

GIANNI CORTECCI*, PAOLO ORLANDI**

ANALISI ISOTOPICA DI MINERALI SOLFATICI ASSOCIATI A ZOLFO, SOLFURI E CALCARE***

RIASSUNTO. — Sono stati misurati i contenuti isotopici di insiemi mineralogici costituiti da cristalli di gesso o celestina o di anglesite o di barite associati a zolfo, solfuri metallici e calcare, provenienti da formazioni diverse per genesi ed evoluzione, quali il marmo metamorfico di età giurese delle Alpi Apuane e la serie solfifera del Miocene Superiore.

I gessi e le celestine apuane hanno mostrato dei contenuti notevolmente uniformi sia in ^{18}O (mediamente $+27,2 \pm 1\%$ rispetto a SMOW) che in ^{34}S ($+28,2 \pm 0,6\%$ rispetto allo zolfo meteoritico). I valori di $\delta^{18}\text{O}$ sono stati spiegati sulla base di una equilibrizzazione isotopica degli ioni solfato con acqua termale ($> 40^\circ\text{C}$) prima della loro deposizione. I valori di $\delta^{34}\text{S}$ risultano arricchiti di ca. 8% rispetto al valore medio del solfato marino attuale ($+20,0\%$) che è probabilmente molto vicino od uguale al contenuto isotopico del solfato marino giurassico. L'arricchimento in ^{34}S è stato determinato dalla riduzione batterica del solfato marino stesso durante la fase di subsidenza. Una derivazione del solfato presente nel marmo, e precipitato come gesso o celestina in processi probabilmente idrotermali, da ossidazione dello zolfo e dei solfuri metallici, che si rinvenivano disseminati nel marmo stesso, è esclusa dai valori di contenuto in ^{34}S dei minerali solfatici stessi.

Le celestine associate a zolfo su calcare nella serie solfifera siciliana hanno contenuti in ^{18}O analoghi ai gessi apuani (mediamente $+28,6 \pm 2,2\%$) e contenuti in ^{34}S notevolmente più alti ($+54,5 \pm 3,0\%$). Esse derivano chiaramente dalla deposizione di ioni solfato fortemente arricchiti in isotopi pesanti da una forte attività batterico-riduttiva a carico del solfato marino miocenico, in condizioni evaporitiche molto spinte. Ciò risulta, oltre che dai valori di composizione isotopica notevolmente positivi del solfato, anche dai valori di composizione isotopica dell'ossigeno del calcare solfifero che fa da matrice alle celestine stesse, con valori di $\delta^{18}\text{O}$ (CO_3^{2-}) più positivi da $+1,0$ a $+6,9\%$ rispetto ad un carbonato di normale sedimentazione marina e dovuti a contenuti in ^{18}O dell'acqua dei bacini evaporanti più o meno alti rispetto al contenuto dell'acqua marina.

La intensa attività solfato-riducente è messa in evidenza dai bassi contenuti in ^{13}C dei calcari solfiferi, con valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi fra -31 e -45% rispetto a PDB ed analoghi a quelli misurati nei calcari associati a zolfo nei duomi salini del Texas e della Louisiana. Questi valori isotopici sono caratteristici di sostanze idrocarburiche, utilizzate dai batteri solfato-riducenti.

I campioni di zolfo siciliano analizzati sono risultati impoveriti in ^{34}S mediamente del 41% rispetto alle celestine associate, in accordo con l'impoverimento del 39% fra lo zolfo ed i solfati associati nei duomi salini americani. Questi dati isotopici indicano che il calcare solfifero

* Laboratorio di Geologia Nucleare, Università di Pisa.

** Istituto di Mineralogia e Petrografia, Università di Pisa.

*** Lavoro eseguito presso il Laboratorio di Geologia Nucleare dell'Università di Pisa, con il contributo del C.N.R., contratto n. 73.691 e contributo n. 73.6105.

si è formato contemporaneamente allo zolfo elementare da carbonio di origine organica, probabilmente idrocarburica, tramite l'intervento dei batteri solfato-riducenti.

Sono stati inoltre analizzati per i loro contenuti in ^{18}O e ^{34}S campioni di barite dragati nel Pacifico, bariti su calcare ed anglesiti associate a galena.

Per la misura dei contenuti in ^{34}S sono state messe a punto e confrontate diverse metodologie di preparazione dei campioni di SO_2 , da sottoporre all'analisi spettrometrica, a partire dai diversi minerali solfatici, solfuri metallici e zolfo.

ABSTRACT. — This paper gives the sulfur and oxygen isotopic contents of gypsum and celestines along with sulfur, metallic sulfides and limestone assemblages from metamorphic Jurassic marble (Apuan Alps, Italy) and from the Upper Miocene sulfur deposits of Sicily.

The gypsum and celestine crystals in marble geodes from the Apuan Alps show oxygen isotopic ratios between +25,8 and +27,8 ‰ relative to SMOW, with an average value of +27,2 ‰ and sulfur isotopic ratios between +27,6 and +28,6 ‰ relative to meteoritic sulfur, with an average value of +28,1 ‰.

The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of the marble samples fall in the range of marine limestones.

The homogeneity of the gypsum and celestine $\delta^{18}\text{O}$ values seems to reflect an isotope equilibration of sulfate ions with environmental water, prior to their precipitation and at a temperature above 40° C. The $\delta^{34}\text{S}$ values are higher than $\delta^{34}\text{S}$ value of modern, and probably of Jurassic, sea water sulfate (+20,0 ‰) by about 8 ‰ and reflect a bacterial reduction of the sulfate in the sediments during the subsidence phase, with enrichment in the heavy isotopes of the residual sulfate.

The celestine crystals on sulfur-bearing limestones from Sicily show $\delta^{18}\text{O}$ values between +26,6 and +31,1 ‰ and $\delta^{34}\text{S}$ values between +52,6 and +58,0 ‰. These isotopic abundances reflect a strong enrichment by bacterial reduction of the Miocene marine sulfate (probably with $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values close to modern ones of +20,0 ‰ and +9,5 ‰, respectively) in the evaporating basins.

The free sulfur is found to be depleted in ^{34}S with respect to the associated celestines by 41 ‰ on average. This compares to a 32 ‰ depletion of the sulfur isotope in the formation of sulfur from sulfate by bacterial activity in North Africa lakes.

Carbon isotope ratios for the limestone matrix of the sulfur show that the carbon is depleted by 31 to 45 ‰ in ^{13}C as compared to standard limestone.

All the isotopic results indicate that the limestone carbonate was formed simultaneously with the sulfur from carbon of organic origin (probably hydrocarbons) by means of sulfate-reducing bacteria.

Barite samples from a slab dredged from the Pacific off Southern California, barites on calcareous and galene matrix and anglesites associated with galene have also been measured for their ^{18}O and ^{34}S contents.

A comparison is given of the $\delta^{34}\text{S}$ values of SO_2 samples obtained by burning Ag_2S prepared from sulfate minerals previously reduced to BaS , with the values of BaSO_4 and its chemical reduction and conversion to CdS and Ag_2S , or with the $\delta^{34}\text{S}$ values obtained by direct chemical reduction of the minerals to Ag_2S .

Finally, a study was made of the isotopic effects caused by the recrystallization of sulfur samples and, for metallic sulfides, by their direct combustion to SO_2 in comparison to their chemical oxidation to sulfate and chemical reduction of the latter to Ag_2S .

