

**HYDROTHERMAL DOLOMITIZATION OF JURASSIC-CRETACEOUS LIMESTONES
IN THE SOUTHERN ALPS (ITALY): ITS RELATIONSHIP WITH TECTONICS AND
VOLCANISM.**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ZURICH
for the degree of
Doctor of Natural Science

Presented by:

Cinzia Spencer-Cervato
Dottore in Scienze Geologiche
University of Padova, Italy

Born: 29 March, 1961
in Padova (Italy)

accepted by recommendation of:

Prof. Dr. Kenneth J. Hsü, Referee
PD Dr. Helmut Weissert, Co-Referee
Dr. Günther Kahr, Co-Referee

Abstract

In the Central Southern Alps (Feltre, Verona - Italy), a 750 m thick interval of Jurassic and Cretaceous pelagic limestones shows post-depositional partial brecciation and dolomitization. The overlying 500 m thick Tertiary sedimentary sequence is unaffected. Through the Paleogene, mostly submarine, mafic volcanism has been documented in the area. Small-scale extensional features were observed in the limestone near the contact with the dolomitized breccias. Their orientations measured in the field correspond to the tectonic framework of the area and give evidence for the contemporaneity of the volcanic activity and the brecciation. The distribution and petrologic characteristics of the basalts, combined with the orientation of the extensional features observed in the field, allow a paleotectonic reconstruction. This tectonic scenario can be viewed as a back-arc extension, an eastward prolongation of the spreading that divided Southern France from the Sardinia-Corsica-Calabria block, generating the Ligurian-balearic basin in the Late Oligocene.

The dolomite is fine-grained to sucrosic, with a microamygdaloidal porosity, partially filled with ankerite and calcite. The matrix shows a homogeneous, orange-red cathodoluminescence, indicating a single phase of iron-poor dolomite. The carbonate fraction consists of more than 90% dolomite. The dolomite is almost stoichiometric ($\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}$ to $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$). The $\delta^{13}\text{C}$ values of the dolomite are less than 1‰ more negative than the unaffected limestone. The $\delta^{18}\text{O}$ values are between -5‰ to -13‰, with a depletion of 2 - 11‰ relative to the undolomitized limestone. The depleted oxygen isotope ratios in the dolomitized rock can be derived either from fluids impoverished in the heavy isotopes (e.g. meteoric water) or high temperatures. The unvaried carbon isotopic ratios make the second interpretation the most acceptable. As the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values increase from a mean of 0.7077 in the unaffected limestones to 0.7085 in the dolomitized limestones, a derivation of the dolomitizing fluids from the volcanic rocks can be excluded. Comparing the obtained data with the Phanerozoic seawater isotope curve, however, the radiogenic Sr may be derived from marine waters of Late Oligocene-Early Miocene age. Microthermometric analyses of the fluid inclusions in the dolomite crystals from the bulk rocks and from the veins suggest a trapping temperature ranging from a minimum of 70°C (dolomite rock) to a maximum of 120°C (dolomite in veins). The solution contained in the inclusions is water with NaCl and MgCl_2 , with salinities of 44‰ (dolomite bulk rock) and 17‰ (dolomite in veins). The pressure correction calculated from the fluid inclusion data is about 250 bars, which roughly correspond to the lithostatic pressure over the Mesozoic limestones in the Early Miocene. The presence of newly formed Mg-chlorite in the clay fraction in some of the dolomitized samples suggests that post-burial temperatures did not exceed 100°C to 150°C. The chert fragments included in the dolomitized rock are recrystallized along microcracks, but are only slightly depleted in the heavy oxygen

isotope. At the time of the dolomitization, chert was already lithified and, therefore, was only superficially affected by the dolomitizing fluids.

These results point to a hydrothermal origin of the dolomitization during the Late Oligocene-Early Miocene, as ascertained from the strontium isotope and fluid inclusion data. The circulation of hot marine water through the brecciated limestones in convective cells, triggered by the geothermal gradient related to the volcanic activity, is the proposed hydrodynamic model. Hydrologic considerations demonstrate that the proposed model is feasible.

