

Frazionamento isotopico dell'ossigeno nell'acqua di cristallizzazione di gessi e kainiti di origine evaporitica

PAOLO CENSI

Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, Via Archirafi 36, 90123 Palermo

RIASSUNTO. — È stato misurato il fattore di frazionamento isotopico dell'ossigeno fra acqua di cristallizzazione della kainite e acqua della soluzione madre a 83° C. Esso è risultato uguale a 1,0141 con l'acqua di cristallizzazione arricchita in ^{18}O . I valori di composizione isotopica dell'ossigeno dell'acqua di cristallizzazione di campioni naturali, corretti per l'effetto di frazionamento, sono risultati compresi fra +9,1 e +10,6 per mille vs. SMOW, in accordo con i valori di $\delta^{18}\text{O}$ prevedibili per le brine all'atto della deposizione del minerale.

I risultati ottenuti indicano che l'analisi isotopica dell'acqua di cristallizzazione della kainite può essere un utile strumento per la ricostruzione delle condizioni di paleoambienti evaporitici.

Questo metodo, una volta calibrato in modo più approfondito, potrebbe risultare più affidabile di quello in uso, basato sull'analisi isotopica dell'acqua di cristallizzazione del gesso, la quale, essendo debolmente legata all'interno del reticolo cristallino, può subire sostituzioni post-deposizionali tali da modificare profondamente i valori di composizione isotopica originari.

Parole chiave: frazionamento isotopico, acqua di cristallizzazione, ambiente evaporitico.

OXYGEN ISOTOPIC FRACTIONATION OF THE WATER OF CRYSTALLIZATION OF GYPSUM AND KAINITE OF EVAPORITIC ORIGIN

ABSTRACT. — The oxygen isotope fractionation factor between the water of crystallization of kainite and the mother water has been experimentally determined. The obtained value has been 1.0141, the water of crystallization being enriched in ^{18}O . Corrected $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ value of natural samples resulted closely around +10‰ vs. SMOW, in good agreement with the $\delta^{18}\text{O}$ values of brines during precipitation of the mineral.

The obtained results indicate that the isotopic

analysis of the water of crystallization of kainite can be an useful tool to study evaporitic paleo-environments.

The method, after a more accurate calibration, may be more reliable than that based on the water of crystallization of gypsum. This water, in fact, is weakly bounded into the crystal lattice and can suffer remarkable post-depositional substitutions which alter the original isotopic composition.

Key words: isotopic fractionation, water of crystallization, evaporitic environment.

Introduzione

Lo studio della composizione isotopica dell'ossigeno e dell'idrogeno delle acque di cristallizzazione dei sali idrati di origine evaporitica è stato condotto da vari autori in relazione alle possibili informazioni paleo-ambientali che se ne possono trarre.

FONTES (1965) e FONTES e GONFIANTINI nel caso del gesso, MATSUO et al. (1972) nel caso di gaylussite e trona e STEWART (1974) nel caso della mirabilite hanno provato l'esistenza di frazionamenti isotopici dell'ossigeno e/o dell'idrogeno fra acqua di cristallizzazione del sale e soluzione madre. Nei minerali in questione si nota un arricchimento in ^{18}O e/o un impoverimento in D dell'acqua di cristallizzazione, ad eccezione della mirabilite la cui acqua di cristallizzazione risulta arricchita in D rispetto all'acqua madre.

Tali frazionamenti isotopici sono imputabili ad effetti connessi con la sfera di idratazione dei cationi coordinatori.

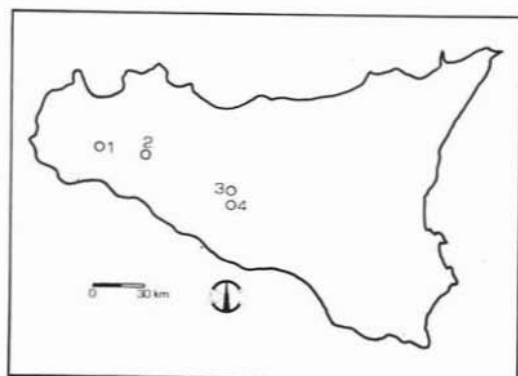
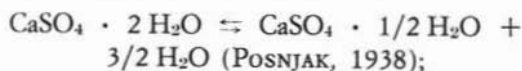


Fig. 1. — Localizzazione dei siti di campionamento. 1) Santa Ninfa; 2) Contessa Entellina; 3) Milena; 4) Montedoro.

