica

Il campione del deposito sottoposto all'*analisi diffrattometrica* ha rivelato abbondanza di minerali argillosi,

minori quantità di quarzo, calcite, idrossiapatite e tracce di feldspato (Tab. 2).

Tra i minerali argillosi predomina la mica, mentre meno abbondante è la caolinite. Sono presenti, inoltre, piccole quantità di strati misti I/S. Per la caolinite la misura dell'indice di cristallinità di Hinckley ha fornito un valore di 0.26, mentre l'indice di cristallinità di Range e Weiss è 0.46. Per la mica l'indice di cristallinità di Kubler è 5.5 nm. Come nei campioni della grotta dei Puntali, anche in questo caso sono stati riscontrati molti dei riflessi non basali caratteristici dei politipi 1M e 2M1, indicativi della coesistenza di illite e muscovite.

L'*esame ottico* mostra una frazione sabbiosa mal classata e sterile in microfossili marini, costituita essenzialmente da granuli di quarzo da arrotondati a spigolosi ed a volte ricoperti da incrostazioni ferruginose. Secondariamente si rinvengono dei frammenti litici di quarzarenite, sempre ben arrotondati e dimensionalmente ricadenti nella classe della sabbia grossolana. Analogamente al deposito della grotta dei Puntali, tra i minerali pesanti sono presenti, ilmenite, magnetite, zirconio, tormalina, rutilo, granato e titanite. Inoltre, sono stati individuati individui prismatici di aragonite.

L'*analisi granulometrica* (Tab. 3) mostra un contenuto in sabbia pari al 29% ed una percentuale di limo del 33%.

Il contenuto di *sostanza organica* è molto basso, uguale all'1% del peso a secco. Il *pH* è subalcalino, con valori intorno a 8.

L'*analisi chimica* (Tab. 4) rivela una forte concentrazione di silicio. Risultano altrettanto elevati i tenori di alluminio e ferro. Di un certo rilievo è la concentrazione del calcio, presente in maggiori quantità rispetto al fosforo. Ciò è in accordo con i dati diffrattometrici, in cui la calcite risulta più abbondante dell'idrossiapatite. I tenori di sodio, potassio e titanio sono invece imputabili all'abbondanza di mica.

La *roccia che costituisce la grotta* (Z1) è un calcare organogeno compatto, composto per oltre il 99% da calcite. Il residuo insolubile dopo l'attacco acido ammonta allo 0.1% del peso a secco. Tale materiale è composto dal 9% di sabbia, il 38% di limo ed il 53% di argilla. L'*analisi diffrattometrica* ha rivelato una elevata concen-

Fig. 3 - Microfotografie in sezione sottile. (a) Campione A13. Frammenti d'osso fossilizzati legati da una matrice argilloso-ferruginosa e da un cemento costituito da calcite spatica (nicol //; barra = 100 μm). (b) Campione A13. Granuli di quarzo arrotondati e sferici legati da una matrice criptocristallina e da calcite spatica. In basso a sinistra si trova un frammento di quarzarenite (nicol x; barra = 150 μm). (c) Campione A1. Granuli di quarzo immersi in un liquido a indice di rifrazione $n = 1.64$, in luce polarizzata piana. Notare l'arrotondamento e la sfericità della maggior parte dei granuli (nicol //; barra = 150 μm). (d) Campione ZC1. Cavità riempita da calcite microcristallina (M) ed idrossiapatite (A) verosimilmente paragenetiche (nicol //; barra = 150 μm). (e) Campione ZC5. Frammenti di osso mineralizzati (nicol //; barra = 50 μm). (f) Campione AL1. Granuli di quarzo di varie dimensioni, legati da una matrice rossastra criptocristallina e da calcite spatica (nicol //; barra = 150 μm).

