

Studi isotopici su paragenesi a grafite, ankerite e siderite in rocce filladiche dei M. Peloritani (Sicilia): Le metamorfiti con polisolfuri metallici dell'Unità di Mandanici

PAOLO CENSI, PAOLO FERLA

Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica, Università, via Archirafi 36, 90123 Palermo

RIASSUNTO. — In questa sede vengono presentati i risultati di uno studio sulla composizione isotopica di varie fasi carbonatiche associate a grafite, rinvenute in una campionatura di dettaglio (51 campioni e oltre 130 determinazioni) lungo un sondaggio a carotaggio continuo che ha attraversato, per un centinaio di metri, le metamorfiti della U. Mandanici. Queste sono comprese tra i Marmi II e III (CENSI & FERLA, 1982) nella C.da Tripi del comune di Ali, nei M. Peloritani orientali.

La sequenza interessata, forse una clay-irostone in facies carbonatica di età cambriana, nella quale sono presenti grafite + ankerite o/e grafite + siderite, offre una non sempre accessibile possibilità di avere una stima attendibile delle temperature raggiunte durante il metamorfismo, una volta conosciuta l'entità del frazionamento isotopico del C fra le varie fasi coesistenti. Inoltre si ottengono utili informazioni sulle condizioni genetiche di quelle antiche formazioni nelle quali si rinvenivano interessanti tracce di polisolfuri metallici.

Le metamorfiti quarzitiche e specialmente quelle filladiche attraversate dal sondaggio, mostrano chiaramente una cristallizzazione blastica che diminuisce con la profondità. Nello stesso senso si ha una negativizzazione del $\delta^{13}\text{C}$ della grafite, da circa -14 a -21‰ (PDB-1) per tornare a circa -19‰ a fondo pozzo.

Ankerite e siderite compaiono da circa -39 m e presentano lungo il sondaggio valori di $\delta^{13}\text{C} \approx -7$ a -12‰ (PDB-1) piuttosto simili fra loro, o leggermente più positivi per la siderite. Del tutto analoghi invece risultano i $\delta^{13}\text{C}$ relativi alle due fasi, insieme o da sole ($\approx -4\text{‰}$ a -9‰). I due minerali sono precinematici.

L'andamento oscillatorio di questi dati con la profondità risulta paragonabile a quello notato per la grafite, a conferma di un sostanziale equilibrio isotopico raggiunto dal C, tra le varie fasi presenti, con la temperatura. Dati preliminari sembrano confermare uno stretto legame tra le oscillazioni notate ed il chimismo delle serie, come verrà approfondito in altra sede.

Questi carbonati formati in ambiente diagenetico, forse precoce, sono caratterizzati da $\delta^{13}\text{C}$ che già probabilmente risentivano del contributo di carbonio bio-

genico, ma in ogni caso oggi presentano rapporti isotopici del carbonio compatibili con un processo di riequilibrio isotopico con il carbonio libero, a causa del metamorfismo anche se di basso grado.

Si ritiene che il frazionamento isotopico fra questi minerali e la grafite sia molto simile a quello tra la dolomite e la grafite, tenuto conto dell'identico comportamento della ankerite e della siderite, e della struttura e composizione chimica della ankerite considerata come dolomite con minori domini di ferrodolomite (KUCHA & WIECZOREK, 1984).

Le temperature, stimate sulla base della equazione (dogr) riportata da WADA & SUZUCHI (1983), risultano in media prossime ai 375°C , in accordo con i dati petrografici.

L'intorno di queste temperature confermerebbe, per le successioni sottostanti i Marmi II un minore grado metamorfico, secondo uno schema che vede, in questi terreni, porzioni capovolte di un antico basamento preercinico.

Inoltre il rinvenimento di una antica sequenza sedimentaria a carbonati di Fe e ricca di sostanze organiche offre ulteriori spunti di verifica alla ipotesi (FERLA, 1982) di una origine premetamorfica delle tracce di polisolfuri metallici, presenti, non per semplice coincidenza, in queste rocce, anche se spesso sottoposti a rimobilizzazioni dovute ad eventi idrotermali più tardivi.

Parole chiave: Geotermometria isotopica, grafite, ankerite, siderite, filladi, Monti Peloritani.

ISOTOPIC STUDY ON THE GRAPHITE - ANKERITE - SIDERITE PARAGENESES IN SOME PHYLLITIC ROCKS FROM THE PELORITANI MOUNTS (SICILY): THE METAMORPHIC ROCKS WITH POLYMETALLIC SULPHIDES OF THE MANDANICI UNIT.

ABSTRACT. — The results of a study of the carbon and oxygen isotopic composition of different carbonatic minerals associated to graphite are reported here. The

samples were collected along a well-logging about 100 m deep which drills the metamorphic rocks of the Mandanici Unit.

This sequence, probably a cambrian carbonatic clay-ironstone, in which graphite-ankerite and/or graphite-siderite assemblage were found, can provide useful information about the temperatures achieved during the metamorphism, provided that the carbon isotopic fractionation factor between different minerals is known.

Quartzitic and phyllitic metamorphic rocks drilled by the well-logging, clearly show a blastic crystallization that decreases with depth. At the same time $\delta^{13}\text{C}$ values of graphite vary from -14 to -21 (PDB-1) to increase again up to about -19‰ near the bottom of the well-logging. Similar trends are shown by $\delta^{13}\text{C}$ of ankerite, siderite and graphite vs. well depth. This suggests that carbon isotopic equilibrium was reached by metamorphic assemblages. At the same time preliminary data seem to confirm a relationship between isotopic and chemical variations along the well-logging.

Oxygen and carbon isotopic values in ankerite and siderite samples are very similar. This evidence suggests that the carbon isotopic fractionation among ankerite, or siderite, and graphite is very similar respect of the dolomite-graphite carbon isotopic fractionation. This assumption is supported by data of KUCHA & WIECZOREK (1984) who show as the ankerite consists of a domain structure: a basal unit of dolomite with a minor domain of Fe-dolomite.

These carbonates — probably formed in a early diagenetic environment with originary $\delta^{13}\text{C}$ values affected by a contribution of «light» biogenic carbon — at present show that their carbon isotopic composition is in good agreement with an isotopic re-equilibrium, with a free carbon reservoir induced by the low-grade metamorphism.

The temperature estimated following the WADA and SUZUCHI (1983) equation are close to 375°C , in good agreement with petrographic evidence.

Key words: isotopic geothermometry, graphite, ankerite, siderite, phyllites, Peloritani Mounts.

Introduzione

Il presente studio riguarda campioni prelevati lungo un sondaggio a carotaggio continuo che ha attraversato i terreni metamorfici prealpini, dell'Unità Cenozoica di Mandanici in località Tripi (comune di Ali, Peloritani Orientali; Fig. 1).

Le metamorfite interessate dal carotaggio contengono paragenesi grafite \pm ankerite \pm siderite mentre la calcite risulta assente. Esse sono state analizzate per i rapporti isotopici $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ allo scopo di ottenere informazioni sia sulla temperatura del metamorfismo sia sulla genesi dei minerali.

Il materiale analizzato non risulta alterato da processi di ossidazione, i quali avrebbero potuto modificare gli originari rapporti isotopici dei carbonati ferriferi, in particolare quelli dell'ossigeno (FRITZ et al., 1971; TIMOFEYEVA et al., 1976).