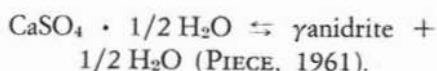
Conoscendo quindi i fattori di frazionamento (α) in gioco è possibile, almeno teoricamente, risalire all'originaria composizione isotopica delle acque madri durante il fenomeno evaporativo. In particolare tali ricostruzioni vengono facilitate dal fatto che, almeno nel caso del gesso che sino ad oggi è stata la fase maggiormente usata per tale tipo di indagini, i fattori di frazionamento dell'ossigeno e dell'idrogeno non sembrano risentire apprezzabilmente delle variazioni di temperatura (SOFER, 1978).

Unica limitazione a questo tipo di studio rimane la precisione con cui i valori di composizione isotopica delle acque di cristallizzazione rispecchiano l'originaria composizione delle brine dato che tali valori possono venire falsati da eventi post-deposizionali connessi a scambi isotopici con acque in condizioni ambientali diverse. L'acqua di cristallizzazione del gesso, in particolare, può risentire di effetti post-deposizionali a causa della particolare struttura del minerale (ONORATO, 1929; WOOSTER, 1936; GOSSNER, 1937) e per il fatto che il processo di disidratazione ad anidrite comporta la formazione di fasi intermedie (gesso $\rightarrow$ bassanite $\rightarrow$ yanidrite $\rightarrow$ β -anidrite).

Il gesso si trasforma in bassanite a 130° C ed 1 atm. secondo la reazione:



la bassanite, a sua volta, si trasforma in yanidrite a 170° C ed 1 atm. secondo la reazione:



Per temperature superiori ai 500° C, la yanidrite (solubile) si trasforma in β -anidrite (insolubile).

Nel gesso lo ione Ca^{2+} è in coordinazione con sei atomi di ossigeno appartenenti ai radicali SO_4^{2-} . Le molecole di acqua, a loro volta, si trovano in prossimità dei centri dei triangoli formati da due ossigeni dei radicali solfatici e dallo ione Ca^{2+} , e sono legate ai primi da ponti ad idrogeno (DEER et al., 1962).

La bassanite ha una struttura un poco diversa, sulla cui attribuzione cristallografica si è molto discusso, essendo per GALLITELLI (1933) monoclinica mentre per FLÖRKE (1952) romboedrica. Sembra comunque accertato che l'edificio cristallino sia formato da catene in cui si alternano gruppi SO_4^{2-} e ioni Ca^{2+} , con uno sviluppo massimo parallelo all'asse c . L'insieme di sei catene contigue dà luogo a sottili canali a sviluppo parallelo alla direzione di elongazione. In tali canali trovano posto le residue molecole dell'acqua di cristallizzazione dell'originario gesso (FLÖRKE, 1952). La rimozione di quest'acqua non comporta vistose riorganizzazioni a livello reticolare data la debolezza delle interazioni fra le molecole di acqua residue e gli ioni Ca^{2+} (GALLITELLI, 1933).

Tali caratteristiche strutturali del gesso determinano la possibilità che l'acqua di cristallizzazione del minerale, o parte di essa, venga sostituita da altre acque a seguito di processi di scambio post-deposizionali.

Scopo di questo studio è comprendere le cause dei frazionamenti isotopici indotti, nell'acqua di cristallizzazione del gesso dal processo di disidratazione. Nel contempo si vuole indagare la possibilità di utilizzare la composizione isotopica dell'acqua di cristallizzazione della kainite ($\text{K}_2\text{Mg}_2\text{Cl}_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) (KUHN e RITTER, 1958) per studi paleo-ambientali.

Il sistema gesso-bassanite-yanidrite

Metodologie analitiche e risultati ottenuti

Sono stati scelti 15 campioni di gesso (seleniti e balatini) provenienti da varie aree della serie gessoso-solfifera della Sicilia (fig.

