

GIANNI CORTECCI, CESARE GINESI, ANTONIO LONGINELLI *

COMPOSIZIONE ISOTOPICA DELLO ZOLFO TECNICHE DI PREPARAZIONE E MISURA E PRIMI RISULTATI **

RIASSUNTO. — Vengono descritte le tecniche di preparazione e misura adottate per la determinazione della composizione isotopica dello zolfo e viene riportato un primo gruppo di risultati. Con la tecnica adottata si è giunti ad una riproducibilità isotopica migliore o uguale a quella ottenuta nei più avanzati laboratori stranieri. Tale tecnica è basata, nel caso dei solfati, sulla loro riduzione, ottenibile con metodi diversi, e sulla successiva precipitazione di Ag_2S la cui combustione, in atmosfera di ossigeno ultra-puro a 1050°C , determina la formazione di SO_2 che viene poi misurata allo spettrometro di massa per la determinazione dei rapporti $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Tale combustione viene usata anche nel caso del trattamento di campioni di zolfo. Le misure allo spettrometro di massa richiedono particolari precauzioni, non necessarie nella misura dei rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ o $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, per evitare effetti di memoria ed inquinamenti difficilmente eliminabili nello strumento di misura.

ABSTRACT. — A description is given of the methods used for the preparation of sulfate and sulfur samples for the measurement of $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios. Following techniques already established, BaSO_4 is reduced by graphite at about 1100°C and the BaS , which is the residue of the reduction procedure, is converted to Ag_2S . The silver sulphide, on combustion at 1050°C in a stream of oxygen, yields SO_2 which, after purification, is measured in a Micromass 602C Mass Spectrometer against SO_2 obtained by combustion of sulfur of known isotopic composition. BaSO_4 has been reduced also by reaction with a mixture of HI , HCl and H_3PO_4 , hydrogen sulfite is precipitated first as CdS and afterwards as Ag_2S from which SO_2 is again obtained on combustion in oxygen. It has been shown that the reduction by graphite causes a sulfur fractionation factor which is roughly proportional to the sulfur isotopic composition. In the case of sea water sulfate-sulfur this fractionation effect is constant and equal to -0.5 per mille. A first group of results obtained from sea water sulfate samples (GEOSECS program: Atlantic and Pacific oceans) is reported. The standard reproducibility of the measurements is ± 0.1 per mille in the case of sulfur samples and between ± 0.1 and ± 0.2 per mille in the case of sulphate-sulfur samples.

Introduzione

La misura della composizione isotopica dello zolfo ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) fu una delle prime realizzate per ricerche di geochimica degli isotopi. In verità, le tecniche usate non hanno mai dato risultati così soddisfacenti dal punto di vista della riproducibilità

* Laboratorio di Geologia Nucleare - Università di Pisa.

** Lavoro eseguito con il contributo del CNR - Contratti CNR - Università di Pisa n. 721.142 e n. 73.691.

delle misure, come nel caso dello studio dei rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ oppure $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. La riproducibilità isotopica delle misure di zolfo, salvo rarissime eccezioni, non è mai stata migliore di $\pm 0,2$ per mille (1σ) anzi, molto spesso, è risultata nettamente peggiore. In Italia, per quanto a nostra conoscenza, misure di composizione isotopica dello zolfo sono state eseguite circa quindici anni or sono da CAGLIOTI et al. (1960) ma con una riproducibilità di circa $\pm 1,0$ per mille.