Introduzione

L'analisi isotopica dell'ossigeno e dello zolfo dei minerali solfatici può chiarire i processi genetici e diagenetici che li hanno interessati, specialmente se l'analisi stessa comprende i minerali ad essi associati e la matrice su cui essi si sono accresciuti.

Con questo scopo, sono stati analizzati per i rapporti isotopici $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, cristalli di gesso, celestina, barite, anglesite ed i minerali ad essi associati

quali zolfo, blenda e galena, nonchè, per i contenuti in ^{18}O e ^{13}C , le matrici calcaree.

I gessi e le celestine provengono da sedimenti marini, diversi sia per genesi che per evoluzione: il marmo di età giurese delle Alpi Apuane e la serie solfifera, siciliana e marchigiana, del Miocene Superiore.

Se si escludono le bariti e le anglesiti provenienti dalla Sardegna (Monteponi) associate a galena su matrice quarzítica, gli altri minerali solfatici sono associati a sedimenti marini e quindi la interpretazione dei risultati isotopici può e deve essere fatta sulla base della composizione isotopica del solfato marino e delle sue variazioni nei tempi geologici.

Attualmente, la composizione isotopica del solfato oceanico risulta notevolmente uniforme, sia in profili orizzontali che verticali, con valori medi di $+9,5\text{‰}$ rispetto a SMOW per gli isotopi dell'ossigeno (LONGINELLI et al., 1975) e di $+20,0\text{‰}$ rispetto allo zolfo meteoritico per quelli dello zolfo (THODE et al., 1961; CORTECCI et al., 1975). Anche per quanto riguarda il Mediterraneo, il contenuto isotopico del solfato è uguale a quello medio oceanico (CORTECCI et al., 1974a e 1974b; CORTECCI et al., 1975).

La composizione isotopica del solfato oceanico è variata nei tempi geologici. La composizione isotopica dello zolfo è rimasta praticamente costante ed uguale a quella attuale (ca. $+20\text{‰}$) fino al Terziario complesso, con antecedenti notevoli variazioni (NIELSEN e RICKE, 1964; THODE e MONSTER, 1965; HOLZEN e KAPLAN, 1968). La curva di variazione isotopica, costruita analizzando evaporiti di età diversa, mostra un minimo di contenuto in ^{34}S di $+10\text{‰}$ per il solfato marino Permiano e un contenuto massimo di $+30\text{‰}$ nel Paleozoico Superiore, con valori di circa $+18\text{‰}$ nel Giurassico.

Poco è stato fatto per valutare la possibile variazione temporale del contenuto in ^{18}O del solfato marino. Comunque, sembra che fino al Terziario compreso, la composizione isotopica dell'ossigeno del solfato marino si sia mantenuta costante ed uguale a quella attuale ($+9,5\text{‰}$) (SAKAI, 1972).

Tecniche di misura

Preparazione dei campioni di CO_2 per la misura dei rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

La misura della composizione isotopica dell'ossigeno dei solfati comporta la riduzione a BaS e CO_2 con grafite spettroscopica a $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$, in una opportuna linea a vuoto, del BaSO_4 che è il prodotto finale della separazione e purificazione dei campioni di solfato, qualunque ne sia la natura (LONGINELLI e CORTECCI, 1970).

La procedura analitica per la preparazione dei campioni di BaSO_4 sfrutta la solubilità dei minerali solfatici in acqua, che è relativamente alta per i gessi, bassa per le celestine ed anglesiti e praticamente nulla per le bariti. I gessi, le celestine e le anglesiti sono state sospese in un opportuno volume di acqua bidistillata e le sospensioni agitate a lungo. Le soluzioni sature così ottenute, sono state filtrate

su Millipore 0,45 μ ed il filtrato passato su ossido idrato di zirconio che funziona da resina a scambio ionico e fissa lo ione solfato (CORTECCI e LONGINELLI, 1968). Dall'eluito con NaOH, il solfato è stato quindi precipitato come BaSO₄. I campioni di barite sono risultati molto puri e reagiti direttamente.

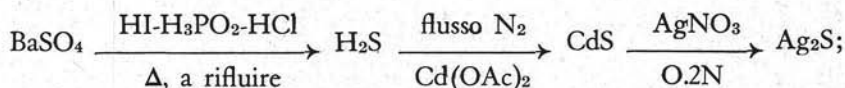
La composizione isotopica dei campioni di carbonato (marmo, calcare, calcare solfifero e minerali carbonatici) è stata misurata sui campioni di CO₂ ottenuti per trattamento del materiale carbonatico, finemente macinato, con H₃PO₄ al 100 %, in termostato a 25° C, secondo la tecnica descritta da McCrea (1950). Data la possibile presenza di MgCO₃, meno reattivo del CaCO₃, il tempo di reazione dei calcari è stato prolungato a 72 ore. Nel caso dei calcari, la decomposizione con H₃PO₄ è stata preceduta dall'arrostimento dei campioni a 450° C per 40', in flusso di elio, allo scopo di distruggere la sostanza organica presente.

Preparazione dei campioni di SO₂ per la misura dei rapporti isotopici ³⁴S/³²S

Minerali solfatici

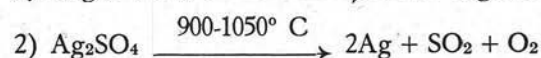
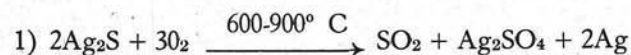
La metodologia di preparazione dei campioni di SO₂, da sottoporre alla misura spettrometrica dei rapporti ³⁴S/³²S, comporta la conversione dei minerali solfatici a Ag₂S e la combustione di quest'ultimo ad SO₂ in flusso di ossigeno. I campioni di Ag₂S possono essere preparati in tre modi:

- utilizzazione del BaS residuo della riduzione dei campioni di BaSO₄ a CO₂ con grafite e la loro conversione ad Ag₂S con una soluzione di AgNO₃ (RAFTER, 1957);
- riduzione chimica dei campioni di BaSO₄ ad H₂S con una miscela riducente di HI-H₃PO₂-HCl (2:1:3), all'ebollizione e a rifluire, in flusso di azoto (THODE et al., 1961):



- riduzione chimica dei minerali solfatici tali e quali, senza cioè loro previa trasformazione in BaSO₄, utilizzando il mezzo riducente e la tecnica di cui al punto b) (CORTECCI et al., 1975).

I solfuri di argento così ottenuti vengono bruciati ad SO₂ in flusso di ossigeno in un intervallo di temperatura da 600 a 1050° C, in navicelle di allumina poste in un tubo di quarzo. La reazione di ossidazione è a due stadi:



Per maggiori dettagli tecnici e procedurali, vedasi il lavoro di CORTECCI et al., 1975.

TABELLA 1

Contenuti isotopici dell'anidride solforosa ottenuta da alcuni minerali solfatici utilizzando metodi di preparazione diversi (vedi testo)

Campione *	$\delta^{34}\text{S}$ dei Ag_2S ottenuti da			$\Delta\delta^{34}\text{S}$	
	BaS	BaSO_4	MSO_4	$\delta^{34}\text{S}_{\text{BaSO}_4} - \delta^{34}\text{S}_{\text{BaS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{BaSO}_4} - \delta^{34}\text{S}_{\text{MSO}_4}$
Gesso (G4)	+27.6	+28.4	+28.0	0.8	0.4
Gesso (G6)	+27.7	+28.6	+29.8 $\pm$ 0.14	0.9	-1.2
Celestina (C6)	+27.4	+28.4	+31.0	1.0	-2.6
Celestina (C4)	+48.7	+52.0	+54.6 $\pm$ 0.12	3.3	-2.6
Celestina (C5)	+53.8	+58.0	+57.3	4.2	0.7
Anglesite (AN2)	+15.4	+15.8	+17.3	0.4	-1.5

* Per le sigle fra parentesi vedere Tab. 4, 5 e 6.