TABELLA 1

Composizione isotopica dell'ossigeno e dell'idrogeno dei campioni di gesso studiati

Campione	Tipo di gesso	Acqua relativa alla transizione gesso-bassanite		Acqua relativa alla transizione bassanite-yanidrite		Acqua madre*	
		$\delta^{18}\text{O}$	δD	$\delta^{18}\text{O}$	δD	$\delta^{18}\text{O}$	δD
1	Selenite	+8.3	-18.0	+11.3	-13.6	+5.1	- 1.4
2	"	+7.6	-22.3	+11.0	-13.1	+4.9	- 6.1
3	"	+8.6	-21.4	+11.5	-16.1	+5.7	- 5.6
4	"	+8.1	-22.7	+11.9	-17.5	+5.5	- 5.9
5	"	+8.9	-10.7	+12.7	- 9.7	+5.8	+ 6.7
6	Balatino	+8.1	-28.7	+11.0	-24.2	+4.9	-12.2
7	"	+7.1	-30.2	+10.5	-25.4	+4.1	-13.8
8	"	+7.5	-23.1	+10.9	-17.7	+4.4	- 5.4
9	Selenite	+7.1	-28.4	+ 9.7	-24.8	+3.9	-10.9
10	"	+7.1	-28.1	+11.1	-23.4	+4.4	-11.4
11	Balatino	+5.1	-26.9	+ 9.5	-22.9	+2.5	- 8.9
12	"	+3.0	-41.5	+ 5.1	-37.7	+0.8	-23.6
13	"	+5.9	-31.4	+ 9.2	-26.2	+3.0	-13.3
14	"	+6.3	-29.8	+ 9.1	-25.4	+2.9	-11.9
15	Selenite	+5.1	-34.1	+ 8.3	-27.6	+2.1	-17.2

*: Valori corretti per l'effetto di frazionamenti isotopici dell'ossigeno ($\alpha = 1,004$; FONTES, 1965) e dell'idrogeno ($\alpha = 0,984$; FONTES e GONFIANTINI, 1967).

1). Un'aliquota di ciascun campione è stata polverizzata e sottoposta a disidratazione sotto vuoto secondo le metodologie proposte da FONTES (1965), così da estrarre quantitativamente l'acqua di cristallizzazione. Una seconda aliquota di ciascun campione è stata disidratata dapprima a 130°C , raccogliendo l'acqua di idratazione relativa alla transizione gesso-bassanite, e quindi a 450°C raccogliendo l'acqua residua legata alla struttura della bassanite stessa. Le tre aliquote di acqua così ottenute sono state sottoposte alla misura della composizione isotopica dell'ossigeno (EPSTEIN e MAYEDA, 1953) e dell'idrogeno (BIGEISEN et al., 1952). I valori di composizione isotopica sono riportati in unità $\delta\text{‰}$ contro lo standard V-SMOW (GONFIANTINI, 1978).

Al fine di controllare l'attendibilità delle misure i valori di composizione isotopica dell'acqua totale di cristallizzazione sono stati confrontati con i valori ponderati relativi alle estrazioni parziali.

La riproducibilità dei risultati è $\pm 0,3\text{‰}$ per il $\delta^{18}\text{O}$ e $\pm 1,8\text{‰}$ per il δD .

Dall'esame della tab. 1 si nota come le acque estratte durante la transizione bassanite-yanidrite siano arricchite il ^{18}O e D rispetto a quelle relative alla transizione gesso-bassanite. Gli arricchimenti isotopici

medi sono di $3,3\text{‰}$ per l'ossigeno e di $4,8\text{‰}$ per l'idrogeno. Inoltre le acque madri risultano diversamente arricchite in ^{18}O e D con composizioni isotopiche comprese fra $+0,8\text{‰}$ e $+5,8\text{‰}$ e fra $+6,7\text{‰}$ e $-23,6\text{‰}$ rispettivamente.

Discussione dei risultati

Dall'esame dei valori di composizione isotopica delle acque di cristallizzazione si avanza l'ipotesi che i gessi studiati siano di origine primaria. È però evidente come l'acqua di cristallizzazione ha subito processi di scambio che ne hanno modificato, talvolta in modo consistente, gli originari rapporti isotopici. I valori di composizione isotopica, corretti per gli effetti di cristallizzazione, risultano decisamente più negativi di quelli tipici delle acque madri dei gessi attuali (FONTES, 1966) (fig. 2).