I numerosi studi eseguiti nel nostro laboratorio per la determinazione della composizione isotopica dell'ossigeno nei solfati (CORTECCI e LONGINELLI, 1968; LONGINELLI, 1968; LONGINELLI e CORTECCI, 1970 *a*; LONGINELLI e CORTECCI, 1970 *b*; CORTECCI e LONGINELLI, 1970 *a*; CORTECCI e LONGINELLI, 1970 *b*; CORTECCI e LONGINELLI, 1972; LONGINELLI e CORTECCI, 1972; CORTECCI e LONGINELLI, 1973; CORTECCI, 1973, ecc. ed in particolare i più recenti lavori eseguiti nell'ambito del programma GEOSECS per lo studio del ciclo isotopico dei solfati nell'acqua oceanica (CORTECCI et al., 1974 *a*; 1974 *b*; LONGINELLI et al., 1975) ci imponevano di realizzare anche la tecnica di misura per la determinazione della composizione isotopica dello zolfo in quanto, almeno nel caso dei solfati, le informazioni fornite dallo studio di due diversi parametri relativi allo stesso composto ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ed $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) risultano assai più utili di quelle fornite dalla misura della sola composizione isotopica dell'ossigeno. Bisogna inoltre considerare che la preparazione chimica del campione di solfato (separazione con resine scambia ioni e precipitazione come BaSO_4) e la sua riduzione con grafite ad alta temperatura per la misura dei rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ comportano un dispendio di tempo ed una spesa piuttosto rilevante che è opportuno mettere a frutto usando lo stesso campione (BaSO_4) o il residuo della sua riduzione (BaS) per la determinazione della composizione isotopica dello zolfo, relativamente rapida e non troppo costosa. Inoltre, nel caso specifico delle misure isotopiche sul solfato marino, era necessario conoscere anche i valori dei rapporti $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ in quando la composizione isotopica dell'ossigeno non era sufficiente a chiarire i processi che determinano valori uniformi alle basse e medie latitudini e valori diversi alle alte latitudini.

Tecnica di preparazione e misura

Sulla base delle esperienze già effettuate da altri ricercatori, avevamo a disposizione diverse tecniche tra le quali compiere la nostra scelta, anche se nessuna di esse dava un completo affidamento dal punto di vista della riproducibilità. Di conseguenza abbiamo deciso di realizzare, pur apportando alcune modifiche nei dettagli, la tecnica di preparazione sperimentata da THODE et al. (1949) e successivamente ripresa da Rafter (1957), proprio per il fatto che metodi diversi non avevano introdotto drastici cambiamenti nel senso di una riproducibilità nettamente migliore. Solo recentemente BAILEY e SMITH (1972) hanno sperimentato un nuovo metodo, basato sulla decomposizione termica del BaSO_4 , che sembra consentire riproduci-

bilità costanti di $\pm 0,1$ per mille. Tale metodo viene ora realizzato nel nostro laboratorio e verrà quanto prima sperimentato nel caso del BaSO_4 . Il metodo è infatti utilizzabile solo nel caso dei solfati e non per lo zolfo o i solfuri.

Il processo di preparazione attualmente in uso è il seguente. Il BaSO_4 , prodotto finale della purificazione chimica del campione lascia, dopo la riduzione con grafite che produce il campione di CO_2 per la misura della composizione isotopica dell'ossigeno, un residuo di BaS che viene portato in soluzione in acqua bidistillata calda, separando per filtrazione il residuo di grafite polverizzata. Facendo gocciolare la soluzione in un becker contenente circa 20 ml di soluzione 0,2 N di AgNO_3 acidificata con qualche goccia di HNO_3 1N, si ottiene un precipitato di Ag_2S che, opportunamente lavato e filtrato attraverso un crogiolo di Gooch, essiccato per una notte a 90°C e per alcune ore a 120°C sotto vuoto, è pronto per la reazione finale. Per tale reazione si usa una linea in quarzo e vetro pyrex come riportata in Fig. 1.

