

UMBERTO MASI*, BRUNO TURI*, ROBERTO VALERA**

COMPOSIZIONE ISOTOPICA DEL QUARZO E DELLA CALCITE DI GANGA DEL « GIACIMENTO ARGENTIFERO » DEL SÁRRABUS (SARDEGNA SUD-ORIENTALE) E SUE IMPLICAZIONI GENETICHE***

RIASSUNTO. — È stata determinata la composizione isotopica del quarzo e della calcite di ganga di tre manifestazioni del « Giacimento Argentifero » del Sàrrabus (Sardegna sud-orientale) affioranti a Monte Narba, Serra S'Ilixi e Terra Mala.

Parallelamente, sono state misurate le temperature di omogeneizzazione delle inclusioni fluide (I.F.) nella fluorite presente negli stessi depositi. In complesso, per il quarzo (9 campioni) si ottengono valori di $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) varianti fra 13,01 e 17,25; per la calcite (18 campioni) i campi di variabilità di $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) e di $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) sono compresi rispettivamente tra 12,36 e 18,77 e tra $-7,60$ e $-2,82$.

In quasi tutti i campioni in cui coesistono, quarzo e calcite non sono in equilibrio isotopico. L'analisi dell'unico campione in cui questa condizione sembra raggiunta ha consentito di determinare il $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua da cui i minerali si sono depositati; il valore ottenuto ($+1,0$) suggerisce una derivazione della soluzione mineralizzante da acque di superficie (meteoriche, marine e/o connate).

Ammettendo che la calcite, a differenza del quarzo, abbia in genere potuto equilibrarsi con la soluzione madre nei campioni in cui i due minerali non sono in equilibrio fra loro, si calcolano temperature « isotopiche » di cristallizzazione della calcite prossime a quelle ricavate dallo studio delle I.F. nella fluorite; queste ultime variano fra 80 e 100° C a Terra Mala, tra 100 e 115° C a Serra S'Ilixi e tra 105 e 140° C a Monte Narba.

ABSTRACT. — Oxygen isotope analyses were obtained for 9 quartz samples and 18 calcites from three zones (Monte Narba, Serra S'Ilixi, Terra Mala) of the most prominent Pb-Zn-Ag deposit in Sardinia, located east of Cagliari: the so-called « Giacimento Argentifero » of Sàrrabus. Several homogenization temperature measurements of fluid inclusions in fluorite from the same localities were also made.

The $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) of quartz range from 13,01 to 17,25; the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) values of calcite vary from 12,36 to 18,77 and from $-7,60$ to $-2,82$, respectively.

In general, isotopic equilibrium was not attained in the assemblages studied, except in one sample from M. Narba. From the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ analyses of this sample, we calculated 1) the « isotopic » temperature of formation of the coexisting quartz and calcite (about 160° C); this value is in good agreement with the fluid inclusions data (80°-100° C at Terra Mala, 100°-115° C

* Istituto di Geochimica, Università di Roma.

** Istituto di Giacimenti Minerari, Facoltà di Ingegneria, Università di Cagliari.

*** Lavoro eseguito col contributo finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche nell'ambito dei programmi del Centro di Studio per la Geochimica Applicata alla Stratigrafia Recente di Roma, e del Centro Studi Geominerari e Mineralurgici presso la Facoltà di Ingegneria di Cagliari.

at Serra S'Illixi, 105°-140° C at M. Narba); and 2) the $\delta^{18}\text{O}$ of the aqueous solution in equilibrium with the two minerals (+1,0), which suggests that the ore forming fluids essentially derived from surface waters (meteoric, marine or connate).

Introduzione

La geochimica degli isotopi stabili dell'ossigeno, del carbonio, dello zolfo e dell'idrogeno nei depositi metalliferi ha suscitato in questi ultimi anni un vivo interesse, chiaramente testimoniato dal numero sempre crescente di lavori pubblicati su questo argomento (ENGEL et al., 1958; RYE, 1966; GARLICK e EPSTEIN, 1966; SHEPPARD et al., 1969; OHMOTO e RYE, 1970; O'NEIL et al., 1973; ROBINSON e OHMOTO, 1973; TAYLOR, 1973; O'NEIL e SILBERMAN, 1974; ed altri).

L'analisi isotopica dei suddetti elementi condotta su minerali, inclusioni fluide e rocce incassanti di corpi mineralizzati di varia natura ed età si è infatti rivelata un mezzo di indagine estremamente utile, in quanto consente di ottenere informazioni, ad esempio sull'origine dell'acqua costituente i fluidi mineralizzanti e sulle temperature di deposizione, non sempre acquisibili per altra via.

Abbiamo voluto applicare questo metodo di studio ad alcuni settori del « Giacimento Argentifero » del Sárrabus, il deposito mineralizzato più interessante e noto della Sardegna sud-orientale, principalmente per verificare se localmente erano rilevabili o meno differenze sistematiche nelle condizioni minerogenetiche. A questo scopo è stata determinata la composizione isotopica di due tra i principali minerali di ganga del deposito, il quarzo e la calcite, i quali risultano particolarmente adatti ai nostri fini essendo note le relazioni che esprimono il frazionamento isotopico dell'ossigeno tra detti minerali e l'acqua con essi in equilibrio.

Sono state inoltre determinate le temperature di omogeneizzazione delle inclusioni fluide di alcuni campioni di fluorite, altro minerale di ganga di primaria importanza, allo scopo di cercare di rendere più significativi i dati isotopici laddove la termometria isotopica risultasse inapplicabile o scarsamente attendibile.

Lineamenti geologici della regione del Sárrabus

Il Sárrabus costituisce dal punto di vista geomorfologico un esteso rilievo ad andamento relativamente tabulare che raggiunge un'altezza di circa 700-800 metri sul livello del mare (Fig. 1).

Geologicamente esso è costituito nella sua parte settentrionale da un ampio affioramento di rocce sedimentarie in prevalenza di età silurica, poche essendo le formazioni riferibili al Devonico e al Carbonifero inferiore (VALERA, 1972). I tipi litologici più rappresentati sono arenarie, argilloscisti, limoscisti e quarziti; a questi sedimenti, a carattere essenzialmente detritico, sono localmente intercalati episodi carbonatici. Lungo il margine settentrionale di questa coltre sedimentaria, laddove

il rilievo sarrabese scende verso la valle del Flumendosa, corre una grande faglia (o meglio un sistema di faglie) di importanza regionale e di andamento prevalentemente E-W.