Thin section microphotographs. (a) Sample A13. Fossilized bone fragments bound by the argillaceous ferruginous matrix and by a cement made up of sparry calcite (nicols //; scale bar = 100 μm). (b) Sample A13. Rounded and spheric quartz grains bound by a argillaceous cryptocrystalline matrix and by sparry calcite. Note at the bottom to the left a quartzarenite fragment (nicols x; scale bar = 150 μm). (c) Sample A1. Quartz grains dipped in a liquid with a refractive index of $n = 1.64$, under plane polarized lighting. Note the roundness and sphericity of the larger grains (nicols //; scale bar = 150 μm). (d) Sample ZC1. Cavity filled with microcrystalline calcite (M) and hydroxylapatite (A), likely paragenetic (nicols //; scale bar = 150 μm). (e) Sample ZC5. Fragments of mineralized bone (nicols //; scale bar = 50 μm). (f) Sample AL1. Quartz grains of various dimension bound by a reddish cryptocrystalline matrix and by sparry calcite (nicols //; scale bar = 150 μm).

trazione di mica (53%) rispetto alla caolinite (11%) e relativamente minori quantità di quarzo (23%). Inoltre sono state identificate piccole quantità di goethite (8%) e di feldspato (5%). L'analisi isotopica del carbonio e dell'ossigeno del carbonato di calcio ha mostrato i seguenti valori: $\delta^{13}\text{C} = +1.71$ e $\delta^{18}\text{O} = -1.41$, indicativi di un calcare marino.

I *coproliti di iena*, rinvenuti assai numerosi nel suolo della grotta, sono costituiti principalmente da idrossiapatite e subordinatamente da quarzo e/o calcite (Tab. 2). L'esame ottico mostra una massa criptocristallina piuttosto omogenea, che a nicol paralleli presenta un colore d'insieme giallastro-roseo. La porosità è distribuita eterogeneamente ed è stata stimata intorno al 20%. A nicol incrociati la compagine appare otticamente isotropa. Le cavità sono riempite da calcite spatica e/o da micrite, talvolta in paragenesi con idrossiapatite microcristallina (Fig. 3d). Il riscontro, in uno stesso campione, di calcite con diverse caratteristiche tessiturali induce a ritenere che siano presenti più di una generazione della suddetta fase mineralogica. In qualche caso è possibile scorgere, all'interno delle cavità più grandi, degli aggregati di materiale limoso che potrebbero rappresentare la memoria di materiale trasformato, probabilmente delle scaglie d'osso (Fig. 3e). Dispersi si rinvengono svariati frammenti d'osso con forma allungata e struttura fibrosa. L'analisi isotopica del carbonio e dell'ossigeno del carbonato di calcio ha prodotto i seguenti risultati: $\delta^{13}\text{C} = -9.46$ e $\delta^{18}\text{O} = -2.09$.

6.3. Paleosuolo risedimentato di Alcamo

L'analisi diffrattometrica ha rivelato la presenza di elevate quantità di quarzo e di minerali argillosi e piccole quantità di calcite e feldspato. L'idrossiapatite è presente soltanto in tracce (Tab. 2).

La mica è il minerale argilloso predominante, meno abbondante è la caolinite, mentre in quantità irrilevanti si rinvengono strati misti I/S. La misura per la caolinite dell'indice di cristallinità di Hinckley ha mostrato valori uguali a 0.56; l'indice di cristallinità di Range e Weiss è risultato 0.40. Per la mica il valore dell'indice di cristallinità di Kubler è pari a 8.0 mm.