Pur prendendo atto del peso avuto dai processi di scambio isotopico sopra esposti sull'originaria composizione isotopica delle acque estratte, non è plausibile supporre, per questi materiali, un'origine da acque meteoriche evaporanti. Le seleniti campionate, infatti, presentano *habitus* identico a quello di materiali analoghi di chiara origine primaria della quale, per

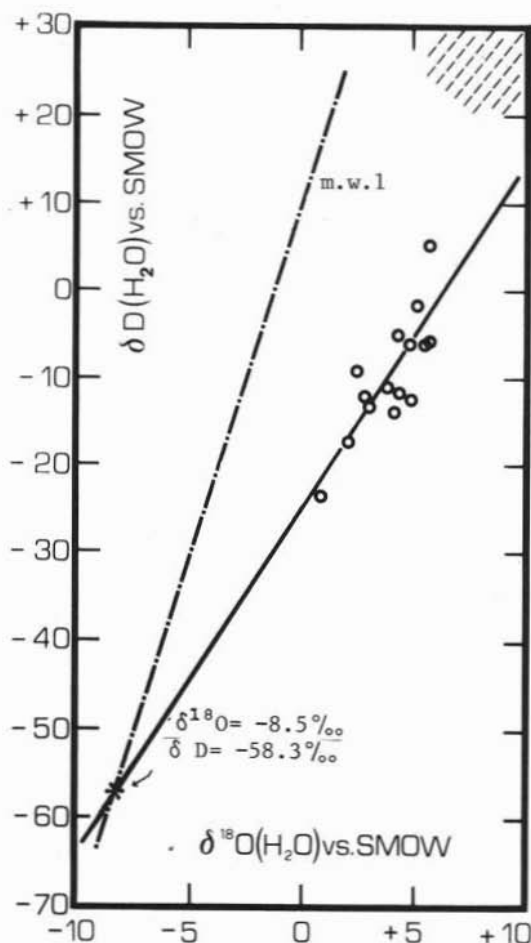


Fig. 2. — Composizione isotopica dell'ossigeno e dell'idrogeno (corretta per gli effetti di cristallizzazione) delle acque dei gessi. L'area a tratteggio rappresenta i valori di composizione isotopica delle acque madri dei gessi attuali (FONTES, 1966). Viene riportata per confronto la retta delle acque meteoriche (*m.w.1*) di CRAIG (1961).

altro, le seleniti sono considerate un tipico esempio. Inoltre, i valori di composizione isotopica relativi al punto di intersezione fra l'allineamento dei campioni studiati e la retta delle acque meteoriche (fig. 2) risultano troppo negativi per essere messi in relazione alle acque meteoriche attuali dell'area di provenienza dei campioni in studio (ALAIMO e CENSI, 1983).

Relativamente al frazionamento isotopico osservato fra l'acqua di cristallizzazione che si accompagna rispettivamente alla transizione gesso-bassanite e bassanite-yanidrite, que-

sto potrebbe essere spiegato in termini di energia di legame: nel reticolo del gesso le specie isotopiche dell'acqua con ^{18}O interagiscono più fortemente con il catione Ca^{2+} rispetto alla specie con ^{16}O ; inoltre i ponti a deuterio con l'ossigeno del solfato sono verosimilmente più stabili di quelli ad idrogeno.

I risultati sperimentali indicano, infatti, che nel reticolo del gesso fra le varie specie isotopiche dell'acqua, l' H_2^{16}O presenta legami meno forti. Quindi il fatto che durante la transizione gesso-bassanite si liberi acqua arricchita in isotopi leggeri rispetto a quella che si accompagna alla transizione bassanite-yanidrite può essere più chiaramente spiegato con una diversa energia di legame fra H_2^{16}O ed H_2^{18}O e della specie HD^{16}O e HD^{18}O . Inoltre per il medesimo motivo sembra che le interazioni fra ^{18}O dell'acqua e Ca^{2+} siano maggiori delle interazioni fra ^{16}O dell'acqua e Ca^{2+} . Inoltre non è da escludere che gli stessi ponti a deuterio con l'ossigeno del solfato siano più stabili di quelli ad idrogeno.