Zusammenfassung

In den zentralen Südalpen (Feltre, Verona - Italien) eine etwa 750 m dicke Abfolge jurassischer und kretazischer pelagischer Kalke nach der Ablagerung zum Teil brekziert und dolomitisiert wurde, während die darüberliegenden 500 m mächtigen tertiären Sedimente keine Dolomitisierung zeigen. Im Paläogen ist im Gebiet ein mafischer, vor allem mariner Vulkanismus dokumentiert. Kleinmassstäbliche listrische Brüche in Kalken am Kontakt mit der dolomitierten Brekzie entsprechen geometrisch einem grossräumigen extensiven Regime im Paläogen. Sie beweisen die Gleichzeitigkeit der vulkanischen Aktivität und der Brekzierung. Die Verteilung und petrographischen Eigenschaften der Basalte, mit der Geometrie der Extensionsstrukturen, erlauben eine paläotektonische Rekonstruktion. Diese tektonische Situation entspricht einem back-arc basin und stellt die östliche Verlängerung des ligurischen-balearenischen Beckens dar, das Südfrankreich vom Sardinia-Corsica-Calabria-Block im späten Oligozän getrennt hat.

Der Dolomit ist fein- bis zuckerkörnig, mit mikroamygdaloidaler Porosität, die teilweise mit Ankerit und Calcit gefüllt ist. Die dolomitierten Kalke zeigen eine homogene orange-rote Kathodenlumineszenz, die auf eine einphasige Bildung eisenarmer Dolomite hinweist. Die Karbonatfraktion setzt sich aus mehr als 90% Dolomit zusammen. Der Dolomit ist beinahe stöchiometrisch ($\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}$ bis $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$).

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Dolomite sind weniger als 1‰ negativer als die entsprechender nicht dolomitisierter Kalke. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (relativ zum PDB-Standard) variieren zwischen -5‰ und -13‰, das ist 2 bis 11‰ negativer als die nicht dolomitisierter Kalke. Dies wird auf erhöhte Bildungstemperaturen zurückgeführt.

Ein Anstieg der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Signaturen im Mittel von 0.7077 in den nicht dolomitierten Kalken auf 0.7085 in den dolomitierten Kalken schliesst eine Herkunft der dolomitisierenden Fluide von den vulkanischen Gesteinen aus. Beim Vergleich der Isotopensignaturen mit der phanerozoischen Meerwasser-Isotopenkurve, könnte aber das radiogene Strontium von spät Oligozänem - früh Miozänem Meerwasser kommen.

Mikrothermometrische Analysen flüssiger Einschlüsse in Dolomitkristallen im Gestein und in Adern deutet auf eine Einschlusstemperatur von 70°C (Dolomitgestein) bzw. 120°C (Dolomit in Adern) hin. Die Lösung in den Einschlüssen ist Wasser mit NaCl und MgCl_2 , mit einer Salinität von 44‰ (Dolomitgestein) bzw. 17‰ (Adern). Die aus den Einschlüssen berechnete Druckkorrektur ist etwa 250 bar. Dies entspricht ungefähr der früh Miozänen Gesteinssäule über den mesozoischen Kalken. Neugebildeter Mg-Chlorit in dolomitierten

Kalken deutet an, dass während der Dolomitisierung Temperaturen von 100°-150°C erreicht wurden.

Aufgrund dieser Daten wird eine hydrothermale Bildung der Dolomite im späten Oligozän - frühen Miozän postuliert. Es wird ein hydrodynamisches Modell vorgeschlagen, in dem aufgeheiztes Meerwasser konvektiv durch die brekzierte mesozoische Abfolge zirkuliert. Als Motor wirkt ein vulkanischer geothermischer Gradient. Dieses Modell lässt sich mit hydrologischen Betrachtungen testen und stützen.