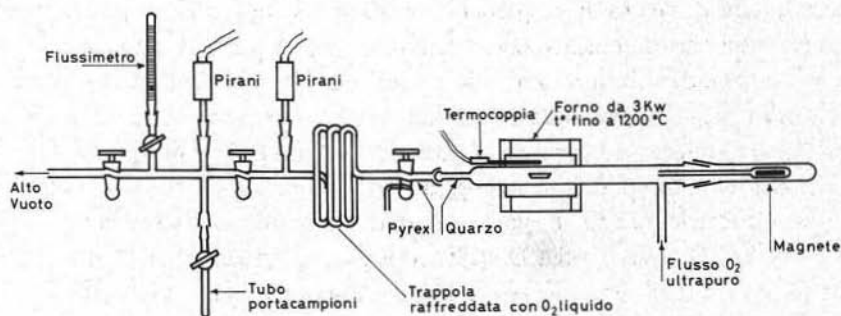


Fig. 1. — Schema della linea di combustione usata per la preparazione di SO_2 a partire da campioni di Ag_2S .

Una navicella di allumina purissima, contenente il campione da preparare (5-10 mg Ag_2S) introdotta nella parte terminale della linea, in prossimità del forno, viene lasciata per circa dieci minuti in tale posizione mentre la temperatura del forno viene portata a 600°C ed un flusso di ossigeno ultrapuro, ulteriormente purificato facendolo fluire attraverso una sezione di tubo raffreddata con ossigeno liquido, scorre attraverso la linea con una portata di circa 120-130 ml al minuto. Immersa la trappola in ossigeno liquido, si spinge la navicella nella zona centrale del forno utilizzando un piccolo magnete rivestito in vetro pyrex, comandato dall'esterno con una calamita, e si fa salire la sua temperatura da 600°C a 1050°C in circa quattro minuti. Raggiunta tale temperatura si interrompe il riscaldamento e si attende qualche altro minuto ancora finché la temperatura scende a circa 700°C . A questo punto si è avuta una pressoché completa combustione del campione e la SO_2 formatasi, trascinata dal flusso di ossigeno, è rimasta bloccata nella trappola immersa in ossigeno liquido. Interrotto il flusso di O_2 e chiuso il rubinetto tra il forno e la

trappola, si pompa via l'ossigeno fino ad ottenere un vuoto di circa 10^{-3} mm Hg e si trasferisce la SO_2 nel portacampioni raffreddato con aria liquida mentre la trappola, rimosso il dewar con ossigeno liquido, viene raffreddata con una miscela di tricloroetilene ed aria liquida che permette all' SO_2 di sublimare ma trattiene eventuali tracce di vapor d'acqua e di CO_2 presenti.

Nel caso di campioni di zolfo, che tra l'altro costituiscono il materiale di partenza per la preparazione dei gas standard di confronto, questi vengono preventivamente purificati mediante soluzione in benzolo purissimo (reagente Merckx ppa), filtrazione su carta da analisi quantitativa, trasferimento della soluzione in crogiolo di platino ed evaporazione del benzolo riscaldando il crogiolo a bagnomaria. Lo zolfo, messo nella navicella di allumina come nel caso precedente, non viene però spinto nel forno e la combustione dello zolfo si fa avvenire, sempre in flusso di O_2 ultrapuro, riscaldando il tubo di quarzo, al di sotto della navicella, con un grosso bunsen. In tal modo si ha una più lenta e completa combustione dello zolfo.

Lo standard di lavoro viene preparato a partire da uno zolfo puro polverizzato, la cui composizione isotopica è stata determinata per confronto con una serie di misure contro standard in uso in altri laboratori e risulta di +14,0 contro lo standard di riferimento oggi generalmente utilizzato. Esso è costituito da SO_2 preparata partendo dalla troilite della meteorite Cañon Diablo alla quale vengono riportate tutte le misure di composizione isotopica dello zolfo. Per la taratura del metodo ed il controllo delle nostre misure sono stati utilizzati, oltre alla troilite Cañon Diablo, gentilmente inviatoci dal Dott. T. A. Rafter di Lower Hutt, Nuova Zelanda, uno zolfo (+14,7) ed una pirite (+4,0) fornitici dal Dott. H. Schwarcz della McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada.