Dal punto di vista isotopico, i contenuti in ^{34}S dei campioni di SO_2 variano a seconda del metodo utilizzato per l'ottenimento dei Ag_2S (Tab. 1). I solfuri di argento ottenuti con i metodi a) e b) mostrano delle differenze isotopiche che

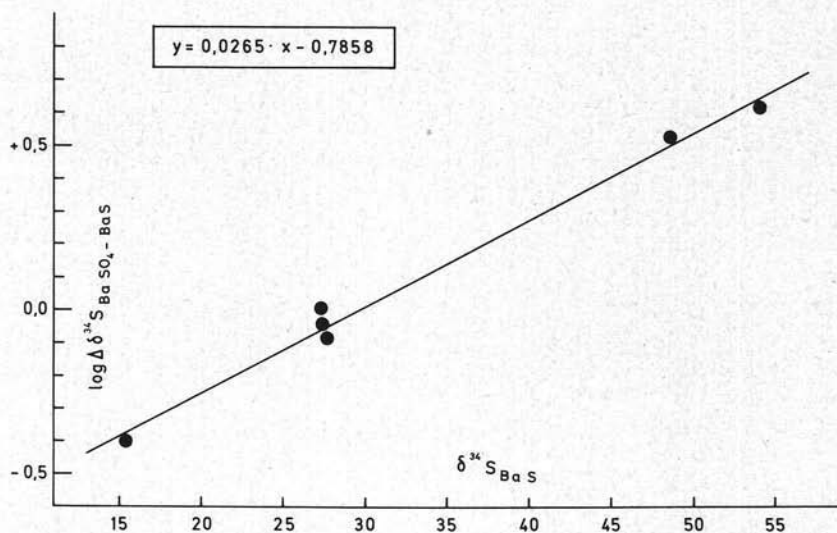


Fig. 1. — Andamento della differenza isotopica $\Delta\delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{S}_{\text{BaSO}_4 - \text{BaS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{BaS}}$ con i valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{BaS}}$ (vedi Tab. 1).

variano esponenzialmente con il contenuto isotopico dei campioni ottenuti utilizzando il metodo *a*) (Fig. 1). Le differenze isotopiche osservate sono verosimilmente imputabili ad un frazionamento all'atto della riduzione del BaSO_4 a BaS e CO_2 con grafite. Le differenze isotopiche fra i metodi *b*) e *c*) sono del tutto casuali e precludono la riduzione chimica diretta dei minerali solfatici.

I valori di contenuto in ^{34}S , ottenuti a partire da BaS , sono stati corretti per il frazionamento isotopico osservato, sulla base della relazione mostrata in Fig. 1 e rappresentata dalla seguente equazione:

$$\log \Delta \delta^{34}\text{S}_{\text{BaSO}_4\text{-BaS}} = 0,0265 \cdot \delta^{34}\text{S}_{\text{BaS}} - 0,7858$$

Campioni di zolfo

Lo zolfo è stato bruciato ad SO_2 in corrente di ossigeno, previa purificazione per ricristallizzazione da benzene. Dal confronto fra i valori isotopici dei campioni ricristallizzati e non ricristallizzati (Tab. 2) risulta la necessità di purificare tutti i campioni, indipendentemente dal loro apparente grado di purezza.

TABELLA 2

*Effetti isotopici nella purificazione dello zolfo
per ricristallizzazione da benzene*

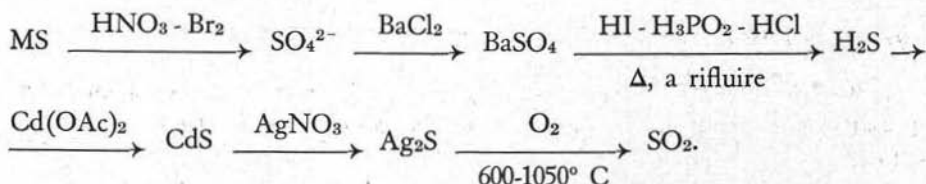
Campione*	$\delta^{34}\text{S}$	
	non ricristallizzato	ricristallizzato
<u>Sicilia</u>		
Racalmuto (C3)	+ 10.6	+ 10.4
Cattolica	+ 10.8	+ 12.5
Agrigento (G8)	+ 17.8	+ 17.7
<u>Marche</u>		
Perticara (C6)	+ 14.6	+ 14.9
Cattolica	+ 5.3	+ 8.1

* Per le sigle, vedere Tabella 5.

Solfuri metallici

I solfuri metallici possono essere convertiti ad SO_2 in due modi:

- d) combustione diretta in flusso di ossigeno;
 e) ossidazione a solfato, precipitazione dello stesso come BaSO_4 e riduzione di quest'ultimo a Ag_2S :



Nel caso di piriti, è necessario precipitare il ferro con NH_3 prima della precipitazione del SO_4^{2-} come BaSO_4 .

La combustione diretta aveva dato risultati isotopici in ottimo accordo con quelli ottenibili utilizzando il metodo c) nel caso di solfuri sintetici e quindi parti-

TABELLA 3

Composizione isotopica di solfuri metallici ossidati a SO_2 direttamente e previa loro conversione a Ag_2S

Solfuro	Provenienza	$\delta^{34}\text{S}$	
		Ossidazione diretta *	come Ag_2S (1050°C)
Pirite (Py)	Isola d'Elba	+ 8.7 (1050°C)	+ 8.5
Pirite (Py)	"	+ 8.9 (1150°C)	
Pirite (Py1)	Sze-Hung-Tze-Ping (Formosa)	- 3.3 (1050°C)	-3.4±0.03
Pirite (Py1)	"	- 2.7 (1150°C)	
Galena (Ga3)**	Monteponi (Sardegna)	+ 2.0 (1050°C)	+ 2.5
Galena (Ga3)	"	+ 2.8 (1150°C)	
Galena (Ga4)	"	+14.4 (1150°C)	+14.4
Galena (Ga1)	Alpi Apuane	+ 8.5 (1150°C)	+10.1±0.2
Pirite (PS)***		+ 3.81 (1050°C)	
Pirite (PS)		+ 3.90 (1150°C)	
Pirite (PS)		+ 3.93 (1200°C)	

* Fra parentesi è indicata la temperatura massima di reazione. Praticamente la navicella con il Ag_2S viene introdotta nel forno a 600° C, innalzando successivamente la temperatura al valore indicato.

** Per le sigle delle galene vedere Tabelle 4 e 6.

*** Questa pirite è usata come standard di intercalibrazione ($\delta^{34}\text{S} = +4.01\text{‰}$) ed è stata messa a nostra disposizione da H. P. Schwarcz, Mc Master University (Hamilton - Canada).

colarmente puri (KAJIWARA et al., 1969). Allo scopo di verificare l'applicabilità o meno della combustione diretta ad SO_2 di solfuri metallici naturali, sono stati misurati i contenuti in ^{34}S di alcune piriti e galene, utilizzando i due metodi *d*) ed *e*). I risultati isotopici ottenuti (Tab. 3) sono in ottimo accordo, ad eccezione di un campione di galena che già nella macinazione aveva mostrato un certo tenore di impurezze (polvere grigiastra).