Inquadramento geologico e petrografico

I Monti Peloritani (Sicilia) sono costituiti essenzialmente da un basamento polimetamorfico (Complesso Nord-Peloritano), del quale fanno parte le rocce studiate in questa sede, e da una copertura (Complesso Sud-Peloritano) (FERLA, 1972, 1974, 1982) di terreni in cui sono stati ritrovati fossili di età compresa tra il Cambriano superiore ed il Carbonifero inferiore (MAJESTÉ-MENJOUAS et al. 1986).

Sia il basamento che la copertura sono stati interessati dall'orogenesi ercinica e dall'orogenesi alpina. La prima si è attuata in un regime geodinamico di margine attivo (FERLA et al., 1982), ha deformato tutti questi terreni imponendo un bassissimo grado metamorfico ed una scistosità S_1 alla copertura, mentre nel basamento si sarebbe sviluppata una scistorità S_2 , sempre meno evidente con la profondità e con l'aumentare del metamorfismo.

Il progredire delle deformazioni e del conseguente raccorciamento crostale avrebbe provocato il rovesciamento di porzioni del basamento sulla propria copertura.

In epoca alpina si assiste all'ulteriore carreggiamento della precedente catena sulla nuova copertura mesozoica (Unità di Ali), accompagnato da molteplici scagliamenti dei motivi strutturali più antichi.

Le porzioni meno metamorfiche dell'antico basamento preercinico, esposte nell'Unità di Mandanici, coprono l'intervallo della facies degli scisti verdi in un ambiente barico basso-intermedio.

Queste metamorfite essenzialmente filladiche, spesso grafitose, con minori intercalazioni di quarziti, cloritoscisti e metabasiti, contengono due grossi livelli di marmi. Al di sopra di quello superiore (Marmi II) e specialmente fra i due orizzonti accennati, le filladi sono grafitose e, spesso, contengono vere e pro-

prie alternanze, da millimetriche a decimetriche, di livelli a siderite-ankerite, nonché un livello metrico di ankerite, poco al di sopra del marmo inferiore (Marmi III) (FERLA, 1982).

Lo studio isotopico dei carbonati di questa successione (CENSI e FERLA, 1982) ha evidenziato, per i due livelli di marmi, valori di $\delta^{13}\text{C}$ simili a quelli tipici delle piattaforme carbonatiche attuali delle Bermude o mesozoiche della Sicilia ($\delta^{13}\text{C} = +5 \div +2^0/00$ PDB-1).

pare caratterizzata da $\delta^{13}\text{C}$ fra -1.5 e $-7^0/00$.

Le metamorfiti attraversate dal sondaggio sono quarziti e filladi, con S_2 , talora notevolmente deformate con tracce di incipienti S_3 , ed appaiono, in genere, ricche in grafite. Presentano intercalazioni quarzose dello spessore variabile dal millimetro al decimetro. La ilmenite è un minerale accessorio sempre presente e costituisce, nei M. Peloritani, una caratteristica comune a tutte le filladi della sola Unità di Mandanici.

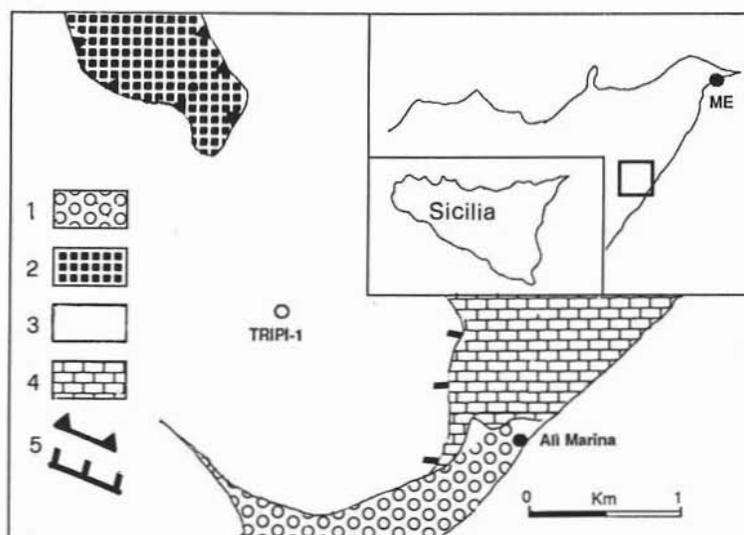


Fig. 1. — Schema geologico ed ubicazione del sondaggio TRIPI-1 nei Monti Peloritani (Sicilia). 1) Arenili e alluvioni; 2) Falda dell'Aspromonte; 3) Unità Mandanici; 4) Unità di Ali (FERLA & AZZARO, 1978); 5) Sovrascorrimenti — Geological sketch and TRIPI-1 well-logging location in the Peloritani Mounts (Sicily). 1) Recent; 2) Aspromonte nappes; 3) Mandanici Unit; 4) Ali Unit (FERLA & AZZARO, 1978); 5) Overthrusts.

Dati isotopici preliminari sui carbonati, presenti nelle filladi intercalate nei Marmi II o nella successione fra i due livelli, avevano dato $\delta^{13}\text{C}$ decisamente più negativi di quelli delle rocce calcaree, attribuiti in prima approssimazione alla presenza della grafite nei campioni esaminati.

Inoltre, secondo gli autori accennati, esistono, specie nel settore dei Peloritani orientali, fra gli abitanti di Fiumedinisi ed Ali, frequenti tracce di filladi con evidenze di alterazioni rossastre a carico di carbonati di Fe, con la comparsa di ossidi di Fe e calcite. Quest'ultima talora con giacitura secondaria, ap-

Dalla profondità di circa -39 m in poi compaiono la siderite e l'ankerite, da sole o insieme, sempre associate a tracce di pirite e costituenti vere e proprie alternanze di tipo ritmico con livelli di mica e talora clorite, e con quarzo blastico a grana relativamente fine (metachert).

In questa successione sono inoltre presenti tracce di arsenopirite, tetrahedrite, calcopirite, sphalerite, e pirrotina, deformate dalla S_2 metamorfica, e comunque seguenti in locali concentrazioni gli andamenti dei livelli di grafite (FERLA, 1982; OMENETTO et al., 1986; 1988).

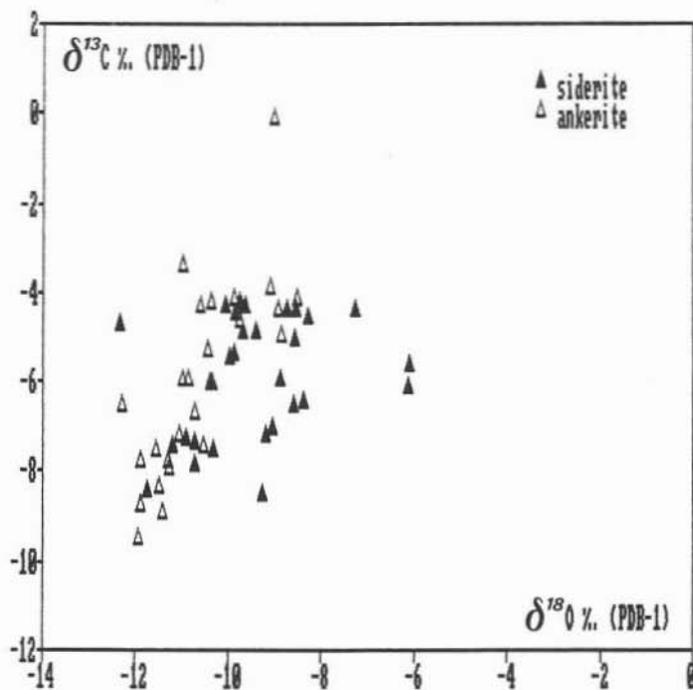


Fig. 2. — Diagramma $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB-1); composizioni isotopiche dei carbonati esistenti nelle metamorfiti con S_2 della U. Mandanici attraversate dal sondaggio TRIPI-1 (v. tabella 1). — $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ plot of the carbonates in the S_2 metamorphic rocks of the Mandanici unit drilled by the TRIPI-1 well-logging (see Table 1).