Nella parte centro-meridionale della regione in esame affiora parte del grande batolite sardo-corso, la cui età di messa in posto è ascrivibile al Carbonifero (ciclo magmatico ercinico) (DEL MORO et al., 1972). Numerose sono le iniezioni litoidi

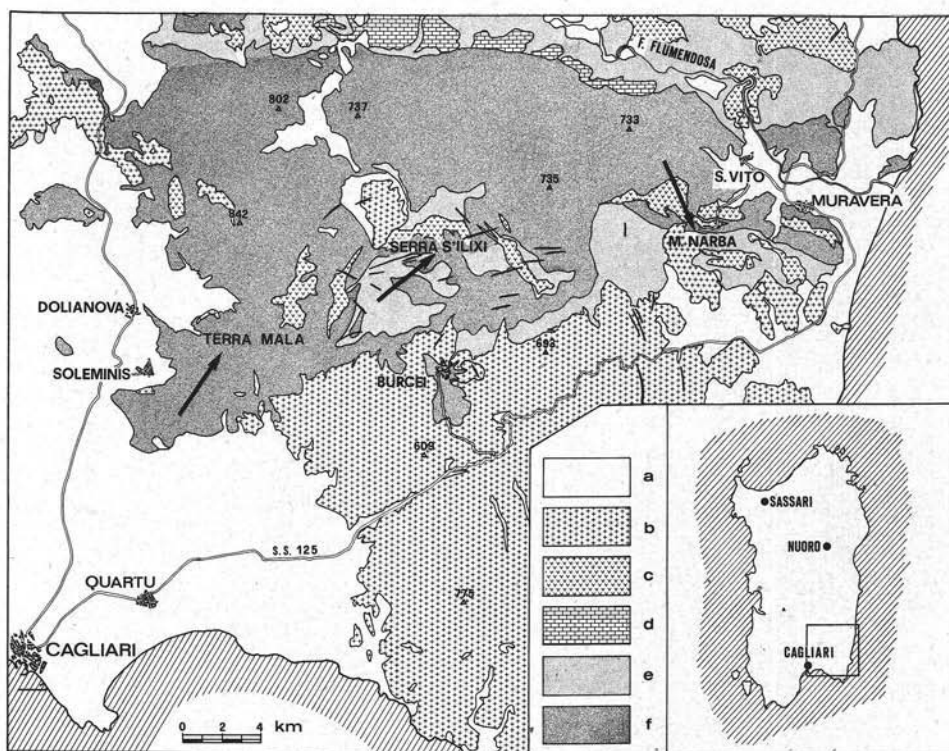


Fig. 1. — Schema geologico della regione del Sàrrabus. Le frecce indicano i tre settori del « Giacimento Argentifero » da cui provengono i campioni analizzati; i principali filoni mineralizzati sono tracciati in nero.

a = terreni post-paleozoici; b = graniti l.s.; c = porfidi quarziferi e « porfiroidi »; d = calcari di età silurico-carbonifera; e = argilloscisti e diaspri neri; f = argilloscisti, arenarie e limoscisti ordoviciano-silurici.

(porfidi quarziferi, lamprofiri, apliti e pegmatiti) che accompagnano la fenomenologia principale a carattere granitico.

L'intrusione magmatica è stata responsabile di un'azione termometamorfica abbastanza estesa, rappresentata da numerosi tipi di cornubianiti affioranti sia in un'ampia aureola, sia in plaghe isolate di sviluppo ed estensione variabile, in posizione anche molto eccentrica rispetto agli affioramenti di granito. Caratteristiche,

a questo proposito, sono le cosiddette «quarziti del Sárrabus»: trattasi di rocce di contatto a quarzo prevalente con diopside, epidoti, wollastonite, granati, le quali accompagnano sempre le mineralizzazioni del «Giacimento Argentifero» lungo tutto il suo sviluppo. Esse ricorrono stratigraficamente a tetto del corpo mineralizzato, a distanze variabili da esso ma sempre comprese tra qualche decina e poche centinaia di metri. Queste rocce costituiscono, pertanto, l'orizzonte-guida seguito dagli antichi cercatori di argento.

A letto delle «quarziti» sta un orizzonte in cui compaiono frequentemente livelli di argilloscisti carboniosi del Silurico. Tenuto conto della sporadica presenza, in questi livelli, di lenti ricche in solfuri di Fe (TRAVERSO, 1890) e subordinatamente di Pb e Zn (VALERA e PRETTI, 1970), si tende a far derivare da essi l'origine prima delle sostanze che hanno dato corpo alle mineralizzazioni del «Giacimento Argentifero» (SCHNEIDER, 1972). Numerose osservazioni orientano tuttavia verso una ricostruzione degli eventi tale da riconoscere che la storia di alcuni elementi, quali Ag, e specialmente F, possa avere origine ed evoluzioni ben più complesse (VALERA, 1974 b).

Nella regione in esame si rinvencono altre manifestazioni magmatiche, note sotto il nome di «porfiroidi» e porfidi quarziferi bianchi e grigi, che sembrano appartenere ad un ciclo magmatico di età pre-ercinica; la loro importanza è però nettamente subordinata.

Sotto il profilo tettonico osserviamo che nel Sárrabus il campo dinamico caledoniano, dominato da una direttrice compressiva N-S (VALERA, 1967), sarebbe stato riattivato durante il ciclo orogenico ercinico. In particolare in quest'ultima crisi la tettonica disgiuntiva si manifestò con fratture dirette NNW-SSE (utilizzate prevalentemente dai riempimenti litoidi acidi), WSW-ENE e WNW-SSE (ospitanti le mineralizzazioni del «Giacimento Argentifero») e, infine, N-S, in cui si insediano preferenzialmente i lamprofiri ai quali, non di rado, si accompagnano mineralizzazioni idrotermali in associazione composita (VALERA, 1967 e 1974 b).

Delineiamo infine, in breve, le principali tappe evolutive della storia della regione sarrabese, posteriormente alla conclusione del ciclo ercinico, basandoci sui risultati delle numerose indagini apparse in letteratura su quest'argomento (COCOZZA et al., 1974; VALERA, 1974 b). La loro conoscenza riveste un'indubbia importanza per una migliore comprensione di quanto si ricava dall'interpretazione dei risultati analitici da noi ottenuti.

A partire dal Carbonifero superiore e per tutto il Permiano si ebbe un lungo periodo di emersione, con denudazione e peneplanizzazione dei rilievi. Si formò allora quell'aspetto morfologico della regione che sostanzialmente sussiste ancor oggi e a cui abbiamo accennato in precedenza.

Nel Trias la zona a settentrione del penepiano fu invasa dal mare; la trasgressione continuò nel Giurassico e nel Cretacico anche detta parte di territorio tornò ad emergere.

All'inizio del Terziario si registrò una nuova ingressione marina; la definitiva regressione ebbe luogo nell'area in questione durante l'Oligocene.

Nel Miocene il mare lambì solo i fianchi occidentali del rilievo del Sárrabus, occupando l'attuale territorio della depressione del Campidano. Col Pliocene, il mare si ritira definitivamente anche da questa parte della regione sarda ed il Sárrabus assume l'aspetto geografico che conserverà, praticamente immutato, fino ai nostri giorni.

II « Giacimento Argentifero » del Sárrabus

Secondo l'ipotesi di SCHNEIDER (1972) il primo atto del processo genetico delle mineralizzazioni del « Giacimento Argentifero » del Sárrabus si è realizzato contemporaneamente alla sedimentazione degli orizzonti (Silurico) cui esse sono associate: si tratterebbe pertanto di un « modello per depositi singenetici legati agli strati ».

L'ambiente di sedimentazione è quello caratteristico degli argilloscisti carboniosi a Graptoliti del Silurico. Ammessa la singenesi di almeno parte delle sostanze occorrenti nelle mineralizzazioni attuali, la loro presenza nel sedimento originario può essersi variamente realizzata:

- Pb, Zn, Cu, Ag, Sb: solo in parte come solfuri, in parte adsorbiti su minerali argillosi.
- Ba: già presente come solfato, in lenti. Adsorbito su minerali argillosi.
- F: nella quasi totalità probabilmente adsorbito su minerali argillosi. Raramente come CaF_2 nei livelli calcarei intercalati nella serie.
- Ca: già presente come carbonato in livelli calcarei intercalati nella serie.
- Si: presente come quarzo di neoformazione. Costituente fondamentale nel reticolo di silicati (minerali argillosi).

