

ANTONIO LONGINELLI e GIANNI CORTECCI

## COMPOSIZIONE ISOTOPICA DELL'OSSIGENO NEI SOLFATI

### TECNICHE DI MISURA

**RIASSUNTO.** — Viene brevemente descritta la tecnica di misura, realizzata da qualche tempo, che consente di determinare, con ottima riproducibilità, la composizione isotopica dell'ossigeno nei solfati. Tale tecnica è basata sulla riduzione con grafite, ad alta temperatura, del  $\text{BaSO}_4$  che è il prodotto finale della purificazione dei campioni di solfato, qualunque sia la loro natura. Vengono descritte anche le varie tecniche di separazione e purificazione che consentono lo studio di minerali solfatici solubili ed insolubili in acqua e di soluzioni solfatiche, qualunque sia la loro concentrazione, fino a valori inferiori ad 1 ppm.

**ABSTRACT.** — A rapid and precise analytical method is described for the measurement of the oxygen isotopic composition of sulfates. The  $\text{BaSO}_4$  which is the final product of the purification of sulfates is reduced with powdered graphite by induction heating in a graphite crucible. A  $\text{CO}-\text{CO}_2$  mixture is obtained and  $\text{CO}$  is converted quantitatively to  $\text{CO}_2$  by maintaining a high voltage glow discharge between platinum electrodes. Various procedures are described for the purification of different sulfates and the recovery of sulfate as  $\text{BaSO}_4$ . Dissolved sulfate samples are passed through an ion exchange column packed with hydrous zirconium oxide. The sulfate is then precipitated from the eluate as  $\text{BaSO}_4$ . In the case of soluble sulfate minerals their solution in bidistilled water is recommended. The sulfate can be recovered from the solution by the ion-exchange procedure.

The  $\text{HF}-\text{HCl}$  digestion for the elimination of silicates or carbonates is a convenient method for the purification of barites.

Dopo la realizzazione di tecniche opportune per l'effettuazione di misure della composizione isotopica dell'ossigeno su carbonati (UREY et al., 1951), fosfati (TUDGE, 1960; LONGINELLI, 1965) e silicati (SILVERMAN, 1951; TAYLOR e EPSTEIN, 1962; CLAYTON e MAYEDA, 1963) il solfato era rimasto l'unico, tra i composti ossigenati più comuni, a non poter essere utilizzato per studi di questo tipo. Tecniche diverse che consentivano di effettuare in modo abbastanza soddisfacente mi-

sure della composizione isotopica dello zolfo in solfuri e solfati erano state realizzate da tempo ma non si era riusciti ad ottenere risultati accettabili nel caso dell'ossigeno.

Bisognava anche tener conto del fatto che in natura si sarebbero dovuti studiare minerali solubili ed insolubili con gradi di purezza assai diversi, oltre a solfati in soluzione a concentrazioni variabilissime, da frazioni di ppm (piogge, acque sorgive, ecc.) a valori assai elevati (acqua di mare, salamoie ecc.). Inoltre era auspicabile stabilire una metodologia per la misura del valore del rapporto  $O^{18}/O^{16}$  nel solfato presente nel guscio di organismi marini (lamellibranchi, gasteropodi ecc.) allo scopo di istituire, se possibile, una scala isotopica di temperature solfato-acqua da usare parallelamente a quelle carbonato-acqua e fosfato-acqua.