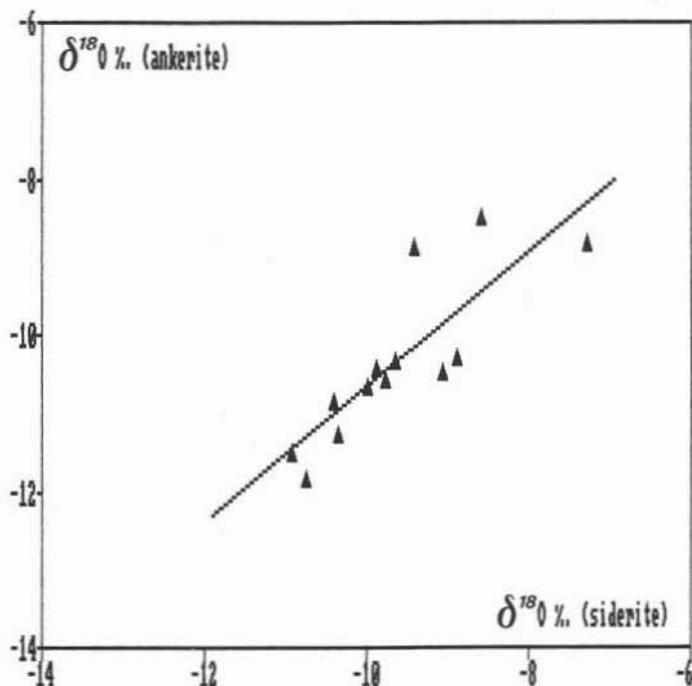


Fig. 3. — $\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$ di ankerite e siderite coesistenti e relativa retta di regressione. — $\delta^{18}\text{O}$ of coexisting ankerite and siderite samples and related regression line.

I carbonati di ferro, i polisolfuri metallici, la sostanza carboniosa, sono tutti di origine premetamorfica.

Procedure analitiche

La determinazione della composizione isotopica della calcite è stata eseguita secondo l'usuale metodologia proposta da EPSTEIN et al., (1953). Ankerite e siderite hanno richiesto tempi di attacco con H_3PO_4 100% a 25°C rispettivamente di 72 h e di 30 giorni (EPSTEIN et al., 1964; BECKER & CLAYTON, 1972).

La grafite, separata per flottazione dopo un arricchimento eseguito con attacco acido (HCl + HF), è stata ossidata a CO_2 sottovuoto a 1000°C secondo quanto proposto da HOEFS & FREY (1976).

Le misure sono state effettuate utilizzando uno spettrometro di massa Varian Mat 250 a triplo collettore. I dati isotopici sono espressi in unità $\delta^0/00$ contro lo standard PBD-1. Le riproducibilità analitiche sono risultate di $\pm 0.08^0/00$ (1 σ) per il $\delta^{18}O$, di $\pm 0.05^0/00$ (1 σ) per il $\delta^{13}C$ del carbonato e di $\pm 0.1^0/00$ per il $\delta^{13}C$ della grafite.

Per le indagini ai raggi X, quantità opportune di grafite sono state separate dalle rocce tramite ripetuti attacchi con HF + HCl (FERLA & LUCIDO, 1973; ITAYA, 1981).

Risultati ottenuti

I valori di composizione isotopica dei minerali analizzati, sono riportati in tab. 1 ed in fig. 2.

Dall'analisi delle figure 2, 3, 4, 5, sideriti e ankeriti presentano, lungo il sondaggio, andamenti delle composizioni isotopiche, sia dell'ossigeno che del carbonio, molto simili. Si nota infatti una notevole correlazione fra le oscillazioni composizionali dei due carbonati, sia da soli che insieme, su entrambi i parametri.

Per quanto riguarda il $\delta^{18}O$, in ankerite e siderite coesistenti, si ha un range molto simile compreso fra -7.3 e $-10.9^0/00$, per la siderite, e fra -8.5 e $-11.9^0/00$, per l'ankerite. Si ha quindi un leggero arricchimento in ^{18}O per la siderite, con un $\Delta^{18}O$ (ank-sid)

TABELLA 1

Dati isotopici (PDB-1) dei carbonati e della grafite. Sondaggio TRIPI-1 (Unità di Mandanici) — Isotopic data of carbonates and graphite. TRIPI-1 well logging (Mandanici unit)

-m	Calcite		Ankerite		Siderite		Grafite
	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	
0.0	-13.21	-1.11					
8.7							-15.7
10.9							-15.5
12.7							-14.8
20.5							-14.5
22.3							-13.2
26.5							-15.6
32.0	-13.28	-6.52	-12.30	-6.59			-16.1
33.7							-14.8
36.5	-13.75	+0.70					
39.0	-9.40	+0.86	-10.98	-3.40			
40.45			-10.37	-4.27	-9.54	-4.37	
40.95			-10.62	-4.34	-9.76	-4.27	
41.0					-10.07	-4.37	
41.3					-12.34	-4.72	
42.35					-9.86	-4.49	-16.8
42.5					-8.74	-4.39	
44.4			-8.85	-5.00	-7.28	-4.46	
47.5			-11.56	-7.57	-10.92	-7.32	
48.6			-11.88	-7.81			-19.3
49.1					-10.72	-7.36	
51.1					-8.39	-6.46	-18.0
51.4					-9.20	-7.19	
53.2			-11.89	-8.78	-10.74	-7.91	
53.5					-11.76	-8.48	
54.3			-11.30	-7.84	-10.34	-7.64	-19.9
55.1			-11.28	-7.99			
56.0					-9.27	-8.52	-19.1
56.5					-6.11	-5.70	
57.0					-6.13	-6.18	
59.5			-11.49	-8.35			-21.6
60.8			-11.42	-8.96			
61.4			-11.95	-9.54			
62.0			-10.53	-7.46	-9.06	-7.08	
64.9			-11.07	-7.25			
68.3			-10.35	-6.11	-8.88	-6.00	
69.3			-10.73	-6.71	-9.98	-5.49	
74.2					-11.20	-7.44	
77.2					-9.69	-4.88	-16.7
78.2					-8.54	-4.46	-17.1
81.2					-8.29	-4.55	-17.7
83.0			-8.94	-4.39	-9.41	-4.95	
84.0			-9.77	-4.67			
86.1			-9.10	-3.89			
87.9			-9.88	-4.15			
91.5			-10.45	-5.34	-9.87	-5.41	-19.1
97.3			-10.88	-5.95	-10.40	-6.04	
98.3			-10.99	-6.01			
100.7			-8.53	-4.19	-8.58	-5.09	
105.0					-8.59	-6.57	
113.0			-9.02	-0.11			

mediamente di $0.73^0/00$. La siderite, talora, sembra presentare $\delta^{18}O$ lievemente più positivi. In qualche caso si notano shifts più evi-