In ogni caso, è da escludere che i corpi minerari oggi noti si siano formati, anche solo in parte, all'atto della sedimentazione delle rocce incassanti: gli elementi ricorrenti nella paragenesi hanno subito, quanto meno, una serie di processi di estrazione, rielaborazione e rideposizione.

Tra le molteplici manifestazioni appartenenti al « Giacimento Argentifero » (ricorrenti nella « formazione di M. Narba », (SCHNEIDER, 1972)) sono state prescelte per questo studio quelle di M. Narba (Sárrabus orientale), Serra S'Ilixi (Sárrabus centrale) e Terra Mala (Sárrabus occidentale) (Fig. 1).

a) M. Narba

È un giacimento oggetto di ampie coltivazioni in passato, e di ricerche recenti, articolato in tre « vene » aventi assetto filoniano e insediate in posizione stratigrafica costante nella serie sedimentaria silurica. Le rocce incassanti spesso presentano una

mineralizzazione diffusa, presumibilmente di origine sinsedimentaria, a solfuri di Fe, meno frequente di Zn e Pb.

La paragenesi è abbastanza costante: in una ganga prevalentemente quarzoso-calcitico-fluoritico-baritica ricorrono galena e blenda, con solfuri di Ag e Ag nativo.

Non è possibile ricostruire una paragenesi temporale per la complessità del processo di riempimento delle fratture, caratterizzato da ripetizioni e sovrapposizioni di venute, particolarmente nei livelli topograficamente più prossimi alla superficie. Una considerevole semplificazione si riscontra nelle zone più profonde (quando accessibili alla indagine diretta): la mineralizzazione è più semplice e testimonia una evidente variazione della paragenesi spaziale lungo la stessa verticale. La baritina prevale in superficie, ma diminuisce rapidamente con la profondità mentre aumentano progressivamente fluorite, calcite e quarzo. Tra i minerali metallici, i solfuri di Pb e Zn hanno una distribuzione abbastanza costante, mentre le uniche variazioni di rilievo riguardano l'Ag e i suoi composti.

b) Serra S'Illixi

Questo giacimento è sostanzialmente simile al precedente; le principali differenze infatti consistono nell'essere insediato lungo un'unica «vena», ed in una maggior abbondanza delle fluorite tra le ganghe superficiali.

Anche in questa mineralizzazione è praticamente impossibile distinguere, nei livelli superiori, una sicura sequenza temporale nell'ordine paragenetico. Ripetizioni e sovrapposizioni sembrano testimoniare un'origine e/o un'evoluzione estremamente complessa degli eventi metallizzanti. Indiscutibile è il carattere epigenetico dell'attuale giacitura dei corpi mineralizzati, ad andamento filoniano, spesso incassati in fratture che attraversano vistosi «stock» di porfido quarzifero.

c) Terra Mala

Essa è di gran lunga meno importante, economicamente, delle precedenti, pur rispecchiandone tutte le caratteristiche giaciturali, strutturali, tessiturali e paragenetiche. Valgono quindi per essa le stesse considerazioni già esposte per gli altri settori.

Questa mineralizzazione costituisce la manifestazione più occidentale del «Giacimento Argentifero» del Sárrabus; più ad ovest, infatti, il basamento paleozoico si immerge sotto la coltre terziaria e quaternaria della Fossa del Campidano.

Parte sperimentale

a) Studio delle inclusioni fluide

Mediante l'impiego di un tavolino riscaldante LEITZ 1350, applicato ad un microscopio LEITZ ORTHOLUX POL equipaggiato per analisi in luce trasmessa, sono state determinate le temperature di omogeneizzazione delle inclusioni fluide

(I.F.) della fluorite ricorrente in campioni prelevati in differenti posizioni nei tre affioramenti considerati.

Le tecniche adottate per queste misure sono quelle correnti (cfr. VALERA, 1974a). Dati i caratteri delle paragenesi ed il loro ambiente di formazione non si è ritenuto necessario apportare alcuna correzione (KLEVTSOV e LEMMLEIN, 1959): le temperature di omogeneizzazione misurate dovrebbero corrispondere abbastanza fedelmente a quelle di cristallizzazione della fluorite a cui le I.F. appartengono.

b) *Analisi isotopiche*

La composizione isotopica del carbonio e dell'ossigeno della calcite è stata determinata sulla CO_2 liberata dai campioni secondo la procedura descritta da McCREA (1950). Per la determinazione del rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del quarzo è stata analizzata la CO_2 ottenuta convertendo su carbonio spettrografico riscaldato al rosso l'ossigeno estratto quantitativamente dal campione mediante reazione con fluoro a circa 500°C (TAYLOR e EPSTEIN, 1962).

I dati analitici sono espressi, come di consueto, in termini della grandezza δ , adottando come « standard » di riferimento il PDB per il carbonio (CRAIG, 1957) e lo SMOW per l'ossigeno (CRAIG, 1961).

Il « frazionamento », che esprime la differenza di composizione isotopica tra due fasi coesistenti A e B, è definito dalla relazione

$$\Delta_{(A-B)} = 1000 \ln \alpha_{(A-B)} \quad (1)$$

dove

$$\alpha_{(A-B)} = \frac{1 + \delta_A/1000}{1 + \delta_B/1000} \quad (2)$$

Risultati sperimentali e discussione

a) *Indicazioni geotermiche ricavate dallo studio delle inclusioni fluide*

Nei campioni provenienti da M. Narba le temperature di omogeneizzazione delle I.F. primarie sono comprese tra 105° e 140°C , con una punta apparentemente anomala a 210°C . L'incremento di temperatura sembra prevalentemente legato alla profondità di prelievo (le temperature più basse essendo relative a I.F. di campioni superficiali). In ogni caso, in questi ultimi campioni spesso coesistono temperature con variazioni discrete (105° - 120°C).

I campioni di Serra S'Illixi, prelevati in superficie, hanno fornito risultati più precisi: ricchissimi di inclusioni fluide minutissime, spesso singolarmente irrisolvibili, con temperature di omogeneizzazione (quando misurabili) di poco superiori alla temperatura ambiente. Per campioni provenienti dai lavori in sottoterraneo (profondità comunque limitate ad un massimo di 50 m) i valori riscontrati sono compresi tra 100° e 115°C .

I dati rilevati nei campioni di Terra Mala non si discostano dai precedenti.

TABELLA 1

Campione	$\delta^{18}O_{qtz}$	$\delta^{18}O_{ct}$	$\delta^{13}C_{ct}$	$10^3 \ln \alpha_{(qtz-ct)}$
TM - 103	-	14.34 $\pm$ 0.19	-5.07 $\pm$ 0.02	
TM - 104	-	18.21 $\pm$ 0.05	-2.82 $\pm$ 0.07	
TM - 105	-	18.52 $\pm$ 0.17	-6.08 $\pm$ 0.17	
TM - 106	-	15.60 $\pm$ 0.20	-5.71 $\pm$ 0.17	
TM - 107	-	14.16 $\pm$ 0.18	-5.28 $\pm$ 0.07	
BU - 1	15.68 $\pm$ 0.02	16.14 $\pm$ 0.09	-3.36 $\pm$ 0.07	-0.45
BU - 2	15.49 $\pm$ 0.23	13.70 $\pm$ 0.05	-4.81 $\pm$ 0.20	+1.76
BU - 3	13.01 $\pm$ 0.10	13.33 $\pm$ 0.11	-6.02 $\pm$ 0.14	-0.32
BU - 4	13.63 $\pm$ 0.13	14.31 $\pm$ 0.09	-5.27 $\pm$ 0.07	-0.67
BU - 5	-	17.23 $\pm$ 0.01	-4.79 $\pm$ 0.02	
BU - 6	14.64 $\pm$ 0.05	14.15 $\pm$ 0.23	-4.90 $\pm$ 0.13	+0.48
MN - 103	-	13.97 $\pm$ 0.01	-5.93 $\pm$ 0.06	
MN - 105	-	15.39	-5.62	
MN - 106	-	18.77 $\pm$ 0.16	-5.32 $\pm$ 0.10	
MN -112A	-	13.79 $\pm$ 0.05	-5.85 $\pm$ 0.18	
MN -112B	16.29 $\pm$ 0.06	14.58 $\pm$ 0.07	-6.90 $\pm$ 0.02	+1.68
MN -115	15.56 $\pm$ 0.08	-	-	
MN - 116	15.99 $\pm$ 0.06	14.14 $\pm$ 0.20	-5.62 $\pm$ 0.14	+1.82
MN -SE-2	17.25 $\pm$ 0.13	12.36 $\pm$ 0.01	-7.60 $\pm$ 0.01	+4.82