L'osservazione al microscopio polarizzatore in sezione sottile ha rivelato la presenza di uno scheletro quarzoso mal classato, legato da una matrice micro-criptocristallina rossastra, debolmente birifrangente (Fig. 3f). I granuli di quarzo sono dispersi eterogeneamente nel sedimento: vi sono zone con un alto addensamento di scheletro ed aree dove lo stesso è quasi del tutto assente. La compagine è cementata da calcite spatica. Oltre ai granuli di quarzo, molto arrotondati nelle classi dimensionali maggiori si rinvengono frammenti litici di quarzarenite, anch'essi arrotondati e grossi frammenti d'osso con riempimenti di calcite spatica infratessiturale. L'esame ottico della sola frazione sabbiosa ha dimostrato l'assenza di microfossili, ed una spiccata distribuzione granulometrica bimodale del quarzo. I clasti ricadenti

nella classe della sabbia fine sono risultati relativamente più spigolosi di quelli più grossolani. Sono stati identificati inoltre tra i minerali accessori ilmenite, magnetite, zircone, tormalina, rutilo, granato e titanite.

L'analisi granulometrica (AL1) ha evidenziato una percentuale di sabbia considerevolmente maggiore rispetto ai suoli ipogei (Tab. 3).

Il contenuto di sostanza organica è invece molto più basso rispetto ai campioni della grotta dei Puntali, ma comparabile con il valore riscontrato nella grotta della Za' Minica. Il pH è alcalino, superiore ad 8.

Dall'analisi chimica risalta il tenore in silicio, notevolmente maggiore rispetto ai campioni di grotta, in accordo con l'abbondanza di sabbia quarzosa del paleosuolo. Relativamente più rappresentato anche l'alluminio, mentre ferro, titanio, magnesio, sodio e potassio non mostrano valori eccessivamente diversi rispetto agli altri campioni (ad esclusione di A1 per il tenore di ferro). Il calcio ed il fosforo sono decisamente meno concentrati rispetto ai campioni ipogei, in armonia con i dati diffrattometrici che mostrano piccole quantità di calcite ed assenza di idrossiapatite.

Il *bancone travertino* (campione AL2) che ospita il paleosuolo risedimentato è costituito essenzialmente da calcite. Il residuo insolubile ricavato dopo l'attacco acido ammonta allo 0.25% in peso del materiale originario. Tale residuo è composto dal 16% di sabbia, il 55% di limo ed il 29% di argilla. L'analisi diffrattometrica del materiale residuale ha rivelato la presenza di mica abbondante (55%), di minori quantità di quarzo (24%) e caolinite (18%) e tracce di feldspato (3%).

7. DISCUSSIONE

Le analisi condotte hanno permesso di individuare gli aspetti comuni e le differenze fra i tre depositi fossili studiati, rendendo possibile la formulazione di ipotesi riguardanti la natura e la provenienza del materiale che ingloba i resti, ed il microambiente di sedimentazione.

7.1 Natura e provenienza del materiale che costituisce la matrice dei depositi ossiferi

Il sedimento depositato nelle grotte dei Puntali e della Za' Minica presentano una distribuzione granulometrica poco dissimile, risultando in entrambi i siti una dominante limoso-argillosa con percentuali relativamente contenute di sabbia (15-30% in peso). Il paleosuolo risedimentato di Alcamo possiede una frazione sabbiosa maggiormente rappresentata rispetto ai depositi ipogei (circa il 45% in peso). In tutti i siti indagati, la frazione sabbiosa mostra una composizione simile, risultando prevalentemente costituita da granuli di quarzo ben arrotondati e sferici ed in minore quantità da frammenti litici di quarzarenite similmente abrasati. L'elevato grado di usura di questi clasti, tenendo conto della loro composi-