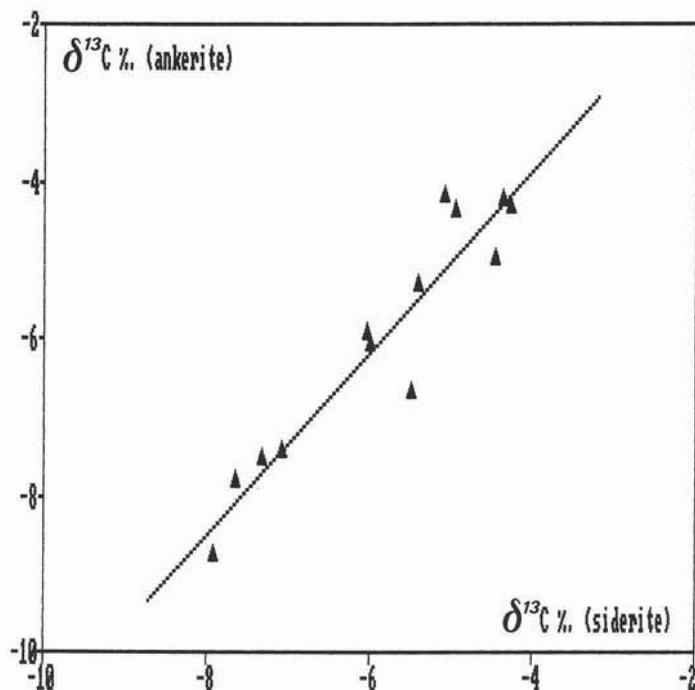


Fig. 4. — $\delta^{13}\text{C}$ ‰ di ankerite e siderite coesistenti e relativa retta di regressione. — $\delta^{13}\text{C}$ of coexisting ankerite and siderite samples and related regression line.

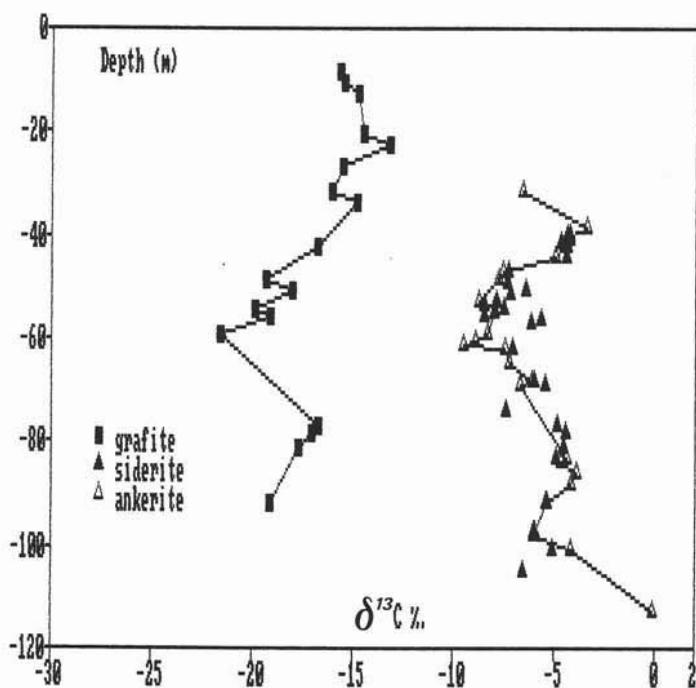


Fig. 5. — Andamento lungo il sondaggio del $\delta^{13}\text{C}$ della grafite, della siderite, della ankerite — Trend of $\delta^{13}\text{C}$ in graphite, siderite, ankerite and along the well-logging.

TABELLA 2

Composizione isotopica e caratteri diffrattometrici della grafite nelle filladi con S_2 del sondaggio — Isotopic and X-Ray features of the graphite in the S_2 phyllites in the well-logging

m	$\delta^{13}C$ ‰	d_{002} (Å)	I.C.
12.7	-14.8	3.36	d1+d1A
20.5	-14.5	3.37-diff.	d1+d1A
26.5	-15.6	3.37-3.45	d1+d1A
33.7	-14.8	3.36-3.42	d1+d1A
48.6	-19.3	3.385	d1+d1A
54.3	-19.9	3.398	d1+d1A
59.5	-21.6	3.44-diff.	d1A(+d2)

I.C.= Indice di cristallinità; diff=diffuso

denti fino a circa -6‰ , accompagnati da corrispondenti leggeri aumenti del $\delta^{13}C$: ciò sembra avvenga per campioni particolarmente milonitizzati fra -56 e -57 m.

Per quanto concerne il $\delta^{13}C$ dei carbonati si nota un range di variazione dello stesso ordine di grandezza, da -4.3 a -9.5‰ , con una distribuzione più regolare e, in pratica, senza apprezzabili differenze fra i due carbonati, sia in coppia che da soli.

Questo andamento conferma la scarsa influenza sull'ossigeno, e sicuramente sul carbonio degli eventuali processi postmetamorfici, comprese talune locali rimobilizzazioni di tipo idrotermale delle quali si hanno modeste tracce.

L'andamento dei $\delta^{13}C$ nei due carbonati, lungo il sondaggio, mette in risalto una tendenza alla negativizzazione dei valori con la profondità da -4‰ , a -40 m. sino a circa -9‰ a -60 m. In seguito si ritorna progressivamente verso -5‰ nei successivi 25 m di profondità, per poi nuovamente ritornare poco oltre il -6‰ , nella parte più profonda del sondaggio.

Questo si è fermato a -113 m raggiungendo un livello massivo di ankerite caratterizzato da $\delta^{13}C = -0.11\text{‰}$, del tutto differente rispetto ai precedenti ed eventualmente più simile, anche per giacitura e struttura al livello ankeritico immediatamente sovrastante i mar-

TABELLA 3

Temperature isotopiche basate su $\Delta^{13}C$ (carb-gr) adottando i dati di WADA & SUZUCHI (1983) per il sistema (do-gr); v. testo — Isotopic temperatures based on $\Delta^{13}C$ (carb-gr) following the WADA & SUZUCHI (1983) data on the (do-gr) system

m	$\Delta^{13}C$	T °C	miner.
32.0	9.5	446	ank
32.0	9.6	410	cal
39.0	11.6	387 (#)	ank
42.3	12.3	371	sid
48.6	11.5	390	ank
51.1	11.6	389	sid
54.3	12.0	377	ank
54.3	12.2	373	sid
56.0	10.6	413	sid
59.5	13.3	350	ank
77.2	11.8	382	sid
78.2	12.5	366	sid
81.2	13.2	352	sid
91.5	13.7	341	ank
91.5	13.7	342	sid

(#) calcolato rispetto a $\delta^{13}C = -15.0\text{‰}$ valore medio nella grafite dei livelli vicini.

mi III del ciclo inferiore ed il cui intervallo di valori di $\delta^{13}C$ è $+2.37 \div -2.84\text{‰}$ (CENSI & FERLA. 1982).

L'andamento dei $\delta^{18}O$ appare meno chiaro a causa delle leggere dispersioni dei valori relativi alla siderite (incipienti ossidazioni), tuttavia sembra di riconoscere almeno dai -60 m in poi un comportamento per entrambi i minerali abbastanza simile a quanto osservato per il $\delta^{13}C$.