In tal modo si sarebbe potuto estendere questo tipo di studio a campi di ricerca assai diversi tra loro quali la mineralogia e petrografia, l'oceanografia, l'idrologia, la meteorologia oltre, naturalmente, la geologia, la paleontologia ecc.. L'attenzione fu rivolta, inizialmente, alla possibilità di studiare la composizione isotopica del solfato disciolto nell'acqua del mare che costituisce la maggior riserva ed il maggior volano di solfato esistente sulla superficie terrestre. Un problema da chiarire era se, durante la precipitazione come  $BaSO_4$  del solfato disciolto, avvenissero o no frazionamenti o scambi isotopici tra l'ossigeno dell'acqua e l'ossigeno dei gruppi ( $SO_4^{2-}$ ). La difficoltà venne tenuta presente nell'intento di chiarire questo punto non appena fosse stato possibile misurare con ragionevole accuratezza la composizione isotopica dell'ossigeno nel solfato. Per effettuare le prime misure sperimentali il  $BaSO_4$  venne precipitato seguendo procedure universalmente accettate. Un campione di 10-20 millilitri di acqua di mare veniva diluito a 200 millilitri con acqua bidistillata, la soluzione veniva acidificata con 1-2 millilitri di 1M HCl e portata successivamente all'ebollizione. L'aggiunta di 10-20 millilitri di soluzione 0,25 molare di cloruro di bario fa precipitare il  $BaSO_4$  che viene digerito per alcune ore, filtrato e lavato con acqua bidistillata fino a risultare completamente esente da cloruri. Il precipitato viene successivamente seccato in stufa a  $90^\circ C$  per una notte ed in forno a vuoto a  $120^\circ C$  per tre ore. A questo punto il precipitato non è ancora del tutto esente da acqua o può comunque adsorbire piccole quantità di acqua anche durante una breve residenza in essiccatore. Come verrà detto più

avanti, un ulteriore degassamento al quale viene sottoposto il campione consente di trattare un composto praticamente secco.

Per l'estrazione quantitativa dell'ossigeno due diverse tecniche potevano essere seguite. Una consisteva nel far reagire il  $\text{BaSO}_4$  con  $\text{BrF}_3$  o con  $\text{BrF}_5$  o con  $\text{F}_2$  o  $\text{HF}$ . Tale tecnica veniva esclusa a priori in quanto nella reazione di fluorurazione la molecola del  $\text{BaSO}_4$  viene spaccata in due con produzione di  $\text{O}_2$  e di composti fluo-solforilici. Questo avrebbe introdotto una serie di complicazioni in quanto, per risalire alla composizione isotopica originaria del solfato trattato sarebbe stato necessario determinare i fattori di frazionamento che si verificano in un simile processo, cosa questa estremamente complessa e forse impossibile.

Di conseguenza è stata sperimentata la seconda possibilità, quella cioè della riduzione ad alta temperatura con grafite che era già stata tentata in precedenza (HALPERIN e TAUBE, 1952; RAFTER, 1957). Questa tecnica è stata ripetutamente usata specialmente da ricercatori sovietici e statunitensi, anche se con risultati non del tutto soddisfacenti, per la riduzione dei silicati e degli ossidi metallici ma non era mai stata sperimentata con successo nel caso dei solfati. Per la reazione di riduzione che deve avvenire ad alta temperatura (1000-1100°C) è stata usata la tecnica del riscaldamento induttivo a radiofrequenze che presenta notevoli vantaggi nei confronti di qualsiasi altra. E' stata realizzata una linea a vuoto schematizzata in Fig. 1; il materiale usato per tale linea è pyrex con la sola esclusione della camera di reazione costruita in quarzo. Nella camera di reazione viene introdotto un crogiolo di grafite spettrografica sospeso ad un filo di platino e contenente il campione, composto da circa 15 mgr. di  $\text{BaSO}_4$  macinato molto finemente in mortaio d'agata con una quantità di grafite spettrografica superiore di circa 5 volte rispetto alla quantità stechiometricamente necessaria per la riduzione. Evacuata la camera di reazione, il campione viene degassato per una mezz'ora a temperatura ambiente. Successivamente il crogiolo ed il campione vengono riscaldati induttivamente ad una temperatura valutabile intorno ai 100-150°C per circa 20 minuti. La temperatura viene poi elevata a 200-250°C ed il campione ulteriormente degassato ancora per circa 15 minuti. Si effettua infine l'ultimo degassamento, ancora per circa 15 minuti, ad una temperatura di 300-350°C. A questo punto si deve ritenere che il campione sia esente da acqua e che anche la grafite sia stata opportuna-

mente degassata. La temperatura viene allora rapidamente innalzata a 1000-1100°C, ovviamente dopo aver isolato un'opportuna sezione della linea dalle pompe per l'alto vuoto. Si ha immediatamente una evoluzione di CO e CO<sub>2</sub>. Quest'ultima viene condensata nella trappola T<sub>1</sub> (Fig. 1) con azoto liquido, mentre il CO viene quantitativamente convertito a CO<sub>2</sub>, dopo essere stato trasferito nella trappola T<sub>2</sub> mediante una pompa Toepler. Originariamente la conversione del CO a CO<sub>2</sub> avveniva mediante scarica ad alta frequenza tra due elet-