Composizione isotopica dei campioni di quarzo (qtz) e di calcite (ct) e frazionamento isotopico dell'ossigeno (1000 ln α) fra coppie di minerali coesistenti. Accanto ai singoli valori di $\delta^{18}O$ e di $\delta^{13}C$ è riportata, tranne che per la calcite MN-105, analizzata una sola volta, la precisione analitica espressa come deviazione massima del valore medio. Le sigle TM, BU ed MN contraddistinguono i campioni provenienti rispettivamente da Terra Mala, Serra S'Illixi e Monte Narba

Le temperature di omogeneizzazione misurate nei reperti disponibili (in questo caso solo superficiali) cadono in un intervallo di valori abbastanza bassi (80°-100° C), assai simili a quelli dei campioni raccolti in analoghe condizioni negli altri due settori considerati.

In base ai valori delle temperature di deposizione così calcolati (min. 80° - max. 120° C), le mineralizzazioni in esame si possono considerare «epitermali».

b) *Composizione isotopica del quarzo e della calcite*

I risultati delle analisi isotopiche sono riportati nella Tab. 1, e in forma grafica nelle Fig. 2 e 3, allo scopo di mettere meglio in evidenza la variabilità dei parametri isotopici nelle singole località.

Una breve descrizione dei campioni esaminati è data in appendice.

Le composizioni isotopiche del carbonio e dell'ossigeno della calcite variano entro limiti abbastanza ampi e non presentano significative differenze nei tre gruppi di campioni. Per quanto riguarda il quarzo non è possibile fare un raffronto tra

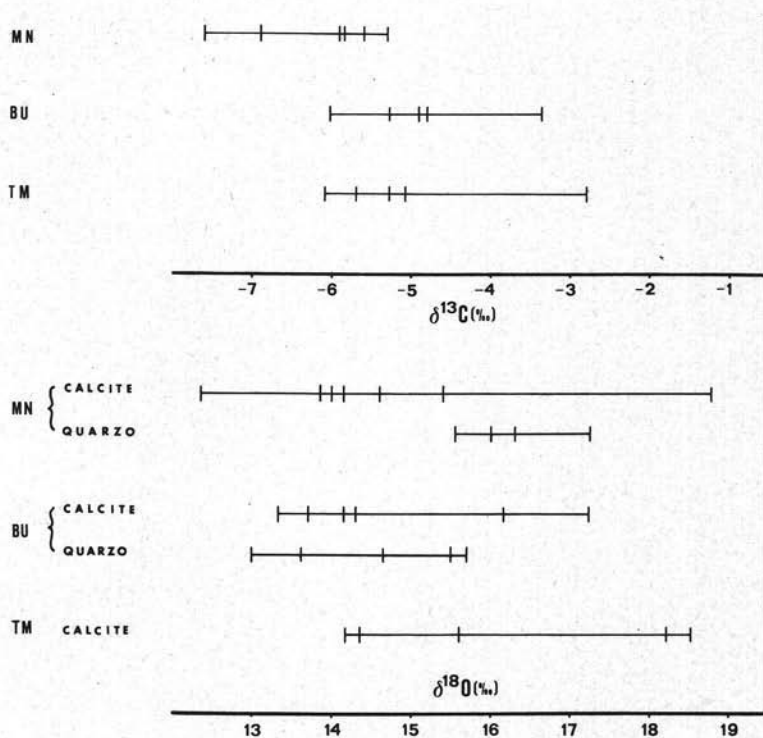


Fig. 2. — Variabilità di $\delta^{18}\text{O}_{\text{Qtz}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{Ct}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ct}}$ a Monte Narba, Serra S'Illixi e Terra Mala.

le tre località, non essendo disponibili campioni di questo minerale per la zona di Terra Mala. Negli altri due settori si rileva che i valori di $\delta^{18}\text{O}$ sono generalmente più uniformi di quelli della calcite coesistente e che, inoltre, tendono ad essere più elevati nei campioni di M. Narba.

Queste prime osservazioni già consentono di inquadrare, sia pure nelle grandi linee, il processo genetico dei due minerali. La calcite, infatti, sembra essersi formata in condizioni chimico-fisiche abbastanza variabili, senza differenze sostanziali nelle

tre località. Per il quarzo, invece, è probabile che le condizioni di deposizione nelle zone di M. Narba e di Serra S'Ilixi non siano state analoghe. Approfondiremo più avanti il significato di queste indicazioni.

b.1) Frazionamento isotopico dell'ossigeno tra minerali coesistenti

Considerazioni cristallografiche, suffragate da osservazioni compiute su un gran numero di rocce ignee e metamorfiche e di depositi idrotermali, hanno portato alla conclusione che il quarzo in ogni associazione in cui figura presenta un rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ più elevato degli altri minerali in paragenesi, se tra questi sussistono condizioni di equilibrio isotopico (TAYLOR, 1967).

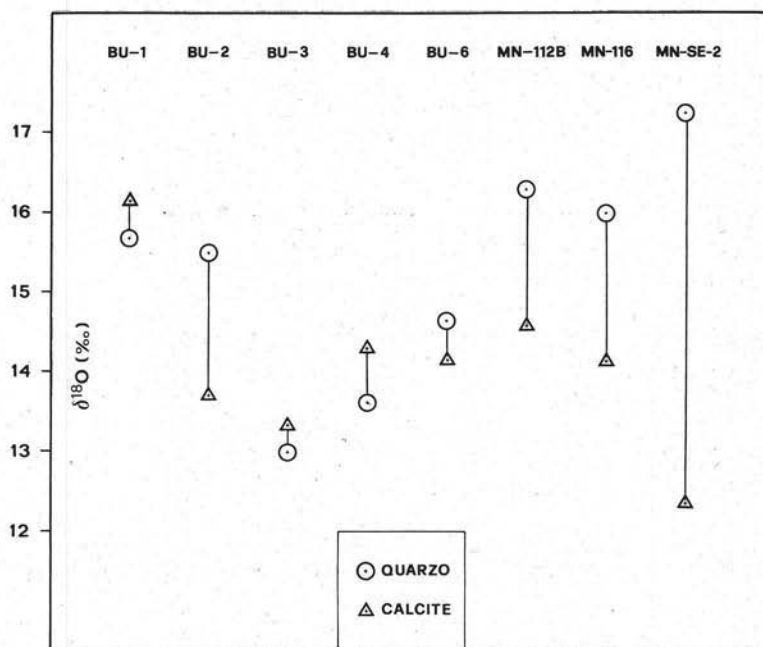


Fig. 3. — Rappresentazione grafica della composizione isotopica del quarzo e della calcite nei campioni in cui i due minerali coesistono.