Per quanto riguarda la grafite, questa presenta $\delta^{13}C$ relativamente costanti per i primi -30 m con valori intorno a -15‰ , in seguito la composizione si sposta verso valori più negativi, sino a -21.6‰ a circa -60 m. A maggiore profondità si hanno purtroppo disponibili dei campioni adatti per le misure sulla grafite solo dai -77 m. In questi si registrano dei valori meno negativi, -16.7‰ , per poi riportarsi progressivamen-

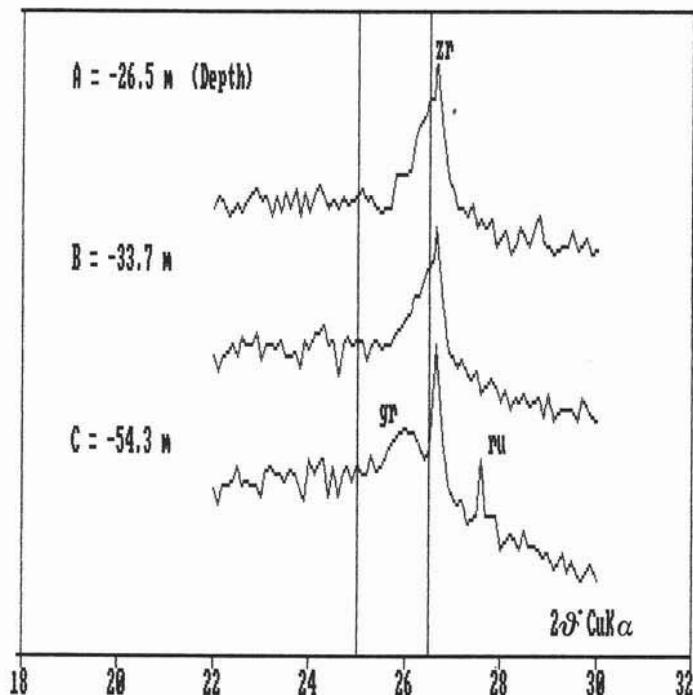


Fig. 6. — Analisi diffrattometrica su concentrati ricchi in grafite relativi a campioni prelevati a diverse profondità; gr = grafite; zr = zircone, ru = rutile. — X-ray analyses on graphite enriched amounts related to samples collected at different depth; gr = graphite; zr = zircon, ru = rutile.

te sino a -19‰ nella parte più profonda del sondaggio.

Sembra così di potere riconoscere anche per il $\delta^{13}\text{C}$ della grafite variazioni oscillatorie con la profondità, paragonabili a quelle notate per i $\delta^{13}\text{C}$ dei carbonati.

La cristallinità della grafite, calcolata secondo LANDIS (1971) e ITAYA (1981), è del tipo d1 + d1A, fino a -54.3 m e d1A(+d2) a -59.5 m (tab. 2 e fig. 6). Essa sembra diminuire leggermente con la profondità, e risulta correlata positivamente con i valori di $\delta^{13}\text{C}$ della grafite.

La calcite, che appare solo in alcuni livelli superiori del sondaggio (antiche calcareniti), presenta composizioni isotopiche analoghe a quelle dei calcescisti prelevati all'esterno, passanti verso l'alto ai Marmi II con valori $\delta^{18}\text{O} \approx -13.5\text{‰}$, e con $\delta^{13}\text{C} \approx 0\text{‰}$, (CENSI & FERLA, 1982). Sono valori diversi rispetto agli altri carbonati del sondaggio, tranne per il $\delta^{13}\text{C}$ del campione -32 che appare simile a quello dell'ankerite coesistente.

Geotermometria isotopica

In generale si riconosce che i rapporti isotopici dell'ossigeno possano essere influenzati dalle condizioni del metamorfismo, dalla composizione delle fasi presenti, siano essi minerali che fluidi, dalla alterazione. I $\delta^{18}\text{O}$ dei silicati coesistenti con grafite e Fe-carbonati

TABELLA 4

Caratteri isotopici e diffrattometrici della grafite nelle filladi anchimetamorfiche Sud-peloritane — Isotopic and X-Ray evidences of the graphite in the anchimetamorphic South-Peloritan phyllites

n	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$d_{002}(A)$	I.C.	località
CLC-1	-26.2	3.41	d1A(+d2)	Fiunara Fitalia
CX(†)	-25.5	3.42-diff	d1A(+d2)	Sinagra
NSC2	-28.8	3.37-3.61	d1A+d2	Novara di Sic.

(†) siderite $\delta^{18}\text{O} = -11.05\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C} = -9.36\text{‰}$. (T=300 °C).

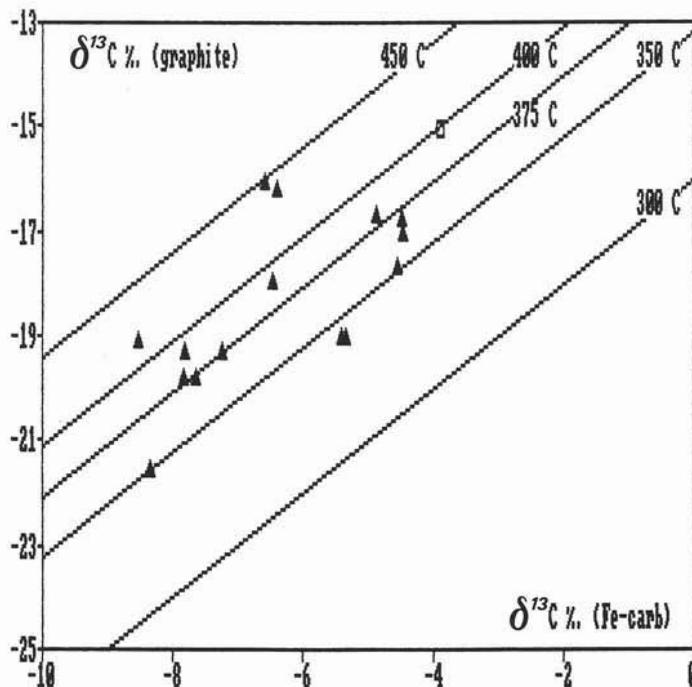


Fig. 7. — $\delta^{13}\text{C}$ ‰ di grafite e Fe-carbonati coesistenti. Le isoterme sono costruite adottando la equazione di WADA & SUZUKY (1983) (v. testo). Quadrato = campione —39 m. La isoterma 375°C coincide con la retta di regressione relativa ai punti del diagramma, (signif. > 99%) — $\delta^{13}\text{C}$ values in coexisting graphite and Fe-carbonates. The Isotherms are sketched following the WADA & SUZUCHI (1983) equation (see text). Square = sample —39 m. The 375°C isotherm clashed with the regression line related to the points of the plot (signif. > 99%).

non sono ancora disponibili per tentare un esame del comportamento dell'ossigeno nelle rocce analizzate, che verrà approfondito in altra sede. I $\delta^{13}\text{C}$ al contrario sono stati determinati in tutti i minerali presenti nelle rocce del sondaggio e in tal modo viene offerta la possibilità di verificare le condizioni di equilibrio ed il grado metamorfico.

Come accennato in precedenza, nella Unità Mandanici le mineralizzazioni a polisolfuri metallici, la sostanza carbonacea (attualmente grafite), i livelli a Fe-carbonati occupano una precisa posizione stratigrafica nella antica successione sedimentaria, (FERLA, 1982; OMENETTO et al., 1986; 1988). I caratteri strutturali delle rocce attraversate dal sondaggio ancora indicano una storia premetamorfica di queste associazioni di minerali, ricristallizzate dal basso grado metamorfico.

Dalla vasta letteratura sull'argomento (BECKER & CLAYTON, 1972; PERRY & AHMAD, 1981; LEONE, 1981), risulta che i carbonati

delle formazioni ricche in ferro, di varia epoca, presentano $\delta^{13}\text{C}$ più bassi rispetto a calcite e dolomite di origine marina, coeve.

Spesso ciò viene attribuito agli ambienti di formazione di questi carbonati, talora anche tipici di bacini ristretti, ricchi di sostanze organiche in decomposizione e caratterizzati da condizioni anossiche, ove una intensa attività batterica è responsabile dell'arricchimento in ^{12}C ($\delta^{13}\text{C} \approx -25$ ‰, per il carbonio organico in ambiente marino (DEGENS, 1969; IRWIN et al., 1977; SCHIDLOWSKI et al., 1983)).