Si deve notare che, in fase di misura allo spettrometro di massa e di calcolo del risultato finale, si devono utilizzare alcuni accorgimenti ed introdurre alcuni fattori di correzione che non vengono usati nel caso di altre misure isotopiche. Per quanto concerne lo strumento è indispensabile che il sistema di ingresso ed i capillari fino all'entrata nel tubo (e possibilmente anche il tubo stesso) siano tenuti a $110-120^\circ \text{C}$. Ciò, sia per facilitare il flusso del gas, relativamente « viscoso » data la massa delle sue molecole, sia per evitare che l'eventuale presenza di tracce di vapor d'acqua, facilmente presenti nel sistema d'ingresso e nel tubo quando lo strumento viene utilizzato con una certa assiduità, possa portare alla formazione di H_2SO_4 che determinerebbe un inquinamento dello spettrometro non facilmente eliminabile.

Per quanto riguarda il calcolo finale del valore di composizione isotopica dello zolfo si deve tener conto del fatto che nel rapporto massa 66/massa 64, mentre la massa 64 è formata solamente da $^{32}\text{S } ^{16}\text{O } ^{16}\text{O}$, alla massa 66 possono contribuire, oltre al $^{34}\text{S } ^{16}\text{O } ^{16}\text{O}$, il $^{33}\text{S } ^{17}\text{O } ^{16}\text{O}$, il $^{32}\text{S } ^{17}\text{O } ^{17}\text{O}$ ed il $^{32}\text{S } ^{16}\text{O } ^{18}\text{O}$. Anche se le abbondanze isotopiche naturali di ^{33}S e di ^{17}O sono tali da poter trascurare l'effetto dei loro composti nel calcolo dei rapporti di massa 66/64, si può dimostrare (HULSTON e SHILTON, 1957) che il valore finale di composizione isotopica si può ricavare

dalla seguente relazione:

$$\delta^{34}\text{S} = 1,09 \delta (\text{massa } 66) - 0,1 \delta^{18}\text{O}$$

L'effetto della composizione isotopica dell'ossigeno viene reso del tutto trascurabile se standard e campioni vengono fatti reagire con ossigeno della stessa bombola e quindi con la stessa composizione isotopica. Si può infatti ritenere che il fattore di frazionamento degli isotopi dell'ossigeno durante il processo di combustione sia tanto costante da non causare alterazioni significative nel calcolo di $\delta^{34}\text{S}$.

Controllo dei risultati ottenuti

Come precedentemente notato, uno degli scopi per i quali abbiamo realizzato questa tecnica, era la misura dei valori $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ nei campioni di solfato marino già studiati nell'ambito del programma GEOSECS (Geochemical Ocean Sections) per la determinazione dei valori $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$. Disponendo di un notevole numero di campioni di BaS, abbiamo deciso di utilizzare tali campioni che potevano essere rapidamente trattati per la determinazione dei $\delta^{34}\text{S}$. Contemporaneamente, abbiamo prelevato un campione di acqua del Tirreno, ed il suo solfato è stato ripetutamente utilizzato, durante la messa a punto del metodo, come campione di riferimento e di controllo.

Mentre la riproducibilità delle preparazioni, dopo il necessario periodo iniziale di routine e di perfezionamento, aveva raggiunto un buon livello, i valori assoluti di $\delta^{34}\text{S}$ si scostavano di circa 0,5 per mille da quelli ottenuti per esempio da THODE et al. (1961), di circa 1 per mille da quelli ottenuti da AULT e KULP (1959), pur coincidendo con quelli ottenuti da altri autori (MIZUTANI e RAFTER, 1969).