Misura dei rapporti isotopici $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$

La composizione isotopica dei campioni di CO_2 e di SO_2 è stata misurata per mezzo di uno spettrometro di massa VG Micromass, mod. 602 C, a doppio collettore.

I risultati isotopici sono dati in termini di valori di δ , in per mille:

$$\delta = \left[\frac{R \text{ campione}}{R \text{ standard}} - 1 \right] \times 1000,$$

dove R rappresenta i rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ o $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. I valori di $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ sono riferiti allo standard SMOW (Standard Mean Ocean Water), mentre i valori di $\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$ e $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$ sono riferiti allo standard PDB, che rappresenta la composizione isotopica media dei carbonati di sedimentazione marina: l'errore quadratico medio (σ) è $\pm 0,1\%$, sia per l'ossigeno che per il carbonio.

I valori di $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}, \text{S}^{2-} \text{ e } \text{S}^0)$ sono riferiti allo zolfo meteoritico, o, più precisamente, alla composizione isotopica dello zolfo della troilite presente nella meteorite di Canyon Diablo. L'errore quadratico medio (σ) è $\pm 0,2\%$.

Risultati e discussione

Gessi e celestine su marmo delle Alpi Apuane

Frequentemente in geodi e fratture del marmo apuano si rinvencono insieme mineralogici gesso-calcite-dolomite. Alcune di queste associazioni sono già state analizzate per i contenuti in ^{18}O e ^{13}C ed i risultati isotopici sono già stati pubblicati (CORTECCI ed ORLANDI, 1975). Nella presente nota sono riportati, insieme ai contenuti in ^{18}O , i valori inediti dei contenuti in ^{34}S dei gessi e celestine, di solfuri metallici e zolfo disseminati nel marmo (Tab. 4).

Il grado metamorfico del marmo non è noto, ma probabilmente è analogo a quello che ha interessato il basamento scistoso, dove le paragenesi indicano un grado di metamorfismo corrispondente alla subfacies quarzo-albite-muscovite-clorite (BARBERI e GIGLIA, 1965) e ad una temperatura di ca. 400°C (FYFE et al., 1962).

La composizione isotopica dei gessi e della celestina, sia per l'ossigeno che per lo zolfo, è notevolmente uniforme, con arricchimenti in ^{18}O e ^{34}S rispetto al solfato marino attuale di ca. il 18‰ e l'8‰, rispettivamente. Come è già stato rilevato

precedentemente (CORTECCI e ORLANDI, 1975), la composizione isotopica dell'ossigeno del solfato riflette una equilibrizzazione isotopica con l'acqua termale, arricchita in ^{18}O per scambio con la roccia madre carbonatica, ad una temperatura superiore probabilmente ai 40°C e prima della precipitazione dei minerali.

TABELLA 4

Contenuti isotopici dei cristalli di gesso, celestina, zolfo e solfuri metallici su marmo delle Alpi Apuane

Gessi su marmo	$\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})^*$	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}$
G 1	+27.8	+27.6	-1.7	+2.1
G 2	+27.5	+28.4	-1.7	+2.1
G 3	+25.7	+27.7	-1.7	+2.1
G 4	+27.5	+28.4	-1.5	+2.1
G 5	+27.2	+28.1	-1.5	+1.9
G 6	+27.4	+28.6	-1.0	+2.0
G 7	+26.9	+28.1	-1.5	+2.2
<u>Altri minerali su marmo</u>				
Celestina (C1)	+27.4	+28.7	-1.5	+2.1
Zolfo		+13.1		
Galena (Gal)		+10.1 $\pm$ 0.2		
Blenda		+ 6.3 **		

* I valori di $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ e $\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$ e $\delta^{13}\text{C}$ sono già stati pubblicati (CORTECCI e ORLANDI, 1975).

** Il ZnS è stato bruciato direttamente.

L'arricchimento in ^{34}S dei minerali solfatici rispetto al valor medio marino può essere dovuto a due cause:

- 1) una diversa composizione isotopica del solfato marino al tempo della sedimentazione carbonatica;
- 2) riduzione batterica del solfato marino (con composizione isotopica uguale o vicina a quella attuale) durante e dopo la fase di subsidenza, con conseguente arricchimento del solfato residuo in ^{34}S ed ^{18}O (LLOYD, 1967 e 1968; MIZUTANI e RAFTER, 1969).

Per quanto detto nell'introduzione riguardo alla variazione temporale del contenuto isotopico del solfato marino, l'arricchimento in ^{34}S è verosimilmente da ascrivere ad una certa attività batterica riducente a carico del solfato sedimentario. La uniformità dei rapporti $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ è probabilmente legata ad una omogeneizzazione chimica ed isotopica del solfato nel marmo durante la fase di ricristallizzazione metamorfica.

Lo zolfo analizzato deriva probabilmente dalla ossidazione dell' H_2S prodotto per riduzione batterica del solfato. È generalmente accettato che i solfuri presenti in sedimenti depositatisi in ambienti euxinici derivino dalla riduzione del solfato ad opera di batteri del genere *Desulfovibrio*. Conseguentemente, utilizzando culture di *Desulfovibrio desulfuricans*, HARRISON e THODE (1958) hanno ottenuto frazionamenti isotopici solfato-solfuro compresi fra 0 e 25‰, a seconda della velocità di riduzione, la quale è a sua volta funzione delle condizioni di accrescimento della flora batterica (temperatura, nutrienti, concentrazione dei prodotti metabolici, etc.). Nel nostro caso, assumendo un frazionamento nullo o trascurabile nell'ossidazione dell' H_2S a zolfo elementare (NAKAI and JENSEN, 1964; LEWIS and KROUSE, 1969), il frazionamento solfato-zolfo (o solfuro) è di ca. 15‰ e rientra nell'intervallo dei valori osservati sperimentalmente.

I solfuri metallici (una galena e una blenda) analizzati sono risultati arricchiti in ^{34}S rispetto allo zolfo meteoritico dal 6 al 10‰. Essi non sono geneticamente correlabili con lo zolfo, nè tanto meno con i gessi e la celestina, nel senso che quest'ultimi non possono essere derivati dalla ossidazione di zolfo e/o solfuri disseminati nel marmo, dato che nella ossidazione sia inorganica che batterica la fase ossidata si arricchisce leggermente in ^{32}S rispetto alla fase ridotta (NAKAI e JENSEN, 1964; LEWIS e KROUSE, 1969).

Solfati associati a zolfo su calcare della serie solfifera

L'analisi isotopica ha riguardato essenzialmente cristalli di celestina associati a zolfo su calcare (Tab. 5). I contenuti in ^{34}S delle celestine siciliane sono nettamente più alti di quelli dei minerali solfatici apuani. L'arricchimento in ^{18}O e ^{34}S , rispetto al solfato medio marino va dal 17 al 22‰ per l'ossigeno e dal 32 al 38‰ per lo zolfo.

Gli altri arricchimenti isotopici dello ione solfato nelle celestine sono spiegabili solo ammettendo una intensa attività batterica solfato riducente in bacini evaporanti praticamente chiusi. Infatti solo in un ambiente riducente chiuso o quasi, che comporti un apporto limitato di solfato, l'arricchimento isotopico del solfato residuo può aumentare col procedere della riduzione (NAKAI e JENSEN, 1964), spiegando così gli alti arricchimenti osservati.