decomposizione comporterebbe anche la mobilizzazione del fosfato eventualmente contenuto in essa. Tuttavia il fosfato non è di certo assente in un ambiente ricco di frammenti ossei. Quindi, la continua percolazione di acqua dolce dalla superficie esterna del sedimento e/o una variazione nella permeabilità di quest'ultimo, potrebbero determinare una nuova ossidazione del ferro, che peraltro nella strengite è presente allo stato ferrico. In condizioni microambientali particolari (Fig. 2), caratterizzate da valori di pH compresi fra 6 e 7, Eh ossidante ed alte concentrazioni di fosfato, viene inizialmente precipitato un complesso fosfatico amorfo che, nel tempo tende ad ordinarsi in fosfato ferrico cristallino (Nriagu, 1972; Warry & Kramer, 1976). Nel suolo della grotta della Za' Minica non è stata rilevata strengite, ma anche l'idrossipatite è meno abbondante. Il tenore in materia organica è molto più basso che nella grotta dei Puntali e l'analisi chimica globale ha mostrato quantità relativamente minori di ferro. Infine anche il pH prossimo ad 8 contribuisce a costituire condizioni non favorevoli alla formazione del fosfato ferrico. Allo stesso modo la strengite non è stata rilevata nel paleosuolo di Alcamo, che peraltro contiene soltanto tracce di fosfato di calcio. Si ritiene pertanto che l'assenza di questo minerale nel suolo della grotta della Za' Minica e nel paleosuolo di Alcamo dipenda esclusivamente dalle condizioni particolarmente ristrette del campo Eh-pH-concentrazione fosfato in cui esso risulta stabile, in ambiente continentale.

Particolarmente interessante è risultata l'analisi isotopica della calcite spatica autigena presente nelle microfrazioni dei coproliti di iena. I valori negativi di $\delta^{13}\text{C}$ (fino a circa -13‰ contro PDB) sono certamente indicativi di un notevole contributo di CO_2 biogenica nella formazione della fase carbonatica. I valori di $\delta^{18}\text{O}$ indicherebbero il contributo di acqua meteorica nelle soluzioni dalle quali la calcite è precipitata. Ricordiamo tuttavia che i risultati isotopici della calcite nei coproliti esprimono la composizione isotopica globale della fase mineralogica. Ciò per la estrema difficoltà di separare meccanicamente le calciti corrispondenti a tipi di tessiture differenti. Sarebbe opportuno, per una caratterizzazione isotopica dei vari tipi, procedere con analisi SIMS (*Secondary Ions Mass Spectrometry* - Levi Setti *et al.*, 1985). In questa maniera eventuali differenze composizionali, relative anche a costituenti minori, potrebbero risultare indicative di momenti evolutivi correlabili a variazioni ambientali. È lecito comunque ricondurre la mineralizzazione dei coproliti ad un ambiente di tipo continentale.

L'analisi chimica ha rilevato tenori piuttosto bassi in terre alcaline e magnesio in entrambi i depositi ipogei e nel paleosuolo di Alcamo, ciò contrasta con una eventuale origine marina del sedimento, di cui dovrebbe senz'altro essere rimasta una evidente memoria, in presenza di drenaggio limitato. Infatti i cloruri ed i solfati alcalini ed alcalino terrosi, anche se disciolti (ad esempio nei periodi piovosi), necessariamente riprecipitano una volta che (nel periodo secco) il solvente evapora per

risalita capillare. In questa ottica, appare poco verosimile il loro dilavamento totale. Le efflorescenze di natura gessosa riscontrate soltanto in alcuni punti del suolo della grotta dei Puntali (campione A7), essendo un fenomeno quantitativamente poco significativo e nel contempo arealmente limitato, possono quindi essere interpretate come una conseguenza dell'accumulo di spray marino. La presenza di un certo tenore di ione cloruro e ione solfato nelle acque di percolazione di grotte prossime al mare è un fatto abbastanza comune (Alaimo *et al.*, 1993). Comunque, il risultato che più di ogni altro induce ad escludere l'ipotesi di formazione in ambiente marino dei depositi ossiferi è l'assoluta sterilità in microfossili che caratterizza la frazione sabbiosa nei depositi esaminati.

8. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Alla luce di quanto affermato nei paragrafi precedenti, si propone una successione ipotetica degli episodi che hanno condotto alla formazione dei depositi fossiliferi in oggetto, tenendo conto delle tappe evolutive che hanno modificato l'ambiente esterno.