Riassunto

Nella parte centrale delle Alpi Meridionali (Feltre, Verona - Italia), un intervallo di circa 750 m di potenza di calcari pelagici giurassico-cretacici risulta parzialmente brecciato e dolomitizzato in fase post-deposizionale. I sedimenti terziari sovrastanti, dello spessore di circa 500 m, non sono interessati dal fenomeno. Durante il Paleogene nell'area è documentato un vulcanesimo a carattere basico, prevalentemente sottomarino. Nel calcare a contatto con la breccia dolomitizzata sono state osservate strutture estensive a piccola scala. Le loro orientazioni, misurate in campagna, confrontate con il quadro tettonico dell'area, permettono di accertare la contemporaneità dell'attività vulcanica e del fenomeno di brecciatura. La distribuzione spaziale dei basalti e le loro caratteristiche petrologiche, aggiunte all'orientazione delle strutture di estensione osservate in campagna, permettono una ricostruzione paleotettonica. Questo scenario tettonico può essere inquadrato in una estensione retro-arco, un prolungamento verso Est dell'apertura che divide nel tardo Oligocene la Francia meridionale dal blocco Sardegna-Corsica-Calabria, generando il bacino ligure-balearico.

La dolomite è a grana fine o microcristallina, con porosità microamigdaloide parzialmente riempita con ankerite e calcite. La matrice mostra una catodoluminescenza su toni rosso-arancio, omogenea, che indica una singola fase di formazione di dolomite povera in ferro. La dolomite nella frazione carbonatica supera il 90%. La dolomite è quasi stechiometrica (da $\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}$ a $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$). I valori isotopici del carbonio nella dolomite sono circa 1‰ più negativi dei valori nel calcare. I valori isotopici dell'ossigeno variano tra -5‰ e -13‰, e sono dal 2 all'11‰ più negativi del calcare non dolomitizzato. I negativi rapporti isotopici dell'ossigeno nella roccia dolomitizzata possono essere derivati da fluidi impoveriti negli isotopi pesanti (p.es. acque meteoriche) o dovuti ad alte temperature. Gli invariati rapporti isotopici del carbonio rendono la seconda interpretazione la più probabile. Poiché i valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variano da un valore medio di 0.7077 nel calcare a 0.7085 nella dolomite, si può escludere che i fluidi dolomitizzanti provengano dalle rocce vulcaniche. Confrontando i dati ottenuti con la curva isotopica dell'acqua marina durante il Fanerozoico, lo stronzio radiogenico può derivare da acque marine di età oligocenica superiore - miocenica inferiore. Le analisi microtermometriche delle inclusioni fluide nei cristalli di dolomite presenti nella matrice e nelle vene suggeriscono una temperatura di intrappolamento variabile tra un minimo di 70°C (roccia dolomitica) e un massimo di 120°C (dolomite in vene). La soluzione contenuta nelle inclusioni è acqua con NaCl e MgCl_2 , con salinità rispettivamente di 44‰ (roccia dolomitica) e 17‰ (dolomite in vene). La correzione per la pressione calcolata dai dati delle inclusioni fluide è di circa 250 bars, che corrisponde all'incirca alla pressione litostatica esercitata sui calcari mesozoici nel Miocene inferiore. La presenza di clorite di neoformazione nella frazione argillosa di alcuni dei campioni dolomitizzati, suggerisce che le temperature di

seppellimento non superarono i 100° - 150°C. I frammenti di selce contenuta nella roccia dolomitizzata sono ricristallizzati lungo microfrazture, ma sono solo leggermente impoveriti nell'isotopo pesante dell'ossigeno. Al momento della dolomitizzazione la selce era già litificata e pertanto è stata affetta dai fluidi dolomitizzanti solo superficialmente.

I risultati raccolti indicano un'origine idrotermale della dolomitizzazione durante l'Oligocene superiore - Miocene inferiore, età ricavata dai valori isotopici dello stronzio e dalle inclusioni fluide. Il modello idrodinamico proposto consiste nella circolazione di acqua marina calda attraverso i calcari brecciati in celle convettive, attivate dal gradiente geotermico collegato con l'attività vulcanica. Considerazioni idrologiche dimostrano che la circolazione attraverso i corpi di breccie è fattiva per la dolomitizzazione.