Una intensa attività batterica solfato riducente è suggerita anche dal forte arricchimento in ^{12}C del calcare solfifero, il cui carbonio deriva probabilmente dal materiale organico (probabilmente idrocarburi) utilizzato nella riduzione batterica del solfato (Tab. 5 e Fig. 2).

Il quadro isotopico è perfettamente analogo a quello osservato nei duomi salini del Texas e della Louisiana (THODE et al., 1954). Lo zolfo presente in questi giacimenti è risultato impoverito in ^{34}S del 39‰ rispetto ai solfati associati, in accordo con l'impoverimento isotopico medio del 41‰ osservato per lo zolfo associato alle celestine siciliane. Così, esiste un buon accordo fra i contenuti in ^{13}C dei calcari solfiferi dei giacimenti americani e quelli dei calcari solfiferi analizzati in questo lavoro e precedentemente da DESSAU et al. (1959) (Fig. 2).

Questi risultati indicano che il calcare solfifero si è formato contemporaneamente allo zolfo elementare, incorporando il carbonio della sostanza organica (idrocarburi) utilizzata dai batteri nella riduzione del solfato.

L'origine biogenica dello zolfo associato alle celestine siciliane è ulteriormente provata dal buon accordo fra l'arricchimento in ^{34}S delle celestine stesse rispetto allo zolfo associato (mediamente del 41 ‰) e l'arricchimento in ^{34}S del 32 ‰ osservato

TABELLA 5
Composizione isotopica dei solfati della serie solfifera

Campioni	$\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{S})$	$\Delta\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}$
<u>Sicilia</u>						
<u>Celestine associate a S su calcare</u>						
Racalmuto (C2)	+28.5	+54.9	+14.4	40.5	+1.0	-38.4
Racalmuto (C3)	+26.6	+52.6	+10.6	42.0	+2.1	-43.6
Lercara (C4)	+28.4	+52.6	+16.7	35.9	+2.0	-45.2
Cattolica (C5)	+31.1	+58.0	+13.6	44.4	+6.9	-43.7
<u>Gesso associato a S</u>						
Agrigento (G8)	+ 7.1	+16.1	+17.7			
<u>Marche</u>						
<u>Celestina (C6) con aragonite (A1) e S su calcare (Peticara).</u>						
C6	+17.0	+28.3	+14.9	13.4	+1.5	-31.2
A1					-1.7	-26.6
<u>Zolfo (S1) associato a calcite (Ca1) su calcare (Ca2) (Cattolica).</u>						
S1			+17.6			
Ca1					+1.4	-45.3
Ca2					+2.2	-36.6

per il solfato di alcuni laghi africani dove vi è produzione di zolfo per riduzione certamente batterica del solfato stesso (THODE et al., 1954).

La composizione isotopica dei campioni di zolfo siciliano varia da +8 a +18 ‰ (Tabelle 2 e 5) e sposta il limite superiore di variabilità rispetto all'intervallo di valori da +2 a +12 ‰ trovato da DESSAU et al. (1962).

La celestina proveniente dalla serie solfifera marchigiana ha un contenuto isotopico nettamente più basso di quelle siciliane, anche se il rapporto $\delta^{34}\text{S}/^{18}\text{O}$ è praticamente lo stesso. I valori isotopici sono comunque nettamente superiori ai valori medi del solfato marino, a sostegno di una avvenuta redistribuzione isotopica legata ad attività batterica solfato-riducente. I valori di composizione isotopica dello zolfo,

dei calcari solfiferi e delle calciti secondarie associate indicano condizioni evaporitiche analoghe a quelle dei depositi siciliani.

I calcari solfiferi qui analizzati e quelli precedentemente analizzati da DESSAU et al. (1959) mostrano un intervallo di valori di $\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$ da -1 a $+8\text{‰}$ rispetto a PDB. Questi contenuti isotopici sono mediamente e notevolmente più positivi di quelli dei calcari di normale sedimentazione marina e tracciano condizioni evapo-

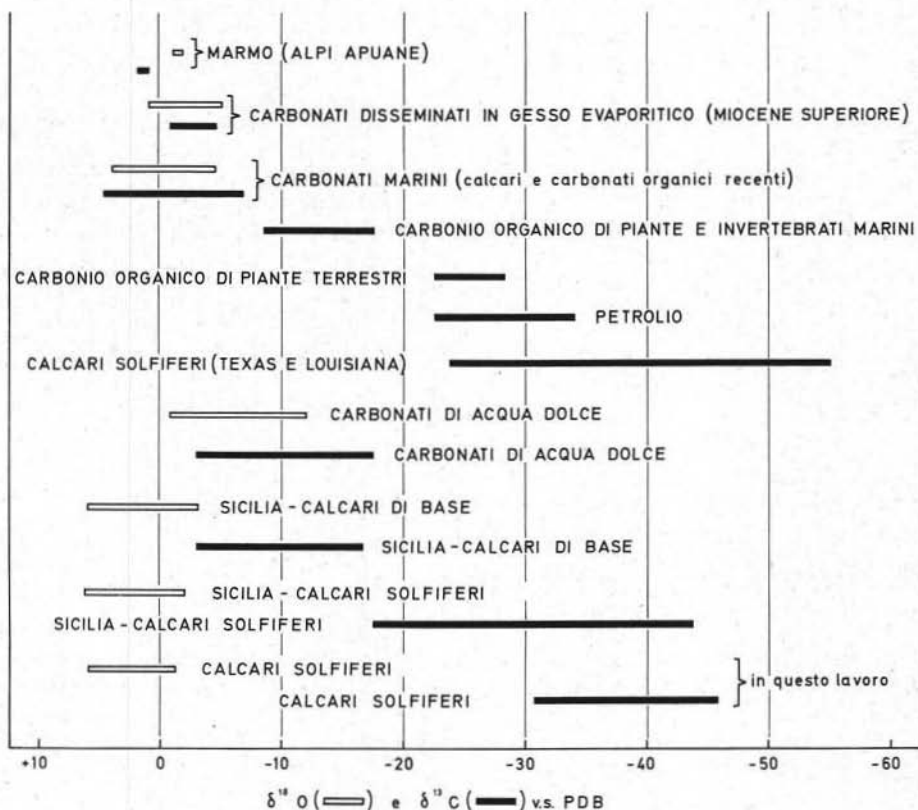


Fig. 2. — Confronto fra il contenuto isotopico dei calcari solfiferi e del marmo apuano e i contenuti isotopici di altri carbonati naturali (da DESSAU G., 1959; HODGSON W. A., 1966; MONSTER J., 1972; CORTECCI G., 1973).

ritiche anche notevolmente intense. La composizione isotopica dell'ossigeno di un carbonato dipende, per una certa temperatura, dalla composizione isotopica dell'acqua da cui il carbonato precipita (EPSTEIN et al., 1953), con valori di $\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$ tanto maggiori quanto più alto è il valore di $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$. In condizioni evaporitiche, l'acqua di un bacino evaporante sarà arricchita in isotopi pesanti rispetto all'acqua marina normale ed il carbonato che da essa precipita, in condizioni di equilibrio isotopico, sarà arricchito in ^{18}O rispetto ad un carbonato di normale deposizione marina. Gli arricchimenti isotopici dipendono dal regime idrologico del bacino

evaporante e varieranno, anche notevolmente, durante l'evoluzione del bacino stesso.