In generale poi con l'aumento della temperatura, nel metamorfismo, si assiste ad un incremento del $\delta^{13}\text{C}$ del carbonio libero (ANDREAE, 1974; HOEFS & FREY, 1976); in modo analogo si ha un aumento del grado di cristallinità della grafite (LANDIS, 1971; FERLA & LUCIDO, 1973; ITAYA, 1981).

La grafite con cristallinità massima (d0) non sembra presentare variazioni isotopiche con la temperatura e diversi autori ritengono che

in assenza di altri minerali carbonatici, la grafite mantenga i $\delta^{13}\text{C}$ premetamorfici (WADA, 1977; VALLEY & O'NEIL, 1981).

Certamente la $f\text{O}_2$ ha una notevole influenza nella composizione della fase fluida, in termini di H_2O , CO_2 e CH_4 . Secondo OHMOTO & KERRICK (1977), in presenza di grafite + pirite + pirrotina, come nel nostro caso, e ad una data P e T, la CO_2 è predominante in condizioni di alta $f\text{O}_2$; CH_4 è prevalente in condizioni di bassa $f\text{O}_2$; la H_2O risulta massima quando risultano eguali le concentrazioni parziali degli altri due gas, che in ogni caso aumentano con l'aumentare di T o il diminuire di P.

Rispetto alla grafite, ad una certa T, CH_4 , e CO_2 sono arricchiti rispettivamente in ^{12}C e ^{13}C . Questa fase fluida sarà in equilibrio, quindi, con un residuo di grafite con $\delta^{13}\text{C}$ più negativi in un ambiente caratterizzato da elevate $f\text{O}_2$, e al contrario con $\delta^{13}\text{C}$ più positivi quando la $f\text{O}_2$ sia bassa. Ma ciò, secondo HOEFS & FREY (1976), si presume sia valido, o almeno più controllabile, quando la grafite abbia raggiunto uno stato strutturalmente ordinato.

D'altra parte per il basso grado metamorfico con $T \leq 400^\circ\text{C}$ e $P \geq 2 \text{ Kb}$ è facile che la fase fluida dominante sia la H_2O (OHMOTO & KERRICK, l.c.) come mostrato dalla presenza di fasi idrate, e che le minori quantità di CH_4 e CO_2 , forse anche entrambi presenti, abbiano una scarsa influenza sulla composizione isotopica del C della grafite.

HOEFS & FREY (1976), trovano variazioni del $\delta^{13}\text{C}$ della grafite tra 350°C e 400°C comprese tra -22‰ e -16‰ e ricorda come a 300°C si verifichi la transione della cristallinità della grafite da (d3) a (d2 + d1).

Secondo VALLEY & O'NEIL (1981) e VALLEY (1986) gli scambi isotopici fra calcite e grafite coesistenti hanno inizio già a 300°C , tuttavia l'equilibrio si raggiungerebbe solo oltre i 600°C . Alle temperature più basse infatti i dati della letteratura sembrerebbero alquanto contrastanti con apparenti larghe variazioni nei $\Delta^{13}\text{C}$ (cc-gr), specialmente, qui si osserva, nel caso del metamorfismo di contatto.

KREULEIN & VAN BEEK (1983) trovano, per queste temperature, $\Delta^{13}\text{C}$ (cc-gr) più elevati

di quanto previsto dalla curva teorica di BOTTINGA (1968), con variazioni irregolari intorno ai 350°C comprese approssimativamente tra $\Delta = 20$ e $\Delta = 15$. Dello stesso ordine di grandezza appaiono le variazioni notate sulla coppia cc-gr, da EICHMANN & SCHIDLowski (1975) alle più basse temperature del metamorfismo, e da MORIKIYO (1984) solo a 300°C . Secondo quest'ultimo autore la grande quantità del carbonato rispetto alla grafite può mascherare i risultati isotopici delle due fasi realmente in equilibrio.

A parte le accennate complessità di un problema ancora non perfettamente chiarito, non si hanno in letteratura dati disponibili sui frazionamenti isotopici relativi al sistema Fe-carbonati - grafite. Tuttavia in questa sede si ritiene possibile estendere il sistema noto dolomite-grafite alle coppie ankerite-grafite e siderite-grafite. Secondo PERRY & AHMAD (1977) il $\Delta^{13}\text{C}$ tra Fe-carbonati e grafite è molto simile a quello tra calcite e grafite.

L'utilizzo del geotermometro, secondo WADA & SUZUKI (1983), basato sui $\Delta^{13}\text{C}$ relativi alla coppia do-gr, comporta una valutazione della temperatura mediamente superiore di circa 27°C , tra 350 e 400°C , rispetto alla coppia cc-gr.

Da recenti studi cristallografici (KUCHA & WIECZOREK, 1984) la ankerite risulta essere formata da dolomite con minori domini di $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ed eventualmente di CaCO_3 .

La ankerite, nel nostro caso, in alcuni campioni senza siderite, mostra la composizione: dolomite = 86% e ferrodolomite = 14% (in moli).

Lungo il sondaggio (figg. 4, 5) i $\delta^{13}\text{C}$ di siderite e ankerite risultano praticamente indistinguibili. Le variazioni notate sui $\delta^{13}\text{C}$ della grafite corrispondono perfettamente ad altrettante variazioni sui $\delta^{13}\text{C}$ dei due carbonati, con una correlazione significativamente elevata.

Ricordiamo come anche WADA (1977) riporti chiare correlazioni positive del $\delta^{13}\text{C}$ tra cc e gr.

Questi dati sono quindi indicativi di un sostanziale equilibrio raggiunto tra la grafite e i carbonati, siderite ed ankerite, da soli o presenti entrambi, durante il metamorfismo di basso grado.

Pertanto utilizzando nel nostro caso una modesta estrapolazione alle più basse temperature della equazione di WADA & SUZUKI (1983), relativa al sistema dolomite-grafite, si nota come la retta di correlazione tra $\delta^{13}\text{C}$ della grafite e dei Fe-carbonati abbia $r = 0.873$ (con $r_{0.99} = 0.872$) e venga a coincidere con l'isoterma $T = 375^\circ\text{C}$ (Tab. 3 e fig. 7).

Per quanto riguarda le filladi dell'Unità Mandanici sottostanti i Marmi II, le evidenze petrografiche indicano temperature di metamorfismo tra i 350°C e i 400°C , (solvus cc-do; solvus ms-pg; occasionale presenza di cloritoide tc; associazione cl-act-ab-ep; associazione sid-gr con assenza di magnetite; paragenesi cc + rut). Peraltro la grafite per grado di cristallinità (d1 + d1A), e per $\delta^{13}\text{C}$ compresi fra -15 e -21 ‰, sembra essere compatibile con le temperature stimate per via petrografica.

Non è ancora chiaro il motivo dell'andamento generale, apparentemente ondulatorio, dei $\delta^{13}\text{C}$ lungo il sondaggio.

Dati preliminari sul chimismo della sequenza attraversata, basati su elaborazione multivariata (Q-mode) di 21 elementi in 70 campioni, i cui risultati verranno sviluppati ed approfonditi in altra sede, permettono di riconoscere un chiaro legame tra l'andamento accennato e il chimismo della sequenza.

A loro volta, probabilmente, queste fluttuazioni riflettono variazioni sistematiche delle condizioni chimico-fisiche del precedente ambiente sedimentario e diagenetico.

Si ritiene però, considerando le miloniti presenti a metà pozzo, che le modalità di tali variazioni siano anche da imputare all'assetto tettonico delle metamorfite, piegate e fagliate.