Si deve infatti notare che il range dei valori di $\delta^{34}\text{S}$ ottenuti da autori diversi per il solfato marino è piuttosto ampio e comunque nettamente superiore a quello che la pur imperfetta riproducibilità di queste misure potrebbe giustificare. Ciò ha fatto nascere il sospetto che processi di frazionamento isotopico potessero verificarsi nel corso della riduzione dei campioni ed in particolare nel corso della riduzione con grafite del BaSO_4 . Il confronto dei dati isotopici ottenuti da campioni di SO_2 preparati con entrambe le tecniche poteva infatti chiarire direttamente la situazione. Come seconda tecnica per la riduzione dei campioni di BaSO_4 abbiamo utilizzato quella già sperimentata da THODE et al. (1961). Il semplice apparato per la preparazione chimica dei campioni è illustrato in Fig. 2. Il BaSO_4 viene introdotto nel pallone di sinistra nel quale si trova una miscela riducente costituita da cinque parti (in volume) di HI a densità 1,7, 8,16 parti di HCl concentrato e 2,45 parti di H_3PO_2 al 50 %. Si porta tale miscela all'ebollizione facendo gorgogliare in essa, come gas di trascinamento, azoto ultrapuro. La reazione di riduzione del BaSO_4 , piuttosto complessa, libera H_2S che, fatto gorgogliare attraverso una prima trappola contenente H_2O bidistillata, viene poi fatto gorgogliare attraverso una soluzione di acetato di cadmio che determina la precipitazione del CdS. La terza trappola serve

esclusivamente per controllare che dell' H_2S non sfugga alla prima precipitazione. Il CdS , opportunamente filtrato e lavato, viene poi trattato con soluzione 0,2N di AgNO_3 con precipitazione di Ag_2S che costituisce di nuovo il materiale di partenza per la preparazione della SO_2 nella linea riportata in Fig. 1.

Misure effettuate con entrambi i metodi su campioni diversi hanno messo in evidenza il fatto che durante la riduzione con grafite del BaSO_4 si determinano dei frazionamenti isotopici che, se pur di entità non molto rilevante, variano al variare della composizione isotopica del campione risultando, in ultima analisi, proporzionali alla composizione isotopica stessa. Ciò è messo in evidenza in una nota di

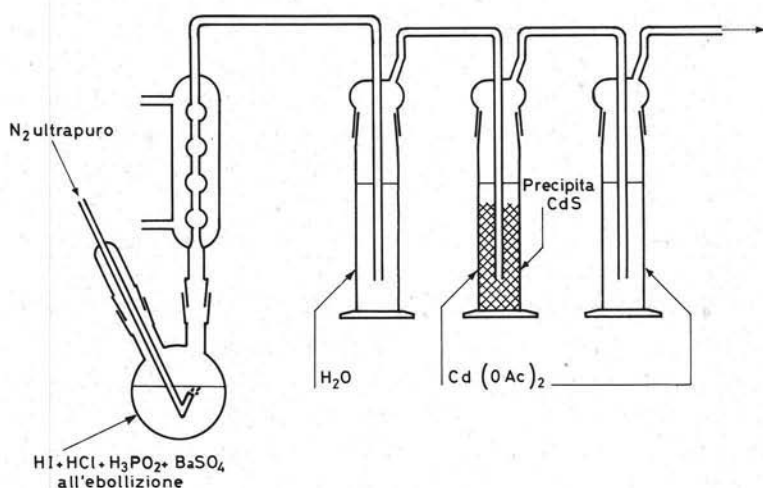


Fig. 2. — Schema delle apparecchiature utilizzate per la riduzione chimica dei campioni di BaSO_4 ed il recupero dell' H_2S sviluppato, mediante precipitazione di CdS .

CORTECCI e ORLANDI (1975) che pone in rilievo il fatto che, per i valori di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato marino, il frazionamento isotopico è dell'ordine di $-0,5$ per mille, praticamente costante per tutti i campioni con la stessa composizione isotopica. Questo fatto, sommato alla riproducibilità standard piuttosto scadente, giustifica le differenze rilevate fra autori diversi nella misura degli stessi campioni, differenze che eccedono appunto la pura e semplice riproducibilità ottenibile con una certa tecnica di preparazione.