Non esiste nessuna correlazione fra la composizione isotopica delle celestine siciliane e quella dello zolfo associato, nè esiste una correlazione fra i valori di $\delta^{34}\text{S}$ (zolfo) ed i valori di $\delta^{13}\text{C}$ (calcarei solfiferi). Ciò è dovuto essenzialmente a tre fattori: 1) disomogeneità isotopica dei solfati della serie solfifera; 2) precipitazione delle celestine da soluzioni idrotermali, il cui solfato disciolto non è genetica-

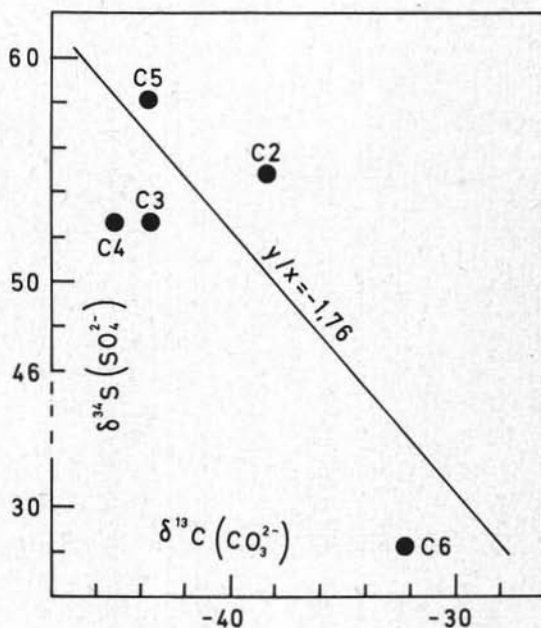


Fig. 3. — Correlazione fra i valori di $\delta^{34}\text{S}$ delle celestine ed i valori di $\delta^{13}\text{C}$ delle matrici calcareo-solfifere.

mente legato allo zolfo con cui le celestine stesse risultano associate; 3) facilità di migrazione e ricristallizzazione dello zolfo.

Esiste una correlazione semiquantitativa fra i valori di $\delta^{13}\text{C}$ (calcare solfifero) e $\delta^{34}\text{S}$ (celestine) (Fig. 3), che mostra come ai calcari solfiferi maggiormente impoveriti in ^{13}C corrispondano solfati maggiormente arricchiti in ^{34}S . La possibile correlazione $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) - \delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ delle celestine sarà discussa più avanti sulla base degli effetti isotopici ottenuti in esperimenti di riduzione batterica del solfato ed insieme ai dati isotopici di tutti i minerali solfatici studiati.

Altri minerali solfatici

Oltre a minerali solfatici apuani e della serie solfifera, sono state analizzate per i loro contenuti isotopici quattro bariti associate a sedimenti marini, una barite e due anglesiti su galena ed una celestina su arenaria (Tab. 6 e Fig. 4).

Con la eccezione delle due anglesiti, tutti gli altri minerali hanno mostrato contenuti in ^{34}S ed ^{18}O superiori a quelli medi del solfato marino, suggerendo anche in questo caso l'intervento di batteri solfato-riducenti. Esperimenti sugli effetti isotopici della riduzione batterica del solfato (LLOYD, 1968; MIZUTANI e RAFTER, 1969) hanno mostrato che, per una data frazione di solfato ridotto, l'arricchimento in ^{34}S del solfato residuo è quattro volte maggiore dell'arricchimento in ^{18}O . Se la riduzione batterica si esplica a carico del solfato marino, l'arricchimento relativo nei due isotopi ^{34}S ed ^{18}O del solfato residuo è dato, istante per istante, dalla relazione $\delta^{34}\text{S} = 4\delta^{18}\text{O}-18$ (linea tratteggiata in Fig. 4; vedi Appendice).

TABELLA 6

Contenuti isotopici di minerali solfatici di varia provenienza

Campioni	$\delta^{18}\text{O} (\text{SO}_4^{2-})$	$\delta^{34}\text{S} (\text{SO}_4^{2-})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{PbS})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta^{13}\text{C}$
Celestine (C7) su arenaria - Siena	+18.9	+24.4			
Anglesite verde (AN1) su galena (Ga4)-Monteponi	+10.3	+10.6	+5.7		
Anglesite (AN2) su galena (Ga4)-Monteponi	+14.2	+15.8	+14.4		
Barite (B1) con galena (Ga3) - Monteponi	+ 8.2	+20.0	+ 2.5		
Barite (B2) con calcare - Calafuria, Livorno	+15.8	+24.2			
Barite (B3) su calcare - Orciatino, Pisa	+16.0	+20.7		-4.9	-0.4
Barite dragata nel Pacifico (B4 e B5)*	+16.3 +22.8	+41.5 +58.8			

* Trattasi di due campioni prelevati da un grosso pezzo di barite, già oggetto di un precedente studio isotopico (CORTECCI e LONGINELLI, 1971).

Analizzando la Figura 4, solo la composizione isotopica di alcune bariti è in accordo con una derivazione da solfato marino elaborato battericamente secondo la relazione sopra indicata. Escludendo per le celestine della serie solfifera una derivazione diversa da quella marina, i loro contenuti isotopici cadono su una retta con diversa pendenza, dovuta ad un diverso valore del rapporto fra i fattori di frazionamento per gli isotopi dello zolfo e dell'ossigeno nel processo riduttivo.

Già si è detto dello sproporzionato arricchimento in ^{18}O dei gessi e della celestina apuani rispetto ai loro contenuti in ^{34}S , dovuto probabilmente a scambi isotopici del solfato con l'acqua termale prima della deposizione dei minerali. Così gli anomali arricchimenti in ^{18}O dei campioni C7 e B3 rispetto al contenuto in ^{34}S sono probabilmente dovuti a scambi isotopici del solfato con acqua diagenetica.

Resta da dire qualcosa sulle anglesiti associate a galena, provenienti da Montepioni (Sardegna). Almeno per quanto è stato sperimentalmente verificato sulla ridistribuzione degli isotopi dello zolfo nella ossidazione di solfuri metallici a solfato, la specie ossidata si arricchisce leggermente in ^{32}S rispetto alla specie chimica ridotta (NAKAI e JENSEN, 1964; LEWIS e KROUSE, 1969). Nel caso delle due anglesiti esaminate si ha esattamente l'opposto.