Nella parte superiore del sondaggio la siderite è assente fino alla profondità di -39 m dove è stata calcolata una temperatura di 387°C utilizzando per la grafite la media dei $\delta^{13}\text{C}$ dei livelli vicini e sovrastanti. Questa temperatura è perfettamente coincidente con quella che, secondo PERRY & AHMAD (1981, pag. 90) segna l'inizio della decomposizione della siderite (390°C). A temperature maggiori di poche decine di gradi il campo di stabilità della coppia grafite-siderite appare confinato agli ambienti con $P > 5$ Kb e XC elevati e in condizioni di particolari valori di $f\text{O}_2$

(FROST, 1979).

La calcite nel sondaggio è presente solo nelle porzioni relativamente superiori. Essa appare in equilibrio con grafite alla profondità di -32 m confermando la temperatura isotopica ottenuta con la coppia ankerite-grafite coesistenti. Le porzioni calcitiche prossime a -36 e -39 m non sembrano apparentemente in equilibrio con la grafite, forse a causa della grande abbondanza del carbonato.

La calcite secondaria lungo fessure è chiaramente una rimobilizzazione da parte di acque meteoriche dei carbonati sovrastanti.

Considerazioni conclusive

Le metamorfite con S_2 ed ilmenite del settore di Fiumedinisi-Ali, nei M. Peloritani orientali, contenenti livelli stratoidi di polisolfuri metallici, passano verso l'alto ad un orizzonte di marmi con cc-ms-pg-qz-graf \pm do \pm pi. Nei Peloritani occidentali su queste ultime rocce è stato stimato per via petrografica un metamorfismo con $T = 400^\circ\text{C}$, (FERLA & LUCIDO, 1973).

Le temperature calcolate in questa sede, sulla base del frazionamento isotopico raggiunto dal C tra grafite e siderite o ankerite, presenti nelle filladi sottostanti i marmi a paragonite, sono mediamente prossime ai 375°C .

L'intorno di queste temperature, comunque, sembra confermare il capovolgimento della sequenza metamorfica della Unità Mandanici (FERLA, 1974a, 1982).

I risultati spesso contraddittori riportati in letteratura per il frazionamento isotopico del C, nel basso grado metamorfico, tra carbonio libero e carbonati, pare siano, forse, da attribuire non soltanto ad una mancata equilibratura alle temperature più basse, specie nei fenomeni termici o di contratto, ma anche alla incidenza del carbonato rispetto alla grafite.

Sembra infatti che nella stima della temperatura, le condizioni teoriche ottimali siano quelle relative a comparabili quantità (in moli) del carbonio libero rispetto al carbonato, ed entrambi in intimo contatto. Oppure nel caso dei marmi con grande eccesso del carbonato, specie calcite, $\Delta^{13}\text{C}$ (cc-gr) dipenderà apparentemente solo dalle variazioni della grafite, restando abbastanza insensibile il $\delta^{13}\text{C}$

medio del carbonato, almeno fino a che non intervengano reazioni metamorfiche che coinvolgano lo stesso carbonato.

Questo è quanto emerso dagli studi isotopici sui marmi dei Peloritani (CENSI & FERLA, 1982) contenenti di regola tracce di grafite. Naturalmente nelle filladi più o meno calcescitose e grafitose intercalate nei marmi, i dati ottenuti del $\delta^{13}\text{C}$ del solo carbonato presentano «ranges» di variazione comprese tra quelli dei marmi e quelli relativi all'equilibrio carbonato-grafite, come riscontrato nelle rocce studiate in questa sede.

Nelle rocce, infine, del sottostante complesso Sud-Peloritano, smembrato in varie unità alpine ed originaria copertura ercinica del basamento antico affiorante oggi nella parte settentrionale dei Peloritani, sono state stimate le seguenti temperature: 360°C a Gioiosa Vecchia (FERLA & LUCIDO, 1972); $T \leq 350^\circ\text{C}$ a Floresta, nelle metamorfite con tracce fossili di *tentaculites* (FERLA, 1974b).

Dati isotopici preliminari ottenuti in questa sede sulla grafite delle filladi della U. Fondachelli (BONARDI & GIUNTA, 1982) sottostante l'Unità di Mandanici, hanno dato $\delta^{13}\text{C} = 25\text{‰} \div -29\text{‰}$, con stima in un caso di $T = 300^\circ\text{C}$ sulla base della associazione sid-graf, (tab. 4).

Si può osservare che questi dati sono, per quanto riguarda il $\delta^{13}\text{C}$, compatibili con quanto riscontrato da HOEFS & O'NEIL (l.c.) in intorni di temperatura non superiori ai 350°C , ed il grado di cristallinità risulta del tipo (d1A + d2), come nelle filladi con S_1 dell'unità sottostante i marmi di Gioiosa Vecchia, e sovrastante la successione tipo «verrucano» di età mesozoica.

Per concludere è possibile avere dati geotermometrici, sufficientemente accurati considerando i $\Delta^{13}\text{C}$ (carbonati-gr) relativi alle coppie siderite-grafite o ankerite-grafite, utilizzando il geotermometro (dolomite-gr). Questi carbonati, d'accordo con LEONE (1981) oppure con PERRY & AHMAD (1981), o ancora con IRWIN et al. (1977), formati in ambiente diagenetico, sia esso precoce o spinto, sono caratterizzati da $\delta^{13}\text{C}$ che, verosimilmente, già risentivano del contributo di carbonio biogenico, ma in ogni caso oggi presentano rapporti isotopici del carbonio compatibili con

una riequilibrio isotopica con il carbonio libero a causa del metamorfismo, anche se di basso grado.

Ringraziamenti. — Si ringrazia il Prof. Antonio Longinelli per i consigli e la lettura critica del manoscritto. Si è grati all'E.M.S. per aver fornito i campioni del sondaggio Tripi-1.

Lavoro eseguito con il contributo finanziario del M.P.I. 40% Palermo, Dicembre 1987.

BIBLIOGRAFIA

- ANDREA M.O. (1974) - *Chemical and stable isotopic composition of the high grade rocks from the Arendal Area Southern Norway*. Contrib. Mineral. Petrol., 47, 299-316.
- BECKER R.H., CLAYTON R.N. (1972) - *Carbon isotopic evidence for the origin of the banded iron-formation in Western Australia*. Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 577-595.
- BARKER F., FRIEDMAN I. (1969) - *Carbon isotopes in pelites of the precambrian Uncompahgre Formation, Needle Mountains, Colorado*. Geol. Soc. Am. Bull., 80, 1403-1408.
- BONARDI C., GIUNTA G. (1982) - *L'estremità Nord-orientale della Sicilia nel quadro dell'evoluzione dell'Arco Calabro-Peloritano*. Soc. Geol. It., Guida alla Geologia della Sicilia Occidentale, ed. Catalano & D'Argento, 79-83.
- BOTTINGA Y. (1969) - *Calculated fractionation factor for carbon hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor*. Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 49-64.
- CENSI P. & FERLA P. (1982) - *I marmi dei M. Peloritani. Composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio e ricostruzione degli ambienti formazionali*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 38, 1101-1117.
- CALDERONE S., DONGARRÀ G., LEONE M., LONGINELLI A. (1980) - *Significato delle «Clay ironstones» nella successione imerese (Sicilia)*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 36, 207-233.
- DEGENS E.T. (1969) - *Biogeochemistry of stable carbon isotopes*. Organic Geochemistry, ed. G. Englinton & M.T. Murphy, Springer-Verlag, 304-349.
- EICHMANN R. R. SCHIDLowski M. (1975) - *Isotopic fractionation between coexisting organic carbon-carbonate pairs in Precambrian sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 585-595.
- EPSTEIN S., GRAF D.L., DEGENS E.T. (1963) - *Oxygen isotope studies on the origin of dolomites*. In Isotopic and Cosmic Chemistry: (eds. Craig H., Miller S.L. and Wasserburg G.T.), Chap: 13, 169-180. N. Holl. Pub. Co.
- FERLA P. (1974a) - *Aspetti petrogenetici e strutturali del polimetamorfismo dei M. Peloritani (Sicilia)*. Per. Miner., 43, 517-590.
- FERLA P. (1974b) - *Contributi alla conoscenza della natura del basamento preercinico dei M. Peloritani*. Le