Dati preliminari sul fattore di frazionamento isotopico dell'ossigeno dell'acqua di cristallizzazione della kainite

Metodologie analitiche e risultati ottenuti

I campioni provengono da vari livelli della miniera di Racalmuto (AG). L'analisi diffrattometrica ai raggi X dei campioni ha evidenziato una mineralogia piuttosto monotona, caratterizzata dalla presenza, nella maggior parte dei casi, di kainite ed halite, talvolta accompagnate da modeste tracce di altre fasi (fig. 3 a).

40 g di ciascun campione in polvere sono stati disidratati in un'opportuna linea a vuoto a 370°C e l'acqua di cristallizzazione ottenuta è stata analizzata per i rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

La riproducibilità dell'intera procedura analitica è risultata di $\pm 0,25\%$.

I valori di composizione isotopica dell'ossigeno misurati vengono riportati in tab. 2.

La disidratazione della kainite ha dato luogo essenzialmente alla formazione di langbeinite (fig. 3 b). Tre prodotti disidratati sono stati quindi reidratati ad 83°C (BRAITSCH, 1971) con acqua a composizione

TABELLA 2

Valori misurati e corretti della composizione isotopica dell'ossigeno dell'acqua di cristallizzazione delle kainiti esaminate

Campione	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	$\delta^{18}\text{O}^*$ (SMOW)
MRC 1	+24.7	+10.6
MRC 2	+24.2	+10.1
MRC 3	+23.4	+ 9.3
MRC 4	+23.9	+ 9.8
MRC 5	+23.2	+ 9.1
MRC 6	+24.6	+10.5
MRC 7	+23.6	+ 9.5
MRC 8	+24.3	+10.2
MRC 9	+23.6	+ 9.5
MRC 10	+23.4	+ 9.3
MRC 11	+24.5	+10.4
MRC 12	+23.2	+ 9.1

* Valori corretti per l'effetto di frazionamento isotopico dovuto alla cristallizzazione della kainite (vedi tab. 3).

isotopica nota ($\delta^{18}\text{O} = -7,97\text{‰}$) ottenendo la completa conversione della langbeinite in kainite (fig. 3 c). La kainite così ottenuta è stata nuovamente disidratata e l'acqua di cristallizzazione analizzata per i rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

I valori di $\delta^{18}\text{O}$ misurati ed i relativi arricchimenti isotopici rispetto all'acqua madre sono riportati in tab. 3. Questi ultimi risultano pressoché uguali a + 14,1‰.

TABELLA 3

Composizione isotopica dell'ossigeno delle soluzioni (s) e delle acque di cristallizzazione (cw) delle kainiti neoformate, e relativi arricchimenti isotopici

Esperimento	$\delta^{18}\text{O}$ (s)	$\delta^{18}\text{O}$ (cw)	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$
1	-7.97	+5.91	1.0139	+13.9
2	-7.97	+6.07	1.0141	+14.1
3	-7.97	+6.23	1.0143	+14.3

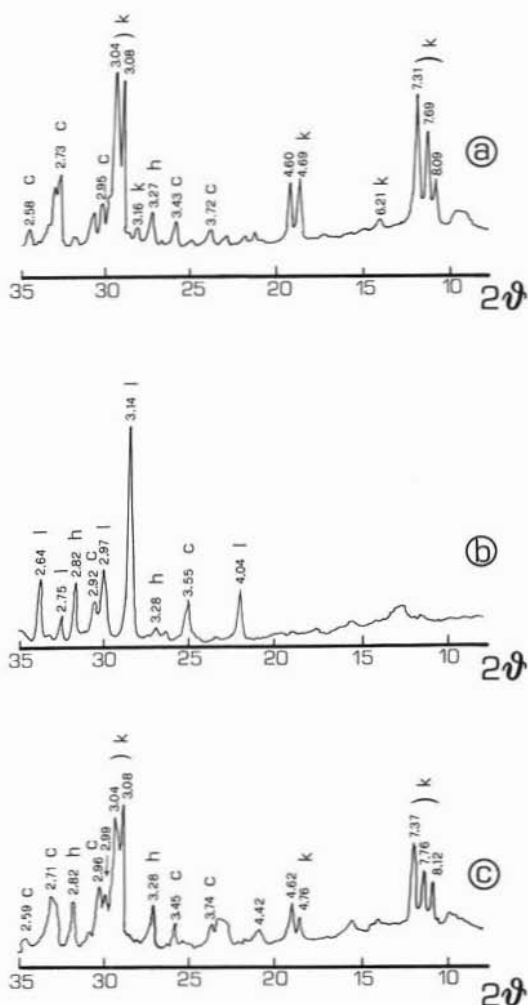


Fig. 3. — Diffattogramma del campione MRC 9 prima di essere sottoposto a disidratazione (a); diffattogramma dello stesso campione dopo il trattamento di disidratazione (b); diffattogramma dello stesso campione dopo la reidratazione (c). k: kainite; c: celestina; h: halite; l: langbeinite.