A partire dal Pleistocene Superiore nell'area studiata si sono ripetuti diversi cicli ingressione marina-emersione. In questo contesto si sono formate le due grotte in un ambiente costiero intertidale, come dimostrato dalla presenza di solchi di battente e fori di litofagi sia all'esterno che all'interno di entrambi gli apparati ipogei. In seguito, una regressione marina ha determinato l'emersione dell'area e conseguentemente lo sviluppo di una rete idrografica. In tali condizioni continentali si accumulano resti di *Elephas mnaidriensis* in prossimità e forse anche all'interno delle grotte. Tali depositi furono poi smantellati durante una successiva fase trasgressiva, testimoniata dalla presenza di un secondo solco di battente nella grotta dei Puntali. Il materiale fine e le ossa di piccole dimensioni furono trasportate altrove. Anche nelle immediate vicinanze delle grotte attualmente si rinvengono una microbreccia a cemento calcareo, con dispersi numerosi frammenti ossei. Le ossa con dimensioni più grandi furono, invece, disperse disordinatamente entro le grotte e qui vennero abrase dal moto ondoso. Dopo il definitivo instaurarsi di condizioni di tipo continentale in seguito a regressione marina o innalzamento dell'area, si sviluppò un'intensa attività carsica, sia superficiale che sotterranea, e si ebbe la definitiva formazione dei depositi ipogei. In una condizione di clima caldo umido, dove l'abbondanza di acqua disponibile ha facilitato anche le azioni di tipo fluviale, il carsismo ipogeo si è sviluppato in condizioni di intenso regime freatico nella grotta dei Puntali ed in condizioni prevalentemente vadose nella grotta della Za' Minica, dove sono molto diffusi i fenomeni di concrezionamento. Nella grotta dei Puntali le vie di accesso carsico sono state accertate attraverso lo studio delle fotografie aeree in cui la presenza di un canale comunicante con la caverna è molto evidente (T. Maca-

luso, Dip.to di Geologia e Geodesia, Università di Palermo, com. pers.). Per la grotta della Za' Minica l'apporto di materiale dall'esterno sembra maggiormente legato al vicino corso d'acqua, che attualmente scorre ad una distanza di circa 100 m dalla grotta, il cui letto in origine era certamente ad una quota più alta dove poteva lambire la grotta ed invaderla si pure saltuariamente in occasione delle piene.

L'origine detritica del sedimento che ingloba i resti ossiferi è stata ragionevolmente dedotta dai risultati delle analisi mineralogico-petrografiche. Infatti, appare molto evidente il notevole contributo di materiale fine eroso dalla vicina formazione del Flysch Numidico (attualmente a circa 2 km), il cui trasporto (attraverso i canali carsici ancora oggi ben evidenti) e deposito nell'ambiente ipogeo potrebbe essere avvenuto anche in seguito ad isolati episodi parossistici. Il quarzo arrotondato e sferico, i frammenti litici di quarzarenite tondeggianti, la natura dei minerali argillosi, le analogie nelle fasi mineralogiche accessorie e nei rapporti degli elementi chimici residuali, provano sufficientemente questa ipotesi. I contenuti notevolmente variabili in ferro e fosfati sono, come dimostrato, da correlare alle peculiarità geochemiche del singolo microambiente.

Il deposito di Alcamo è, come visto, caratterizzato da resti di *Elephas mnaidriensis*, in buone condizioni di giacitura e senza gli evidenti segni di abrasione che caratterizzano i depositi ipogei. Questo aspetto induce ad escludere il loro rimaneggiamento in ambiente marino, ipotesi peraltro confermata dall'assenza di spianate, solchi di battente e fori di litofagi nelle immediate vicinanze. Per tale deposito, le analisi hanno evidenziato un notevole contenuto in granuli di quarzo ben arrotondati e sferici del Flysch Numidico che, in questo caso, lascerebbe ipotizzare un predominante apporto di tipo eolico.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori sono molto grati ai Professori M. Leone, S. Calderone e R. Alaimo (Ist. di Mineralogia Petrografia e Geochemica, Università di Palermo), G. Ruggieri, T. Macaluso e V. Burgio (Dip.to di Geologia e Geodesia, Università di Palermo) per i preziosi suggerimenti nel corso della stesura del testo e per la lettura critica del manoscritto.