Nei campioni BU-1, BU-3 e BU-4, nei quali $\delta^{18}\text{O}_{\text{qtz}} < \delta^{18}\text{O}_{\text{ct}}$ (Tab. 1 e fig. 3), è quindi evidente uno stato di disequilibrio, molto probabilmente dovuto ad una formazione non contemporanea dei due minerali; più precisamente, il quarzo si sarebbe depositato prima della calcite ad una temperatura più elevata (CLAYTON e EPSTEIN, 1958). Il rispetto della suddetta regola è però solo un criterio necessario, ma non sufficiente, per stabilire l'esistenza o meno di uno stato di equilibrio isotopico. A tale scopo occorrerebbe infatti analizzare almeno tre minerali dell'associazione, e se sono note le relazioni che esprimono il frazionamento isotopico dell'ossi-

geno tra ciascuna coppia di questi e la temperatura, si possono calcolare tre temperature « isotopiche » che teoricamente, in condizioni di equilibrio, dovrebbero risultare concordanti. Nel nostro caso ciò non è possibile essendo disponibile il solo « geotermometro » quarzo-calcite, ricavabile dalle analoghe relazioni relative ai sistemi quarzo-acqua e calcite-acqua:

$$1000 \ln \alpha_{(\text{qtz-H}_2\text{O})} = 3,57 (10^6/T^2) - 2,73 \quad (3)$$

$$1000 \ln \alpha_{(\text{ct-H}_2\text{O})} = 2,78 (10^6/T^2) - 3,39 \quad (4)$$

In entrambe le equazioni, α è il fattore di frazionamento isotopico dell'ossigeno tra il minerale considerato e l'acqua definito dalla (2) e T è la temperatura assoluta.

La (3) è una relazione semiempirica che, in mancanza di una curva sperimentale soddisfacente, è stata frequentemente applicata in questi ultimi anni a problemi riguardanti depositi idrotermali, rocce metamorfiche e rocce ignee. Recentemente, tuttavia, sono apparse in letteratura altre tre relazioni relative a questo sistema, due sperimentali per temperature comprese tra 200° e 500° C e tra 500° e 750° C rispettivamente (CLAYTON et al., 1972) ed una, basata su considerazioni teoriche,

TABELLA 2

Temperature « isotopiche » di deposizione di coppie quarzo-calcite, calcolate nei campioni per i quali $1000 \ln \alpha > 0$

CAMPIONE	TEMPERATURA ISOTOPICA (°C)
BU - 2	574
BU - 6	<1000
MN - 112B	607
MN - 116	552
MN-SE-2	163

valida tra 500° ed 800° C (BOTTINGA e JAVOY, 1973). A queste abbiamo però preferito la (3) in quanto la prima delle due equazioni di CLAYTON et al. (1972) richiede probabilmente una revisione per temperature inferiori ai 300° C (O'NEIL et al., 1973), cioè proprio nel campo di nostro presumibile interesse, e le altre due relazioni sono considerate valide per temperature ben al di sopra di quelle che caratterizzano gli ambienti di deposizione idrotermale.

La (4), infine, è una equazione ricavata sperimentalmente da O'NEIL et al. (1969) e valida tra 0° e 500° C.

Combinando la (3) e la (4) sono state calcolate, per il gruppo di campioni nei quali $\delta^{18}\text{O}_{\text{qtz}} > \delta^{18}\text{O}_{\text{ct}}$ (e quindi $1000 \ln \alpha_{(\text{qtz-ct})} > 0$), le temperature di deposizione riportate nella Tab. 2. Tra queste, solo quella ottenuta dal campione MN-SE-2 (160° C circa) è ragionevole e, come discuteremo più in dettaglio tra breve, assai prossima a quelle ricavate dallo studio delle inclusioni fluide nella fluorite presente in altri campioni provenienti dalla stessa località.

È quindi lecito ritenere che nel campione MN-SE-2 i minerali analizzati si siano depositati in condizioni di equilibrio isotopico, od almeno molto prossime ad esso. Per gli altri campioni di questo gruppo (BU-2, BU-6, MN-112B ed MN-116), le «temperature» calcolabili sono certamente troppo elevate (Tab. 2); in essi, quindi, quarzo e calcite non sono in equilibrio tra loro, sebbene il discostamento da tale stato sia qui meno marcato, ovviamente, che nei campioni nei quali $\delta^{18}\text{O}_{\text{qtz}} < \delta^{18}\text{O}_{\text{ct}}$. La spiegazione più semplice ed immediata di una simile situazione è sostanzialmente quella già prospettata per BU-1, BU-3 e BU-4 e cioè che i due minerali, benchè coesistenti, non siano cogenetici. GARLICK e EPSTEIN (1966) interpretano in questo modo la forte viabilità del frazionamento isotopico dell'ossigeno tra quarzo e carbonati osservata nel deposito mineralizzato di Butte (Montana). I due minerali potrebbero essersi semplicemente depositati in tempi successivi e quindi in condizioni chimico-fisiche diverse, soprattutto per quanto riguarda la temperatura; oppure si può pensare che la calcite, che molto più facilmente del quarzo subisce scambi isotopici in ambiente idrotermale (CLAYTON et al., 1968), abbia continuato a riequilibrarsi con le soluzioni mineralizzanti in via di raffreddamento.

Entrambi questi processi possono provocare un aumento del rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ della calcite, che tenderebbe così ad avvicinarsi a quello del quarzo coesistente. Il valore di $1000 \ln \alpha_{(\text{qtz-ct})}$ risulterà perciò minore di quello che si misurerebbe se i due minerali fossero cogenetici ed in equilibrio isotopico tra loro.

Osserviamo tuttavia che un fenomeno di scambio post-deposizionale analogo a quello ora descritto non dovrebbe avere interessato sensibilmente il campione MN-SE-2, in quanto la calcite in esso presente è caratterizzata dal valore di $\delta^{18}\text{O}$ più basso misurato nel presente lavoro.

L'applicazione della (3) o della (4) permette di calcolare il rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ della fase acquosa del fluido idrotermale ⁽¹⁾ in equilibrio col quarzo e la calcite del campione MN-SE-2 alla temperatura isotopica calcolata. Va osservato che in generale un simile procedimento non è rigorosamente corretto, in quanto è stato recentemente dimostrato che la concentrazione e la natura dei sali presenti in una soluzione acquosa possono esercitare un'influenza apprezzabile sugli equilibri isotopici in giuoco (TRUESDELL, 1974). Tuttavia, l'equazione relativa al sistema quarzo-acqua da noi adottata è in realtà una relazione semiempirica, per cui il valore di $\delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ che ci permette di calcolare si può ritenere verosimile.

Per il suddetto campione si ottiene $\delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})} = +1,0$. Se i tre giacimenti considerati hanno tratto origine dallo stesso tipo di soluzioni mineralizzanti, possiamo tentare di usare questo dato per valutare i campi di variabilità della temperatura

(1) L'aggettivo «idrotermale» è da noi usato nel senso definito da WHITE (1957) e da SHEPPARD et al. (1969) e cioè per indicare ogni acqua o fluido la cui temperatura sia apprezzabilmente più alta (in pratica, di almeno 5° C) di quella dell'ambiente circostante, senza implicazioni genetiche.

di deposizione della calcite, la quale, come abbiamo visto, tende più facilmente del quarzo verso uno stato di equilibrio isotopico con la soluzione madre, laddove tale stato non sia stato raggiunto da entrambi i minerali. A questo scopo occorre introdurre nella (4) i valori minimi e massimi di $\delta^{18}\text{O}$ misurati nei campioni di calcite provenienti da Terra Mala, Serra S'Illixi e Monte Narba, oltre al valore di $\delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ testè calcolato; si ottengono così rispettivamente le temperature di equilibrio massime e minime nei tre giacimenti.