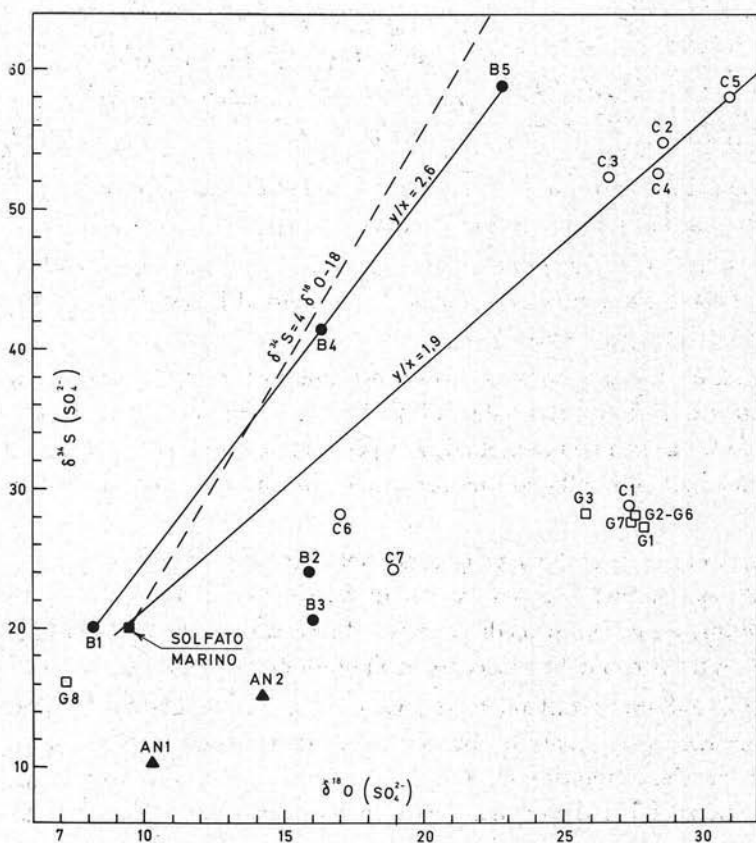


Fig. 4. — Composizione isotopica di tutti i solfati analizzati in questo lavoro. La linea tratteggiata rappresenta gli effetti isotopici da attività batterica riducente a carico del solfato marino (vedi Appendice). Per le sigle vedere le Tabelle.

Conclusioni

L'analisi isotopica di minerali solfatici (gessi e celestine) presenti in formazioni sedimentarie marine, diverse per condizioni di sedimentazione e per evoluzione diagenetica, quali il marmo metamorfico delle Alpi Apuane e la serie solfifera siciliana, ha rilevato notevoli differenze del contenuto isotopico in ^{34}S e differenze minori o nulle del contenuto in ^{18}O . I contenuti isotopici sono nettamente più alti di quelli del solfato marino attuale, con arricchimenti in ^{34}S fino al 38‰ ed in ^{18}O fino al 22‰.

I contenuti in ^{18}O ed in ^{34}S dei solfati apuani sono molto uniformi ($+27,2 \pm 1$ ‰ rispetto a SMOW e $+28,2 \pm 0,6$ ‰ rispetto allo zolfo meteoritico), con arricchimenti rispetto al solfato marino attuale di 17-18‰ per l'ossigeno e di 8-9‰ per lo zolfo. Gli arricchimenti isotopici sono stati imputati, per quanto riguarda gli isotopi dello zolfo, ad una attività batterica solfato riducente durante la fase di subsidenza, mentre l'alto contenuto in ^{18}O è probabilmente dovuto ad una equilibrizzazione isotopica con acqua termale prima della precipitazione dei minerali.

L'analisi isotopica dello zolfo e dei solfuri metallici (galena e blenda) disseminati nel marmo ha escluso una derivazione del solfato dei gessi e della celestina da ossidazione di composti solfurei.

Le celestine siciliane sono notevolmente più ricche in ^{34}S dei solfati apuani, mediamente del 25-26‰, con valori di $\delta^{34}\text{S} = +54,5 \pm 3$ ‰ e valori di $\delta^{18}\text{O} = 28,6 \pm 2,2$ ‰. Il forte arricchimento isotopico rispetto al solfato marino è legato ad una forte attività batterica solfato-riducente nei sedimenti e nell'acqua dei bacini evaporitici.

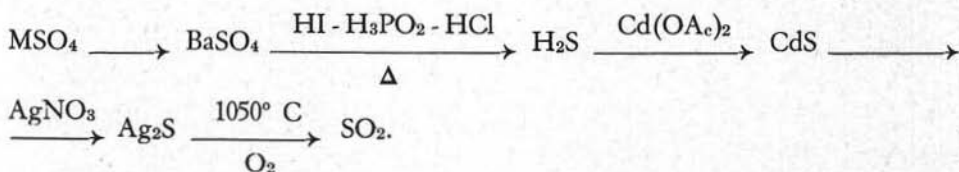
I campioni di zolfo analizzati sono notevolmente impoveriti in ^{34}S rispetto ai minerali solfatici associati, con valori di $\delta^{34}\text{S}$ compresi fra +8 e +18‰ e con un impoverimento isotopico medio rispetto alle celestine del 41‰, analogo a quello del 39‰ trovato per lo zolfo associato a solfato di calcio nei duomi salini americani.

I calcari solfiferi, a differenza dei valori isotopici di normale sedimentazione marina misurati per il marmo apuano, sono risultati notevolmente impoveriti in ^{13}C , con valori che vanno da -27 a -45‰ rispetto al carbonato standard, indicando una derivazione del carbonio dal materiale organico (probabilmente idrocarburi) utilizzato dai batteri nella riduzione dei solfati, a sostegno di una origine biogenica dello zolfo.

I valori di composizione isotopica dell'ossigeno del calcare solfifero sono più positivi, anche notevolmente, di quelli del marmo apuano ed indicano condizioni evaporitiche molto spinte.

La misura dei rapporti ^{34}S ha comportato la messa a punto ed il confronto di metodologie preparative dei campioni di SO_2 da sottoporre alla misura spettrometrica a partire da solfato, zolfo e solfuri. Per i solfati, il procedimento analitico

che dà i migliori risultati isotopici è il seguente:



Per i solfuri metallici naturali, sufficientemente puri, i risultati isotopici ottenuti bruciandoli direttamente ad SO_2 in atmosfera di O_2 sono uguali a quelli ottenuti bruciando i Ag_2S derivati chimicamente dai solfuri stessi.

Per lo zolfo è preferibile bruciare ad SO_2 campioni purificati per ricristallizzazione da benzolo.

Appendice

Attività batterica solfato riducente ed effetti isotopici

La riduzione del solfato ad opera di batteri del genere *Desulfovibrio* ed in particolare della specie *desulfuricans* arricchisce il solfato residuo sia in ^{34}S che in ^{18}O (HARRISON e THODE, 1958; LLOYD, 1968 e MIZUTANI e RAFTER, 1969) secondo la relazione:

$$1) \delta = \delta_0 - 1000 (\alpha - 1) \ln f, \text{ dove:}$$

δ = composizione isotopica del solfato residuo dopo un tempo t ;

δ_0 = composizione isotopica del solfato di partenza;

$1000 (\alpha - 1)$ = fattore di frazionamento isotopico;

f = frazione residua di solfato.

Sperimentalmente, utilizzando delle culture di *Desulfovibrio desulfuricans*, è stato provato che il rapporto fra gli arricchimenti isotopici dello zolfo e dell'ossigeno è uguale a quattro (LLOYD, 1968; MIZUTANI e RAFTER, 1969), e cioè:

$$2) \frac{1000 (\alpha_o - 1)}{1000 (\alpha_s - 1)} = \frac{\alpha_o - 1}{\alpha_s - 1} = 4.$$

I fattori di frazionamento α_s per gli isotopi dello zolfo e α_o per quelli dell'ossigeno possono essere espressi in funzione di unità δ , in per mille, definita come:

$$\delta = \left[\frac{R \text{ campione}}{R \text{ standard}} - 1 \right] \times 1000, \text{ dove:}$$

$R = {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$ o ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$, ottenendo:

$$3) \alpha_s = \frac{10^3 + \delta^{34}\text{So}}{10^3 + \delta^{34}\text{S}} \text{ e } \alpha_o = \frac{10^3 + \delta^{18}\text{Oo}}{10^3 + \delta^{18}\text{O}},$$

dove $\delta^{34}\text{So}$ e $\delta^{18}\text{Oo}$ rappresentano la composizione isotopica del solfato sottoposto a processo bioriduttivo.