Attualmente, la nostra riproducibilità media è buona essendo dello stesso ordine di grandezza, o di poco superiore, rispetto a quella che si ha nella misura del $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$, ovvero sia da $\pm 0,1$ a $\pm 0,2$ per mille a seconda dei campioni trattati. La preparazione di SO_2 a partire da zolfo puro dà sempre riproducibilità standard migliori o uguali a $\pm 0,1$ per mille.

Risultati ottenuti e conclusioni

Accertati questi fatti, e sicuri del significato delle diverse tecniche che potevamo usare, abbiamo iniziato le misure sui campioni GEOSECS che vengono ora sistematicamente misurati nel tempo, almeno nel caso di quelli già studiati per la determinazione del $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$.

Questi campioni avevano mostrato una variabilità di composizione isotopica dell'ossigeno limitata alle aree artiche e antartiche. Di conseguenza, per cercare di ottenere ulteriori informazioni, abbiamo eseguito una prima serie di misure su di un profilo in oceano aperto, profilo che doveva confermarci la costanza del $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$, nel caso di campioni « normali », in modo poi da poter confrontare tali dati con quelli ottenibili, per la stessa variabile, dai campioni artici e antartici. La prima serie di misure è stata effettuata su un profilo verticale (Oceano Pacifico, posizione $28^\circ 29' \text{ N}$, $121^\circ 38' \text{ W}$) ed i valori sono riportati nelle Tabelle 1 e 2, insieme con i dati ottenuti su una serie di altri campioni provenienti dalle stazioni 14, 77 e 287 della spedizione GEOSECS e dalle stazioni 1 e 2 nel Mediterraneo. Le posizioni rispettive delle stazioni medesime sono pure riportate nelle Tabelle.

Da questo primo gruppo di misure effettuate su campioni di solfato marino è possibile trarre alcune conclusioni che dovranno comunque essere riconsiderate alla luce di ulteriori serie di misure ed in particolare della ripetizione, con la seconda tecnica di riduzione, di alcuni campioni apparentemente anomali, anche se le variazioni sono di modesta entità.

Le misure di $\delta^{34}\text{S}$ fin qui effettuate da altri autori avevano indicato, a parte la variabilità introdotta dalle diverse procedure usate, una certa omogeneità di composizione isotopica dello zolfo nel solfato marino anche se le misure stesse erano state compiute su campioni isolati invece che su serie di una certa consistenza provenienti da profili verticali. I nostri dati sembrano confermare tale omogeneità di composizione isotopica, almeno nel caso di acque a media latitudine (Stazione GOGO II) nell'Oceano Pacifico e Stazioni 1 e 2 nel Mediterraneo ed anche in alcune acque ad alta latitudine (Stazione 287, Pacifico meridionale). Nel caso delle stazioni 14 e 77, localizzate rispettivamente presso le coste orientali della Groenlandia e nel Passaggio di Drake, a S della Terra del Fuoco, la variabilità dei $\delta^{34}\text{S}$ sembra essere un po' maggiore, in accordo con la variabilità già rilevata per il $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$.

Il range totale di valori è comunque piuttosto limitato, risultando minore o uguale a 1 per mille. Ciò sembra confermare che non è probabile che si possano rilevare valori del $\delta^{34}\text{S}$ molto lontani da quelli medi oceanici, neppure in condizioni estreme quali si riscontrano nelle aree artiche ed antartiche. Circa l'interpretazione di tali dati sembra logico, per il momento, attenersi alla possibilità di un frazionamento isotopico determinato dalla formazione di ghiaccio marino (pack) ed alla precipitazione parziale, in seno al ghiaccio stesso, di solfato di sodio solido, come

TABELLA 1

*Composizione isotopica dello zolfo ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$)
in campioni di solfato oceanico*