Se queste dovessero risultare paragonabili a quelle ricavate dallo studio delle I.F., si avrebbe indubbiamente una conferma, oltre che della validità dei valori stessi, anche dell'attendibilità del valore di $\delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ adottato e dell'intervento di un unico tipo di soluzione nei processi minerogenetici sarrabesi, almeno nelle fasi di questi durante le quali si sono formati i minerali esaminati.

I risultati del calcolo sono riportati nella Tab. 3, unitamente ai campi di variabilità delle temperature di omogeneizzazione nelle tre zone considerate. Te-

TABELLA 3

Campi di variabilità delle temperature « isotopiche » di deposizione della calcite in equilibrio con acqua di $\delta^{18}\text{O} = +1,0$ e delle temperature di omogeneizzazione delle I.F. nella fluorite

GIACIMENTO	TEMPERATURE ISOTOPICHE(°C)	TEMPERATURE DI OMOGENEIZZA- ZIONE (°C)
Sa Terra Mala	93-138	80-100
Serra S'Illixi	105-149	100-115
Monte Narba	91-163	105-140

nuto conto delle approssimazioni introdotte nella valutazione delle temperature « isotopiche » e degli errori sperimentali, che in entrambi i casi comportano un errore di $\pm 10^\circ \text{C}$ circa, l'accordo fra le due serie di valori si può considerare soddisfacente.

Dal confronto dei dati ottenuti con i due metodi risulta che le temperature « isotopiche » risultano sistematicamente un po' più alte di quelle di omogeneizzazione. Ciò si può verosimilmente mettere in relazione col fatto che queste ultime sono state determinate esclusivamente su inclusioni nella fluorite, minerale di genesi mediamente tardiva nelle associazioni quarzo-calcite-fluorite del « Giacimento Argentifero ».

Entrambi i metodi geotermometrici, tuttavia, sono concordi nell'indicare, nel settore di Monte Narba, temperature di deposizione leggermente superiori a quelle relative agli altri due settori considerati.

b.2) Origine dei fluidi idrotermali

Il valore di $\delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ calcolato consente di avanzare alcune ipotesi circa l'origine dell'acqua che ha alimentato le soluzioni mineralizzanti attive nell'area sarrabese.

Possiamo subito escludere un contributo massiccio di acque magmatiche ⁽²⁾, essendo queste caratterizzate da valori di $\delta^{18}\text{O}$ notevolmente più elevati di quello da noi stimato ($7,5 \leq \delta^{18}\text{O} \leq 9$; TAYLOR, 1967).

Un massiccio contributo di acque di origine profonda, del resto, mal si accorda con il carattere supergenico che si tende ad attribuire al « Giacimento Argentifero » (VALERA, 1973, 1974 b).

Il dato isotopico ottenuto fa invece ritenere assai verosimile una derivazione delle soluzioni in esame da acque di superficie: meteoriche, marine e/o connate. La partecipazione delle acque meteoriche ai processi minerogenetici in ambiente idrotermale è un'eventualità ormai comunemente accettata (cfr. ad es. KRAUSKOPF, 1967) ed in molti casi chiaramente provata proprio sulla base di dati isotopici (GARLICK e EPSTEIN, 1966; SHEPPARD et al., 1969; OHMOTO e RYE, 1970; TAYLOR, 1973; O'NEIL e SILBERMAN, 1974; ed altri). In genere, le acque meteoriche sono caratterizzate da valori di $\delta^{18}\text{O}$ più negativi di quello da noi ricavato; tuttavia, in località costiere o insulari situate alle nostre latitudini, si possono riscontrare valori di questo parametro non drasticamente differenti dal nostro dato (cfr. ad es. IAEA, 1971, 1973), a causa del contributo dato al vapore acqueo atmosferico dall'evaporazione delle acque marine circostanti. È assai probabile che la composizione isotopica delle precipitazioni sulla regione sarrabese, all'epoca in cui si sono formate le mineralizzazioni, sia stata influenzata da fenomeni di questo tipo, date le peculiari caratteristiche paleogeografiche locali.

Si deve inoltre tener conto della possibilità che i fluidi meteorico-idrotermali, circolando a temperature relativamente elevate nelle formazioni rocciose, assai più ricche in ^{18}O , abbiano interagito con queste assumendo rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ più alti di quello iniziale, analogamente a quanto osservato da CRAIG (1963) in numerose aree geotermiche. Un processo di scambio di questo tipo, nel quale il serbatoio di ossigeno è costituito dalle stesse rocce attraversate dalle soluzioni idrotermali, implica evidentemente un rapporto acqua/roccia non elevato.

L'ipotesi di un'origine marina delle soluzioni mineralizzanti è suggerita dalla sorprendente identità tra il valore di $\delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ calcolato e quello delle acque attuali del Mediterraneo (BOWEN, 1966), e trova sostegno, tra l'altro, nella relazione diretta che sembra esistere tra la persistenza dell'ambiente creatosi in seguito alla trasgressione marina eocenica che ha interessato i settori centro-orientali del Sárrabus-Gerrei

(2) Per « acqua magmatica » si intende una soluzione acquosa che ha intimamente interagito, sotto il profilo chimico ed isotopico, con una massa magmatica o con un corpo igneo a temperature magmatiche, senza implicazioni circa la sua origine remota (SHEPPARD et al., 1969).

e la profondità delle mineralizzazioni argentifere ivi esistenti rispetto al penepiano eotriassico (VALERA, 1974 *b*). Quest'ipotesi, tuttavia, non sembra in grado di dare una spiegazione immediata dei valori di $\delta^{13}\text{C}$, tipicamente ≤ -5 , presentati dalla maggior parte dei campioni di calcite analizzati. Essa infatti implica che le fasi carbonatiche del giacimento si siano formate essenzialmente a spese del grande serbatoio di carbonio costituito dal bicarbonato marino, caratterizzato da valori di $\delta^{13}\text{C}$ prossimi a 0; una tale derivazione appare però improbabile sulla base dei valori del frazionamento isotopico del carbonio tra le varie specie carbonatiche in soluzione alle temperature di precipitazione da noi stimate (cfr. OHMOTO, 1972). Si dovrebbe quindi ammettere che del carbonio povero in ^{13}C si sia aggiunto a quello marino determinando un abbassamento del rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ del serbatoio di questo elemento nelle soluzioni idrotermali. Carbonio isotopicamente « leggero » potrebbe essere stato fornito, ad esempio, dai pigmenti carboniosi presenti nelle formazioni sedimentarie siluriche ospitanti i depositi in esame (argilloscisti carboniosi, diaspri neri, calcari nerastri reticolati); le sostanze carboniose di questo tipo presentano infatti in genere valori di $\delta^{13}\text{C}$ molto negativi (< -20 circa; CRAIG, 1953). A questo proposito si deve osservare che la presenza di abbondante calcite è caratteristica propria delle mineralizzazioni localizzate nella « formazione di Monte Narba » (SCHNEIDER, 1972); in giacimenti analoghi, ma ubicati in serie differenti, prive di carbonati o materiali carboniosi, la calcite è, per contro, solo sporadica.