BIBLIOGRAFIA

Abate B., Catalano R. & Renda P., 1978 - *Schema geologico dei Monti di Palermo (Sicilia)*. Boll. Soc. Geol. It., **97** (1978), 807-819, 4 ff., 1 tav.

Alaimo R., Anzalone S., Calderone S., Ferla P. e Vianelli G., 1974 - *Le Argille Siciliane*. Regione Siciliana Assessorato Sviluppo Economico.

Alaimo R., Calderone S., Gagliardo Briuccia V. &

Montana G., 1993 - *Indagini mineralogiche e microambientali preliminari, per la conservazione delle pitture rupestri e dei graffiti presenti nella Grotta del Genovese in Levanzo (Isole Egadi)*. Min. Pet. Acta, Vol. **XXXVI**, 193-213.

Anca F., 1860 - *Note sur deux nouvelles grottes ossifères decouvertes en Sicile en 1859*. Bull. de la Soc. Geol. de France, **2**, 17, 684-695, Paris.

Anca F. & Gemmellaro G.G., 1867 - *Monografia degli elefanti fossili di Sicilia*. 22 pp., fig.1, tavv. 3, Palermo.

Bada J.L., Belluomini G., Bonfiglio F., Branca M., Burgio E. e Delitala L., 1991 - *Isoleucine epimerization ages of Quaternary mammals from Sicily*. Il Quaternario, **4**(1a), 49-54.

Bonfiglio L. & Burgio E., 1992 - *Significato paleoambientale e cronologico delle mammalofaune pleistoceniche della Sicilia in relazione all'evoluzione paleogeografica*. Il Quaternario, **5**(2), 223-234.

Burgio E. & Cani M., 1988 - *Sul ritrovamento di elefanti fossili ad Alcamo (Trapani, Sicilia)*. Naturalista Siciliano, S. IV, **XII**(3-4), 87-97.

Burgio E., Oliva N. & Scalone E., 1983 - *La collezione vertebratologica della grotta dei Puntali presso Carini (Palermo)*. Naturalista Siciliano, S. IV, **VII**(1-4), 67-79.

Caflich L., 1966 - *La Geologia dei Monti di Palermo*. Riv. It. Paleont. Strat. Mem., **XII**, 108 pp., Milano.

Calderone S. & Leone M., 1966 - *Contributo allo studio del Flysch Numidico Siciliano. Nota I- Granulometria e minerali pesanti delle quarzareniti in posizione parautoctona*. Atti Accad. Scienze Lettere e Arti di Palermo, S. IV, Vol. **XXVI**, Parte I.

Calderone S. & Leone M., 1967 - *Contributo allo studio del Flysch Numidico Siciliano. Nota II- Indagine geochemica e mineralogica del "membro di Portella Colla"*. Atti Accad. Scienze Lettere e Arti di Palermo, S. IV, Vol. **XXVII**, Parte I.

Comel A., 1931 - *Osservazione sui terreni della Sicilia con speciale riferimento alla terra rossa*. Boll. Soc. Geol. It., **4**, 2, 213-220.

Comel A., 1932 - *La terra rossa della Grotta della Addaura presso Palermo*. Il Naturalista Siciliano, Anno XXVIII, Nuova Serie, Vol. **8°**.

Dongarra' G. & Ferla P., 1982 - *Le argille di Portella Colla e del Flysch Numidico auct. (M. Madonie - Sicilia)*. Rend. SIMP, **38** (3), 1119-1133.

Epstein S., Buchbaum H.A., Lowestam H.A. & Urey H.C., 1953 - *Revised carbonate temperature scale*. Bull. Geol. Soc. Am., **64**, 1315.