* Staz. GOGÒ II		** Staz. 77		*** Staz. 287	
Prof. $\delta^{34}\text{S}$		Prof. $\delta^{34}\text{S}$		Prof. $\delta^{34}\text{S}$	
m.		m.		m.	
5	+20,0	41	+19,8	21	+19,9
40	+20,0	76	+19,9	41	+20,4
149	+20,0	107	+19,5	71	+19,9
209	+19,9	142	+19,5	152	+19,9
450	+20,0	283	+19,9	201	+20,2
550	+20,0	385	+19,6	350	+19,6
650	+20,0	686	+19,7	400	+19,9
700	+19,9	935	+20,1	450	+20,0
800	+19,9	1737	+19,7	499	+19,8
840	+20,1	2525	+20,2	600	+20,2
990	+20,0	2926	+19,6	699	+20,0
1290	+20,1	3324	+19,6	898	+19,9
1440	+20,1			1296	+20,0
1590	+19,9	**** Staz. 14		1495	+20,1
1740	+19,9	Prof. m. $\delta^{34}\text{S}$		1693	+19,9
1890	+20,0	6	+19,5	2289	+20,0
2040	+20,0	18	+19,3	2686	+20,1
2190	+20,0	68	+19,8	3346	+19,9
2500	+20,0	117	+19,7	3749	+19,9
2950	+19,9	215	+19,3	4098	+19,8
3100	+20,1	359	+19,9		
3400	+20,1	439	+20,3		
3699	+20,1	606	+19,2		
3849	+19,9				
3999	+20,0				
4099	+20,1				
4139	+19,9				
4263	+20,0				
4284	+20,1				

* Posizione 28°29' N, 121°38' W

** Posizione 59°39' S, 64°30' W

*** Posizione 69°05' S, 173°30' W

**** Posizione 65°56' N, 27°27' W

TABELLA 2

*Composizione isotopica dello zolfo ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$)
in campioni di solfato del Mare Mediterraneo*

* Staz. 1		** Staz. 2	
Prof. m.	$\delta^{34}\text{S}$	Prof.m.	$\delta^{34}\text{S}$
149	+20,0	4	+20,1
295	+20,0	46	+19,8
493	+20,2	272	+20,1
794	+19,8	335	+19,9
1382	+19,8	492	+19,8
1694	+19,8	810	+20,0
2283	+20,0	878	+20,1
2865	+19,9	1158	+20,0
		1319	+20,0
		1836	+19,8

* Posizione 35°38' N, 28°54' E

** Posizione 39°28' N, 12°34' E

proposto da LONGINELLI et al. (1975). L'ipotesi alternativa, che azioni ossido-riduttive di origine batterica possano essere la causa delle variazioni isotopiche del solfato alle alte latitudini, è ancora largamente incerta anche se recenti esperienze, condotte nel nostro Laboratorio, sembrano provare che un'intensa attività metabolizzante del solfato, da parte di flore batteriche, persiste in acqua marina anche a temperature prossime a 0° C, a differenza di quanto fino ad oggi sostenuto da diversi microbiologi (BREED et al., 1957; DOMMERGUES e MANGENOT, 1970).

BIBLIOGRAFIA

- AULT W. U., KULP J. L. (1959) - *Isotopic geochemistry of sulfur*. Geochim. Cosmochim. Acta, 16, 201-235.
- BAILEY S. A., SMITH J. W. (1972) - *Improved method for the preparation of sulfur dioxide from Barium Sulfate for isotope ratio studies*. Analyt. Chem., 44, 1542-1543.
- BREED R. S., MURRAY E. G. D., SMITH N. R. (1957) - *Bergey's manual of determinative bacteriology*. Williams and Wilkins Co., Baltimore.
- CAGLIOTI V., BETTINALI C., GIARDINI-GUIDONI A., MELE A. (1960) - *Isotopic abundance of some native sulphur and sulphide minerals*. Summer Course on Nuclear Geology, Varenna 1960, Ed. E. Tongiorgi, 202-215.