In alternativa, i bassi valori del rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ottenuti si possono facilmente spiegare ammettendo un apporto di carbonio biogenico alle soluzioni idrotermali. Un meccanismo di questo tipo, che verosimilmente richiede una partecipazione, almeno parziale, di acque meteoriche ai processi connessi alla genesi ed all'evoluzione del « Giacimento Argentifero », ripropongono la prima ipotesi da noi formulata sull'origine delle soluzioni mineralizzanti attive nell'area sarrabese.

Considerazioni finali e conclusioni

L'indagine da noi condotta ha consentito di ottenere alcune significative informazioni sul processo genetico della calcite e del quarzo di ganga nel « Giacimento Argentifero » del Sárrabus. La calcite, generalmente, sembra essersi depositata in condizioni poco uniformi o comunque variabili. Le temperature « isotopiche » calcolate per questo minerale, nell'ipotesi che tra esso e la soluzione madre esistessero condizioni almeno prossime all'equilibrio isotopico, sono in soddisfacente accordo con quelle di omogeneizzazione delle I.F. nella fluorite coesistente nel « Giacimento ». Il fatto che i valori forniti dalla geotermometria isotopica siano sistematicamente un po' più alti di quelli ottenuti mediante l'altra tecnica può essere attribuito, oltre che alle approssimazioni introdotte, anche ad una genesi non esattamente contemporanea della calcite e della fluorite nel giacimento.

I dati ottenuti mediante entrambi i metodi sono comunque concordi nell'indicare che questi due minerali si sarebbero formati, nell'area di Monte Narba, a temperatura in media leggermente più alta che negli altri settori del « Giacimento Argentifero » considerati.

Nella maggior parte dei campioni, il quarzo e la calcite coesistenti non sono in equilibrio isotopico tra loro. È probabile che, in questi casi, il primo si sia depositato ad una temperatura più alta della calcite e che, a differenza di questa, non si sia completamente riequilibrata con la soluzione madre in via di raffreddamento.

Basandosi sui dati analitici relativi all'unico campione nel quale quarzo e calcite sembrano coesistere in equilibrio isotopico, è stato calcolato, per la fase acquosa della soluzione idrotermale, un valore di $\delta^{18}\text{O} = +1,0$, indicativo di una partecipazione di acque di superficie ai processi minerogenetici attivi nella regione del Sàrrabus. I dati attualmente disponibili non ci consentono di stabilire in modo univoco se si tratti di acque di origine meteorica o marina; entrambe le eventualità, del resto, risultano compatibili con l'evoluzione geologica ed i caratteri paleogeografici della Sardegna sud-orientale.

Gli AA. desiderano ringraziare il prof. MARIO FORNASERI per la revisione critica del manoscritto ed il sig. ALBERTO FRUSCALZO per la collaborazione prestata nell'esecuzione delle analisi spettrometriche.

Appendice

Descrizione dei campioni analizzati

- TM 103: calcite microgranulare, localmente geminata, ospitante fluorite euedrale (cubi).
- TM 104: Calcite macrogranulare, variamente geminata, tardiva su fluorite euedrale, con minerali e pigmenti opachi, addensati ai bordi di contatto calcite-fluorite.
- TM 105: Calcite ad abito cristallino in vena tardiva nella fluorite, con minerali opachi.
- TM 106: Calcite in grandi individui con scarsi pigmenti scuri e minerali opachi.
- TM 107: Calcite in grandi plaghe microgranulari, spesso pigmentata di scuro, tardiva rispetto ad un quarzo granulare, fratturato.
- BU 1: calcite in grandi individui, geminata polisinteticamente, ospitante individui di calcite geminata con lamine molto deformate, con fratturine cicatrizzate da calcite microgranulare.
- BU 2: quarzo da microgranulare a granulare, pseudomorfo di fluorite, con relitti di fluorite non sostituiti, con minerali opachi.
- BU 3: quarzo da granulare a microgranulare, con aggregati a pettine, antecedente fino a penecontemporaneo rispetto a calcite in grandi individui.

- BU 4: quarzo in aggregati a pettine, localmente microgranulare, antecedente fino a penecontemporaneo a calcite in grandi individui geminati polisinteticamente.
- BU 5: calcite in grandi individui, con frequente geminazione polisintetica, punteggiata da minerali opachi, fratturata e ricementata da calcite microgranulare. Ingloba frammenti derivati probabilmente da roccia incassante (costituiti da un feltro irrisolvibile).
- BU 6: breccia di quarzo cementata da fluorite e calcite.
- MN 103: calcite in grandi plaghe, geminata polisinteticamente, ospitante granuli di una calcite precedente e cristalli isolati di quarzo contemporaneo, tardiva su quarzo granulare terminato da aggregati a pettine.
- MN 105: quarzo microgranulare con terminazioni a pettine, fratturato e cementato da calcite, pigmentata di sostanze opache, granulare, talora geminata.
- MN 106: quarzo da granulare a microgranulare, in elementi isolati o plaghette fratturate, con elementi di calcite precedente, cementato da calcite microgranulare fino a macrogranulare tardiva.
- MN 112 A: calcite in grandi individui geminati polisinteticamente, a lamine deformate, ospitante quarzo microgranulare in piccole plaghe, associata a quarzo calcedonioso tardivo (abbondante) che la sostituisce marginalmente e ne ospita relitti non sostituiti.
- MN 112 B: quarzo da antecedente a penecontemporaneo alla calcite (in plaghe geminate polisinteticamente) con minerali opachi, da micro a macrogranulare.
- MN 115: quarzo in individui singoli a terminazioni cristalline, equigranulari, associato e contemporaneo a carbonati microgranulari, con abbondanti elementi opachi: il tutto evidentemente contemporaneo.
- MN 116: calcite da micro- a macrogranulare, con minerali opachi, associata ad un nodulo di quarzo microgranulare terminato da una corona di quarzo a pettine, con minerali opachi, tardivo rispetto alla calcite (contiene relitti di sostituzione della calcite).
- MN SE 2: calcite macro e microgranulare, con quarzo (micro e medio granulare; calcedonioso; a pettine), penecontemporanei (relitti di sostituzione di calcite nel quarzo e venule di calcite nel quarzo).

BIBLIOGRAFIA

- BOTTINGA Y. & JAVOY M. (1973) - *Comments on oxygen isotope geothermometry*. Earth Planet. Sci. Letters, 20, 250-265.
- BOWEN R. (1966) - *Paleotemperature analysis*. Amsterdam: Elsevier, 265 pp..
- CLAYTON R.N. & EPSTEIN S. (1958) - *The relationship between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in coexisting quartz, carbonate, and iron oxides from various geological deposits*. J. Geol., 66, 352-371.
- CLAYTON, R.N., MUFFLER, L.J.P. & WHITE, D.E. (1968) - *Oxygen isotope study of calcite and silicates of the River Ranch n. 1 Well, Salton Sea geothermal field, California*. Am. J. Sci., 266, 968-979.
- CLAYTON R.N., O'NEIL J.R. & MAYEDA T.K. (1972) - *Oxygen isotope exchange between quartz and water*. J. Geophys. Res., 77, 3057-3067.