Il fattore di arricchimento così ottenuto può essere utilizzato per correggere i valori di $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua di cristallizzazione delle kainiti naturali esaminate. I valori corretti (tab. 2) risultano compresi fra + 9,1‰ e + 10,6‰ e potrebbero approssimare quelli originari dell'acqua madre. Ciò in considerazione del fatto che essi risultano notevolmente uniformi per i campioni analizzati ed in buon accordo con quelli prevedibili per un'acqua evaporata all'atto della precipitazione dei minerali solfatici.

L'elevato valore del fattore di frazionamento messo in luce per la cristallizzazione della kainite, soprattutto se paragonato a quello, più modesto, tipico del gesso, può essere giustificato con l'esistenza di una relazione lineare positiva fra $\alpha^{18}\text{O}_{(\text{cw-s})}$ ed il rapporto carica ionica/raggio nei cationi coordinatori di molecole d'acqua di idratazione (SOFER e GAT, 1972). Infatti il valore del fattore di frazionamento dell'ossigeno fra sfera di idratazione dello ione Mg^{2+} e soluzione riportato da SOFER e GAT (1972) appare sufficientemente prossimo a quello ottenuto sperimentalmente in questa sede.

Perché uno studio di questo tipo possa essere di reale ausilio ai fini di una ricostruzione paleoambientale è necessario operare ulteriori controlli sul fattore di frazionamento ottenuto in questa sede. Inoltre sarebbe un utile complemento lo stabilire l'indipendenza dell' $\alpha^{18}\text{O}$ fra acqua di cristallizzazione della kainite e brina madre rispetto alla variabile temperatura. Per il gesso tale comportamento è stato documentato per temperature fra i 17° C ed i 57° C.

Conclusioni

All'atto della deposizione, l'acqua di cristallizzazione del gesso risulta verosimilmente in disequilibrio isotopico rispetto all'acqua madre. Sono quindi possibili modificazioni isotopiche in sede post-deposizionale per scambi con acque interstiziali. Queste conclusioni si accordano con il fatto che, in ambiente di salina, gessi precipitati da 10-20 anni mostrano valori di $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ di +6‰ - +7‰ mentre le salamoie hanno

valori di $\delta^{18}\text{O}$ di +9‰ - +10‰ (LONGINELLI, 1979-80): processi di ricristallizzazione accompagnati da parziale scambio isotopico dell'acqua originaria con acque interstiziali possono spiegare l'impoverimento in ^{18}O osservato per le acque di cristallizzazione. Ne consegue, in accordo con le osservazioni di MATSUBAYA e SAKAI (1973) ed HALAS e KROUSE (1982), che il significato paleoambientale della composizione isotopica dei gessi è di incerta interpretazione, in particolare per evaporiti di vecchia età.

Nella kainite l'acqua di cristallizzazione dovrebbe essere più fortemente legata che nel gesso. Tuttavia processi di ricristallizzazione post-deposizionale possono alterare la composizione isotopica iniziale dell'acqua, come nel caso dei gessi. Il fatto che, nel caso specifico dei campioni studiati, i valori corretti di $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ siano uniformi ed abbastanza concordanti con quelli ottenuti da vari autori per salamoie evaporitiche attuali suggerisce che le kainiti esaminate non hanno probabilmente sofferto rilevanti fenomeni di ricristallizzazione o, comunque di interazioni con acque successivamente alla deposizione.

Resta comunque il fatto che anche per le kainiti sono possibili modificazioni degli originari rapporti isotopici dell'acqua di cristallizzazione.

Ciò nonostante lo strumento offerto dalla kainite è importante: il potere disporre, infatti, di un parametro ulteriore da accoppiare, ove possibile, al gesso, permetterà valutazioni paleoambientali più attendibili, in particolare nei casi in cui le due fasi solfatiche forniscano valori di composizione isotopica delle acque madri fra loro concordanti.