- CORTECCI G. (1973) - *Oxygen-isotope variations in sulfate ions in the water of some Italian lakes*. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 1531-1542.
- CORTECCI G. (1974) - *Oxygen isotopic ratios of sulfate ions-water pairs as a possible geothermometer*. Geothermics, 3, 60-64.
- CORTECCI G., LONGINELLI A. (1968) - *Oxygen-isotope measurements of sulfate ions separated from diluted solutions*. Earth and Planet. Sc. Letters, 4, 325-328.
- CORTECCI G., LONGINELLI A. (1970 a) - *Isotopic composition of sulfate in rain water, Pisa, Italy*. Earth and Planet. Sc. Letters, 8, 36-40.
- CORTECCI G., LONGINELLI A. (1970 b) - *O^{18}/O^{16} ratios in sulfate from living marine organisms*. Earth and Planet. Sc. Letters, 11, 273-276.
- CORTECCI G., LONGINELLI A. (1972) - *Oxygen-isotope variations in a barite slab from the sea off Southern California*. Chem. Geol., 9, 113-117.
- CORTECCI G., LONGINELLI A. (1973) - *O^{18}/O^{16} ratios in sulfate from fossil shells*. Earth and Planet. Sc. Letters, 19, 410-412.
- CORTECCI G., MOLCARD R., NOTO P. (1974 a) - *Isotopic analysis of the deep structure in the tyrrhenian Sea*. Nature, 250, 134-136.
- CORTECCI G., NOTO P., MOLCARD R. (1974 b) - *Tritium and sulfate-oxygen isotopes in the Mediterranean Sea: some profiles in the low Tyrrhenian Sea*. Boll. Geof. Teor. Appl., XVI, 292-298.
- CORTECCI G., ORLANDI P. (1975) - *Analisi isotopica di minerali solfatici associati a zolfo, solfuri e calcare*. Presentato a Rend. Soc. It. Min. e Petr.
- DOMMERGUES Y., MANGENOT F. (1970) - *Ecologie microbienne du sol*. Masson et Cie Ed., Paris.
- HULSTON J.R., SHILTON B.W. (1958) - *Sulfur isotopic variations in nature*. N. Z. Journ. Sc., 91-102.
- LONGINELLI A. (1968) - *Oxygen isotopic composition of sulfate ions in water from thermal springs*. Earth and Planet. Sc. Letters, 4, 206-214.
- LONGINELLI A., CORTECCI G. (1970 a) - *Isotopic abundance of oxygen and sulfur in sulfate ions from river water*. Earth and Planet. Sc. Letters, 7, 376-380.
- LONGINELLI A., CORTECCI G. (1970 b) - *Composizione isotopica dell'ossigeno nei solfati*. Tecniche di misura. Rend. Soc. It. Min. Petr., 26, 733-743.
- LONGINELLI A., CORTECCI G. (1972) - *Composizione isotopica dell'ossigeno e dello zolfo nel solfato disciolto in acque sorgive*. Boll. Soc. Geol. It., 91, 693-701.
- LONGINELLI A., CORTECCI G., BARTELLONI M., BENVENUTI E., LEONE G., RICCHIUTO T. (1975) - *Il ciclo isotopico dei solfati e fosfati disciolti nelle acque oceaniche - Primi risultati delle campagne GEOSECS*. Boll. Geof. Teor. Appl., in stampa.
- MIZUTANI Y., RAFTER T.A. (1969) - *Oxygen isotopic composition of sulphates - Part 5*. N. Z. Journ. Sc., 12, 69-80.
- RAFTER T.A. (1957) - *Sulphur isotopic variations in nature*. N. Z. Journ. Sc. Techn., B38, 849-857.
- THODE H.G., MACNAMARA T., COLLINS C.B. (1949) - *Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance*. Canad. J. Res. B27, 361-373.
- THODE H.G., MONSTER J., DUNFORD H.B. (1961) - *Sulphur isotope geochemistry*. Geochim. Cosmochim. Acta, 25, 159-174.