Dalle 2) e 3) si ricava quindi che:

$$4) \frac{\alpha_o - 1}{\alpha_s - 1} = \frac{\delta^{18}\text{O} - \delta^{18}\text{Oo}}{\delta^{34}\text{S} - \delta^{34}\text{So}} \cdot \frac{10^3 + \delta^{34}\text{So}}{10^3 + \delta^{18}\text{Oo}} = 4.$$

Se la attività batterica si esplica a carico del solfato marino, $\delta^{18}\text{Oo} = +9,5\%$ e $\delta^{34}\text{S} = +20,0\%$. Dalla 4), essendo $10^3 + \delta^{18}\text{Oo}/10^3 + \delta^{34}\text{So} \approx 1$, si ottiene:

$$5) \delta^{34}\text{S} = 4\delta^{18}\text{O} - 18.$$

La relazione 5) mostra gli effetti isotopici sul solfato marino residuo in un processo bioriducete realizzato in laboratorio utilizzando Desulfovibrio desulfuricans. In natura, oltre alle diverse condizioni chimico-fisiche del mezzo, alla riduzione del solfato concorre molto probabilmente una flora batterica composta di vari generi e specie che può determinare effetti isotopici diversi e quindi diverse pendenze nell'equazione 5).

BIBLIOGRAFIA

- BARBERI F. e GIGLIA G. (1965) - *La serie scistosa basale dell'Autoctono delle Alpi Apuane*. Boll. Soc. Geol. Ital., 84, 41-92.
- CORTECCI G. e LONGINELLI A. (1968) - *Oxygen-isotope measurements of sulfate ions from diluted solution*. Earth Planet. Sci. Letters, 4, 325-327.
- CORTECCI G. e LONGINELLI A. (1971) - *Oxygen-isotope variation in a barite slab from the sea bottom off Southern California*, Chem. Geol., 9, 113-117.
- CORTECCI G. (1973) - *Analisi isotopica di una formazione evaporitica del Miocene Superiore*. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., XXIX, 3-18.
- CORTECCI G., MOLCARD R. e NOTO P. (1974 a) - *Isotopic analysis of the deep structure in the Tyrrhenian sea*. Nature, 250, 134-136.
- CORTECCI G., NOTO P. e MOLCARD R. (1974 b) - *Tritium and sulfate-oxygen isotopes in the Mediterranean sea: some profiles in the low Tyrrhenian basin*. Boll. Geof. Teor. Appl., XVI, 292-298.
- CORTECCI G. e ORLANDI P. (1975) - *Oxygen and carbon isotopic composition of gypsum-calcite-dolomite crystals and metamorphic marble assemblages*. Chem. Geol., 15, 309-314.
- CORTECCI G., GINESI C. e LONGINELLI A. (1975) - *Composizione isotopica dello zolfo nei solfati - Tecniche di misura*. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol. (presentato alla Riunione della SIMP di Modena).

- DESSAU G., GONFIANTINI R. e TONGIORGI E. (1959) - *L'origine dei giacimenti solfiferi italiani alla luce delle indagini isotopiche sui carbonati della serie gessoso-solfifera della Sicilia*. Boll. Serv. Geol. Ital., 81, 313-348.
- DESSAU G., JENSEN M. L. e NAKAI N. (1962) - *Geology and isotopic studies of Sicilian sulfur deposits*. Econ. Geol., 57, 410-438.
- EPSTEIN S., BUCHSBAUM R., LOWENSTAM H. A. e UREY H. G. (1953) - *Revised carbonate-water isotopic temperature scale*. Bull. Geol. Soc. Am., 64, 1315-1326.
- FYFE W. S., TURNER F. J. e VERHOOGEN J. (1962) - *Metamorphic reactions and metamorphic facies*. Geol. Soc. Am., mem. 73.
- HARRISON A. G. e THODE H. G. (1958) - *Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies*. Trans. Faraday Soc., 54, 84-92.
- HODGSON W. A. (1966) - *Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic carbonates from marine sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta, 30, 1223-1233.
- HOLZER W. T. e KAPLAN I. R. (1966) - *Isotope geochemistry of sedimentary sulfates*. Chem. Geol., 1, 93-135.
- KAJIWARA Y., KROUSE H. R. e SASAKI A. (1969) - *Experimental study of sulfur isotope fractionation between coexistent sulfide minerals*. Earth Planet. Sci. Letters, 7, 271-277.
- LEWIS J. S. e KROUSE H. R. (1969) - *Isotopic composition of sulfur and sulfate produced by oxidation of FeS*. Earth Planet. Sci. Letters, 5, 425-428.
- LLOYD R. M. (1967) - *Oxygen-18 composition of oceanic sulfate*. Science, 156, 1228-1231.
- LLOYD R. M. (1968) - *Oxygen isotope behaviour in the sulfate-water system*. J. Geophys. Res., 73, 6099-6110.
- LONGINELLI A. e CORTECCI G. (1970) - *Composizione isotopica dell'ossigeno nei solfati*. Tecniche di misura. Rend. Soc. Ital. Miner. Petrol., XXVI, 733-743.
- LONGINELLI A., CORTECCI G., BARTELLONI M., BENVENUTI E., LEONE G. e RICCHIUTO T. (1975) - *Il ciclo isotopico dei solfati e fosfati disciolti nelle acque oceaniche. Primi risultati delle campagne GEOSECS*. Boll. Geol. Teor. Appl. (in stampa).
- MCCREA J. M. (1950) - *On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale*. J. Chem. Phys., 18, 849-857.
- MIZUTANI Y. e RAFTER T. A. (1969) - *Oxygen isotopic composition of sulphates - Part 4: Bacterial fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphate and in the oxidation of sulphur*. New Zealand J. Sci., 12, 60-68.
- MONSTER J. (1972) - *Homogeneity of sulfur and carbon isotope ratio S^{34}/S^{32} in petroleum*. Am. Ass. Pet. Geol. Bull., 56, 941-949.
- NAKAI N. e JENSEN M. L. (1964) - *The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur*. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1893-1912.
- NIELSEN H. e RICKE W. (1964) - *Schwefel-Isotopenverhältnisse von Evaporiten aus Deutschland; ein Beitrag zur Kenntnis von S in Meerwasser-Sulfat*. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 577-591.
- RAFTER T. A. (1957) - *Sulphur isotopic variations in nature - Part 1: The preparation of sulphur dioxide for mass spectrometer examination*. New Zealand J. Sci. Tech., 38, 849-857.
- SAKAI H. (1972) - *Oxygen isotopic ratios of some evaporites from Precambrian to Recent ages*. Earth Planet. Sci. Letters, 15, 201-205.
- SOLOMON M., RAFTER T. A. e DUNHAM K. G. (1971) - *Sulphur and oxygen isotope studies in the northern Pennines in relation to ore genesis*. Appl. Earth Sci., 80, 259-275.
- THODE H. G., WANLESS R. K. e WALLOUCH R. (1954) - *The origin of native sulphur from isotope fractionation studies*. Geochim. Cosmochim. Acta, 5, 286-298.
- THODE H. G., MONSTER J. e DUNFORD H. B. (1961) - *Sulfur isotope geochemistry*. Geochim. Acta, 25, 159-174.
- THODE H. G. e MONSTER J. (1965) - *Sulfur isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas*. Am. Assoc. Pet. Geol., Mem., 4, 367-377.