BIBLIOGRAFIA

- ALAIMO R., CENSI P. (1983) - *Determinazioni di $\delta^{18}\text{O}$ e di δD su campioni di acque sotterranee siciliane: implicazioni idrogeologiche e geotermiche*. Miner. Petrogr. Acta, 27, 183-200.
- BRAITSCHE O. (1971) - *Salt deposits their origin and composition*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- BIGEISEN J., PERLMAN M.L., PROSSER H.C. (1952) - *Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis*. Anal. Chem., 24, 1356.
- CRAIG H. (1961) - *Isotopic variations in meteoric waters*. Sciences, 133, 1702.
- DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN J. (1962) - *Rock-forming minerals*, Vol. 5. John Wiley & Sons, New York.
- EPSTEIN S., MAYEDA T. (1953) - *Variations of ^{18}O contents of waters from natural sources*. Geoch. Cosmoch. Acta, 4, 213.
- FLÖRKE O.W. (1952) - *Kristallographische und röntgenometrische Untersuchungen im System*

- $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Neues. Jahrb. Min. Abh., 84, 189.
- FONTES J.C. (1965) - *Fractionnement isotopique dans l'eau de cristallisation du sulfate de calcium*. Geol. Rund., 55, 172-178.
- FONTES J.C. (1966) - *Interêt d'une étude isotopique de l'évaporation. Cas de l'eau de mer*. Séanc. Acad. Sci. Paris, sér. D, 263, 1950-1953.
- FONTES J.C., GONFIANTINI R. (1967) - *Fractionnement isotopique de l'hydrogène dans l'eau de cristallisation du gypse*. Séanc. Acad. Sci. Paris, sér. D: 265, 4-6.
- GALLITELLI P. (1933) - *Ricerche sul solfato di calcio semiidrato e sull'anidrite solubile*. Period. Miner., 4, 132.
- GONFIANTINI R. (1978) - *Standards for stable isotope measurements in natural compounds*. Nature, 271, 534-536.
- GOSSNER B. (1937) - *Über sulfate und phosphate mit ähnlichem Kristallgitter*. Zeit. Krist., 96, 488.
- HALAS S., KROUSE H.R. (1982) - *Isotopic abundances of water of crystallization of gypsum from Miocene evaporite formation, Carpathian fore-deep, Poland*. Geoch. Cosmoch. Acta, 46, 293-296.
- KÜHN R., RITTER K.H. (1958) - *Der Kristallwassergehalt von Kainit und Löweit*. Kali u. Steinsalz, 2, 238-240.
- LONGINELLI A. (1979-80) - *Isotope geochemistry of some messinian evaporites: paleoenvironmental implications*. Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol., 29, 95-123.
- MATSUBAYA O., SAKAI H. (1973) - *Oxygen and hydrogen isotopic study on the water of crystallization of gypsum from Kuroko type mineralization*. Geochim. Journ., 7, 153.
- MATSUO S., FRIEDMAN I., SMITH G.I. (1972) - *Studies of quaternary saline lakes; I Hydrogen isotope fractionation in saline minerals*. Geoch. Cosmoch. Acta, 36, 427-436.
- ONORATO E. (1929) - *Über den Feinbau des Gipses*. Zeit. Krist., 71, 277.
- PIÈCE R. (1961) - *Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie simultanées du gypse et de ses produits de déshydratation*. Schw. Min. Petrogr. Mitt., 41, 303-310.
- POSNJAK E. (1938) - *The system $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$* . Amer. Jour. of Sci. Ser. 5, vol. 35A, p. 247.
- SOFER Z. (1978) - *Isotopic composition of hydration water of gypsum*. Geoch. Cosmoch. Acta, 42, 1141-1149.
- SOFER Z., GAT J.R. (1972) - *Activities and concentrations of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solutions: analytical and geophysical implications*. Earth Plan. Sc. Lett., 15, 232-238.
- STEWART M.K. (1974) - *Hydrogen and oxygen isotope fractionation during crystallization of mirabilite and ice*. Geoch. Cosmoch. Acta, 38, 167-172.
- WOOSTER W.A. (1936) - *On the crystal structure of gypsum: $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$* . Zeit. Krist., 94, 375.