Fabiani R., 1931 - *Cenni sulla grotta "da Za' Minica" (Capaci, Palermo)*. Le Montagne della Conca d'Oro.

Fabiani R., 1932 - *Risultati di alcuni scavi nella grotta della "Za' Minica" presso Capaci (Palermo)*. Atti R. Accad. Scienze, Lettere e Arti di Palermo, vol. **XVII**, Fasc.1.

Falconer H., 1860 - *On the ossiferous grotta di Macagnone near Palermo*. Quart. J. of the Geol. Soc.

- Franzini M., Leoni L. & Saitta M., 1975 - *Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza X basata sulla correzione completa degli effetti di matrice*. Rend. SIMP, **31**, 365-378.
- Gemmellaro G.G., 1866 - *Sulla grotta di Carburanceli*. Giorn. di Sc. Nat. ed Econ., **1**, fasc. 3-4, 255-264, Palermo.
- Hinckley D.N., 1963 - *Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina*. Clays and Clay Miner., **11**, 229-235.
- Jackson M.L., 1958 - *Soil Chemical Analysis*. Prentice-Hall, Inc.
- Kubler B., 1964 - *Les argiles, indicateurs de metamorphisme*. Rev. Inst. Franc. Pétrole, **19**, 1093-1112.
- Laviano R., 1990 - *Analisi Mineralogica quantitativa di Argille mediante diffrattometria di raggi X*. In: Atti del Workshop "Procedure di Analisi di Materiali Argillosi", ENEA (F. Veniale Ed.), Collana di Studi Ambientali.
- Levi Setti R., Crow G., & Wang Y.L., 1985 - *Progress in high resolution scanning ion microscopy and secondary ion mass spectrometry imaging microanalysis*. Scan. Elec. Micr., **II**, 535-551
- Macleod A.D., 1980 - *The origin of the red mediterranean soils in Epirus, Greece*. J. of Soil Sci., **31**, 125-136.
- Mannino G., 1978 - *Le grotte di Armetta (Carini - Palermo)*. Sicilia Archeologica, anno XI, n. 38.
- Mehra O.P. & Jackson M.L., 1960 - *Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate*. Clays and Clay Miner. **7**, 317-327
- Nriagu J.O., 1972 - *Stability of vivianite and ion-pair formation in the system $Fe_3(PO_4)_2 - H_3PO_4 - H_2O$* . Geochim. Cosmoch. Acta, **36**, 459-470.
- Nriagu J.O. & Dell C.I., 1974 - *Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments*. Amer. Mineralogist, **59**, 934-946.
- Pohlig H., 1893 - *Eine elephanthöhle siciliens und der erste Nachweis des Cranialdomes von Elephas antiquus*. Abh. Bayer. Akad. Wiss., **18**, 73-100, München.
- Ruggieri G. & Milone G., 1973 - *La microfauna del Tirreniano di Tommaso Natale (Palermo)*. Boll. Soc. Paleont. It., Modena, N. 12.
- Scina' D., 1831 - *Rapporto sulle ossa fossili di Mareddolce e degli altri contorni di Palermo*. Palermo.
- Shultz, L. G., 1964 - *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale*. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 391-C, C1-C31.
- Turnbull Christie A., 1831 - *Sur certains depots recens de la Sicile et sur les phenomenes relatifs a leur elevation*. N. Philos. Jour., Edimburgh.
- Vaufrey R., 1929 - *Les elephants nains des iles mediterraneennes et la question des isthmes pleistocenes*. Arch. Inst. Paleont. Hum., **6**, 220 pp., Paris.
- Warry N.D. & Kramer J.R., 1976 - *Some factors affecting the synthesis of cryptocrystalline Strengite from an amorphous phosphate complex*. Canadian Miner., **14**, 40-46.

Manoscritto ricevuto il 5. 12. 1993
 Inviato all'Autore per la revisione il 19. 9. 1994
 Testo definitivo ricevuto il 31. 10. 1994