- COCOZZA T., JACOBACCI A., NARDI R., SALVADORI I. (1974) - *Schema stratigrafico-strutturale del massiccio sardo-corso e minerogenesi della Sardegna*. Mem. Soc. Geol. It., 13, 85-186.
- CRAIG H. (1953) - *The geochemistry of the stable carbon isotopes*. Geochim. Cosmochim. Acta, 3, 53-92.
- CRAIG H. (1957) - *Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide*. Geochim. Cosmochim. Acta, 12, 133-149.
- CRAIG H. (1961) - *Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters*. Science, 133, 1833-1834.
- CRAIG H. (1963) - *The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas*. Nuclear geology on geothermal areas (ed. E. Tongiorgi), 17-53.
- DEL MORO A., DI SIMPLICIO P., RITA F. (1972) - *Lineamenti geopetrologici del cristallino sardo. Età radiometrica delle plutoniti del settore Ogliastra-Gallura*. Miner. Petr. Acta, 18, 245-254.
- ENGEL A.E.J., CLAYTON R.N. & EPSTEIN S. (1958) - *Variations in oxygen isotopic composition of carbon and oxygen in Leadville limestone (Mississippian, Colorado) and its hydrothermal and metamorphic phases*. J. Geol., 66, 374-393.
- GARLICK G.D. & EPSTEIN S. (1966) - *The isotopic composition of oxygen and carbon in hydrothermal minerals at Butte, Montana*. Econ. Geol., 61, 1325-1335.
- GHEZZO C., GUASPARRI G., SABATINI G. (1972) - *Lineamenti geopetrologici del cristallino sardo. Le plutoniti e la loro successione negli eventi intrusivi*. Miner. Petr. Acta, 18, 205-234.
- KLEVTSOV P.V. & LEMMLEIN G.G. (1959) - *Pressure corrections for the homogenization of aqueous NaCl solutions*. Akad. Nauk. SSSR, Doklady, 128 (6), 1250-1253 (trad. in Amer. Geol. Inst. Doklady of the Acad. of Sciences of USSR, 128 (1-6), 995-997 (1960)).
- KRAUSKOPF K.B. (1967) - *Source rocks for metal-bearing fluids*. Geochemistry of hydrothermal ore deposits (H. L. Barnes ed.), New York; Holt, Rinehart & Winston, 1-33.
- IAEA - Technical Reports Series N. 129 (1971) - *Environmental isotope data no 3: world survey of isotope concentration in precipitation (1966-1967)*. IAEA, Vienna, 402 pp..
- IAEA - Technical Reports Series n. 147 (1973) - *Environmental isotope data no 4: world survey of isotope concentration in precipitation (1968-1969)*. IAEA, Vienna, 334 pp..
- MC CREA J.M. (1950) - *The isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale*. J. Chem. Phys., 18, 849-857.
- OHMOTO H. & RYE R. O. (1970) - *The Bluebell mine, British Columbia. I. Mineralogy, paragenesis, fluid inclusions, and the isotopes of hydrogen, oxygen, and carbon*. Econ. Geol., 65, 417-437.
- OHMOTO H. (1972) - *Systematics of carbon and sulfur isotopes in hydrothermal ore deposits*. Econ. Geol., 67, 551-578.
- O'NEIL J.R., CLAYTON R.N. & MAYEDA T.K. (1969) - *Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates*. Jour. Chem. Phys., 51, 5547-5558.
- O'NEIL J.R., SILBERMAN M.L., FABBI B.P. & CHESTERMAN C.W. (1973) - *Stable isotope and chemical relations during mineralization in the Bodie Mining District, Mono County, California*. Econ. Geol., 68, 765-784.
- O'NEIL J.R. & SILBERMAN M.L. (1974) - *Stable isotope relations in epithermal Au-Ag deposits*. Econ. Geol., 69, 902-909.
- ROBINSON B.W. & OHMOTO H. (1973) - *Mineralogy, fluid inclusions and stable isotopes of the Echo Bay U-Ni-Ag-Cu deposits, Northwest Territories, Canada*. Econ. Geol., 68, 635-656.
- RYE R. O. (1966) - *The carbon, hydrogen and oxygen isotopic composition of the hydrothermal fluid responsible for the lead-zinc deposits at Providencia, Zacatecas, México*. Econ. Geol., 61, 1399-1427.
- SCHNEIDER H.J. (1972) - *Schichtgebundene NE-Metall- und F-Ba- Lagerstätten in Sarrabus-Gerrei-Gebiet, SE-Sardinien. I. Bericht zur Lagerstättenkunde und Geologie*. N. Ja. Miner. Mh., H. 12, 529-541.

- SHEPPARD S. M. F., NIELSEN R. L. & TAYLOR H. P. Jr. (1969) - *Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from porphyry copper deposits*. Econ. Geol., 64, 755-777.
- SHEPPARD S. M. F., NIELSEN R. L. & TAYLOR H. P. Jr. (1971) - *Hydrogen and oxygen isotope ratios in minerals from porphyry copper deposits*. Econ. Geol., 66, 515-542.
- SUGISAKI R., JENSEN M. L. (1971) - *Oxygen isotope studies of silicate minerals with special reference to hydrothermal mineral deposits*. Geochem. J., 5, 7-21.
- TAYLOR H. P. Jr. (1967) - *Oxygen isotope studies of hydrothermal mineral deposits*. Geochemistry of hydrothermal ore deposits (H. L. Barnes ed.), New York; Holt, Rinehart & Winston, 109-142.
- TAYLOR H. P. Jr. (1973) - $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ evidence for meteoric-hydrothermal alteration and ore deposition in the Tonopah, Comstock Lode, and Goldfield Mining Districts, Nevada. Econ. Geol., 68, 747-764.
- TAYLOR H. P. Jr. & EPSTEIN S. (1962) - *Relation between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. I. Principles and experimental results*. Bull. Geol. Soc. Am., 73, 461-480.
- TRAVERSO S. (1890) - *Note sulla geologia e sui giacimenti argentiferi del Sárrabus (Sardegna)*. F. Casanova ed., Torino, 57 pp.
- TRUESDELL A. H. (1974) - *Oxygen isotope activities and concentrations in aqueous salt solutions at elevated temperatures: consequences for isotope geochemistry*. Earth Planet. Sci. Letters, 23, 387-396.
- VALERA R. (1967) - *Le mineralizzazioni del Sárrabus (Sardegna sud-orientale) - Nota 1: Sa Terra Mala*. Res. Ass. Min. Sarda, 72 (7), 49-87.
- VALERA R. (1972) - *Mineralizzazioni a fluorite del Sárrabus (Sardegna sud-orientale). Nota 1: Il «Giacimento Argentifero»*. Atti Giorn. St. Fluoriti Ital., cap. 3/18a, 405-430.
- VALERA R. (1973) - *Processi di rimobilizzazione e riconcentrazione in alcuni giacimenti del Sárrabus (Sardegna sud-orientale)*. Atti Fac. Ing. Univ. Cagliari, 1 (1), 65-70.
- VALERA R. (1974 a) - *Appunti sulla morfologia, termometria e composizione delle inclusioni fluide di fluoriti sarde*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 30, 459-480.
- VALERA R. (1974 b) - *Genesi ed evoluzione delle mineralizzazioni del Sárrabus*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 30, 1081-1108.
- VALERA R., PRETTI S. (1970) - *La mineralizzazione del Sárrabus (Sardegna sud-orientale) - Nota 3: Tuviois*. Res. Ass. Min. Sarda, 75 (4), 1-41.
- WHITE D. E. (1957) - *Thermal waters of volcanic origin*. Geol. Soc. Amer. Bull., 68, 1637-1658.