- metapsammiti devoniane contenenti clasti filladici associate a filladi a paragonite del settore di Floresta*. Min. Petr. Acta, 20, 63-77.
- FERLA P. (1982) - *Inquadramento geologico petrografico delle mineralizzazioni metallifere nei M. Peloritani (Sicilia)*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 38, 1075-1091.
- FERLA P., AZZARO E. (1978) - *Il metamorfismo alpino nella serie mesozoica di Ali (M. Peloritani - Sicilia)*. Boll. Soc. Geol. It., 97, 775-782.
- FERLA P., LUCIDO G. (1972) - *Pyrophenillite nelle filladi presso Gioiosa Vecchia: M. Peloritani (Sicilia)*. Per. Miner., 41, 241-252.
- FERLA P., LUCIDO G. (1973) - *Paragenesi a paragonite - cloritoide e paragonite - calcite nelle rocce di basso grado metamorfico del settore di Gioiosa Vecchia (Peloritani occidentali)*. Per. Miner., 42, 381-437.
- FERLA P., LORENZONI S., ZANETTIN LORENZONI E. (1982) - *Geological constitution and evolution of the Calabro-Peloritan Hercynian range*. Rend. Soc. It. Min. Petr. 38, 951-962.
- FRENCH B.M. (1971) - *Stability relations of siderite (FeCO₃) in the system Fe-C-O*. Am. J. Sci., 271, 37-78.
- FRITZ P., BINDA P.I., FOLINSBEE F.E., KROUSE H.R. (1971) - *Isotopic composition of diagenetic siderites from cretaceous sediments in Western Canada*. J. Sedim. Petr., 41, 281-288.
- FROST B.R. (1979) - *Mineral equilibria involving mixed volatiles in a C-O-H fluid phase: the stabilities of graphite and siderite*. Am. J. Sci., 279, 1033-1059.
- FROST B.R. (1979) - *Metamorphism of iron-formation: parageneses in the system Fe-Si-C-O-H*. Econ. Geol. 74, 775-785.
- HAASE C.S. (1982) - *Phase equilibria in metamorphosed iron-formation: quantitative T-X (CO₂) petrogenetic grids*. Am. J. Sci. 282, 1623-1654.
- HOEFS J., FREY M. (1976) - *The isotopic composition of carbonaceous matter in metamorphic profile from the Swiss Alps*. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 945-951.
- KREULEIN R., VAN BEEK P.C.J.M. (1983) - *The calcite - graphite isotope thermometer; data on graphite bearing marbles from Naxos, Greece*. Geochim. Cosmoch. Acta, 47, 1527-1530.
- KUCHA H., WIECZOREK A. (1984) - *Evidence for superstructuring in ankerite*. Tscher. Min. Petr. Mitt., 32, 247-258.
- IRWIN H., CURTIS C., COLEMAN M. (1977) - *Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments*. Nature 269, 209-213.
- ITAYA T. (1981) - *Carbonaceous material in pelitic schists of the Sambagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan*. Lithos, 14, 215-224.
- LANDIS C.A. (1971) - *Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks*. Contr. Mineral. Petrol., 30, 34-45.
- LEONE M. (1981) - *Associazioni mineralogiche ed ambienti deposizionali delle formazioni ricche in ferro*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 37, 45-54.
- MAJESTÈ-MENJOULAS C., BOULLIN J.P., CYCAN C., FOURNIER-VINAS C. (1986) - *Les formations paléozoïques (Cambrian à Caronifère) des Monts Peloritains (Sicile). Première datation par Acritarches et Conodontes*. C.R. Acad. Sc. Paris, t 303, s.II. 14, 1315-1320.
- MORIKIYO T. (1984) - *Carbon isotopic study on coexisting calcite and graphite in the Ryoke metamorphic rocks, northern Kiso district, central Japan*. Contr. Mineral. Petrol., 87, 251-259.
- OHMOTO H., KERRICK D. (1977) - *Devolatilization equilibria in graphitic system*. Am. J. Sci., 277, 1013-1040.
- OMENETTO P., MEGGIOLARO V., SPAGNA P., BRIGO L., FERLA P., GUION J.L. (1986) - *Prevariscan/Variscan scheelite ores in Calabrian-Peloritan Arc: tungsten/base metal association in Southeastern Peloritani Mountains (NE-Sicily)*. IGCP Project n. 5 Final Meeting (Sardinia May 25-31 1986), 62-84.
- OMENETTO P., MEGGIOLARO V., SPAGNA P., BRIGO L., FERLA P., GUION J.L. (1988) - *Scheelite-bearing metalliferous sequence of Peloritani Mountains, Northeastern Sicily (with some remarks of tungsten metallogenesis in the Calabria-Peloritan Arc)*. Spec. Pub. Soc. Geol. App. Min. Depos. v6., Boissonnais & Omenetto edit. Springer.
- PERRY E.C., AHMAD S.N. (1977) - *Carbon isotope composition of graphite and carbonate minerals from 3.8 - ae metamorphosed sediments, Isukasia, Greenland*. Earth Plan. Sc. Lett., 36, 280-284.
- PERRY E.C., AHMAD S.N. (1981) - *Oxygen and carbon geochemistry of the Krivoy Rog iron formation, Ukrainian SSR*. Lithos 14, 83-92.
- ROSEBAUM J., SHEPPARD S.M. (1986) - *An isotopic study of siderites, dolomites, and ankerites at high temperatures*. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 1147-1150.
- RUMBLE D. III, HOERING T.C. (1986) - *Carbon isotope geochemistry of graphite vein deposits from New Hampshire, USA*. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 1239-1247.
- SCHIDLÓWSKI M., HAYES J., KAPLAN I.R. (1983) - *Isotopic inferences of ancient biochemistries C, S, H, and N. In Earth's Earliest Biosphere: its origin and evolution (ed. J.W. Schopf), 149-186, Princeton Univ. Press.*
- TIMOFEYERA Z.V., KUZNETSOVA L.D., DONSTOVA Y.I. (1976) - *Oxygen isotopes and siderite formation*. Geoch. Intern. 101-111 (trasl. from Geokhimiya 10, 1462-1473).
- VALLEY J.W. (1986) - *Stable isotope geochemistry of Metamorphic rocks; in «Stable isotopes in high temperature geological processes», J.W. Valley, H.P. Taylor Jr, J.R. O'Neil ed.: Rev. in Miner., Min. Soc. Am., 16, 455-489.*
- VALLEY J.W., O'NEIL J.R. (1981) - *¹³C/¹²C exchange between calcite and graphite; a possible thermometer in Grenville marbles*. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 411-419.
- WADA H. (1977) - *Isotopic studies of graphite in metamorphosed carbonate rocks of central Japan*. Geochem J., 11, 183-197.
- WADA H., SUZUKI K. (1983) - *Carbon isotopic thermometry calibrated by dolomite-calcite solvus temperatures*. Geochim. Cosmochim. Acta 47, 697-706.