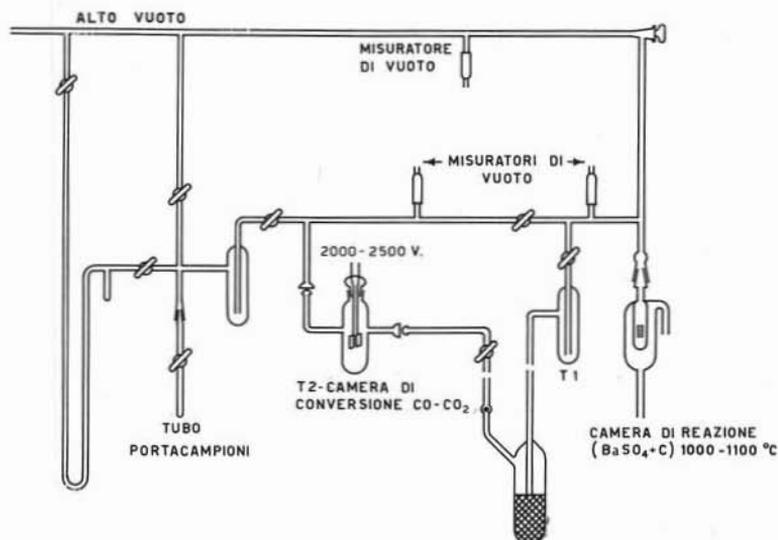


Fig. 1. — Schema della linea usata per preparare i campioni per la misura della composizione isotopica dell'ossigeno nei solfati.

trodi di platino nella trappola T<sub>2</sub>. Il tempo necessario per la conversione era assai elevato e di conseguenza è stato sperimentato l'uso di alte tensioni al posto delle alte frequenze. Si è così provato che usando differenze di potenziale dell'ordine di 2000-2500 V si ottengono conversioni assai rapide, quantitativamente soddisfacenti e con ottima riproducibilità isotopica. Nel corso della conversione del CO a CO<sub>2</sub> la trappola T<sub>2</sub> viene ovviamente refrigerata con azoto liquido.

Quando la conversione pare completa, essendo la pressione finale di CO ridotta a circa 25-30  $\mu$ Hg circa, si interrompe la scarica e si unisce la CO<sub>2</sub> inizialmente formata e bloccata nella trappola T<sub>1</sub> a

quella prodotta nella camera di conversione. A questo punto si porta  $T_2$  a temperatura ambiente per liberare le piccole quantità di CO eventualmente intrappolate nella  $CO_2$  condensata. Si riattiva per qualche istante la scarica e si ripete poi l'operazione per un paio di volte. In tal modo la conversione è quantitativa. Il campione, trasferito in un opportuno tubo portacampioni, passa alla misura spettrometrica, eseguita nel nostro caso con uno spettrometro Atlas M 86 a doppio collettore. La riproducibilità finale delle misure è eccellente: la deviazione standard ( $\sigma$ ) è infatti, nel caso di campioni di  $BaSO_4$  molto puri, dell'ordine di  $\pm 0,1$  per mille nella misura del rapporto  $O^{18}/O^{16}$  espresso, come d'uso, in termini di  $\delta$  essendo tale valore definito dalla seguente relazione:

$$\delta = \frac{O^{18}/O^{16} \text{ camp.} - O^{18}/O^{16} \text{ stand.}}{O^{18}/O^{16} \text{ stand.}} \cdot 1000$$

Per perfezionare la tecnica di preparazione e misura dei campioni è stato necessario controllare minuziosamente i vari passaggi della procedura, standardizzandola nel modo più opportuno. Così, per esempio, la quantità di grafite aggiunta al  $BaSO_4$  per la reazione di riduzione, che era di dieci e più volte la quantità stechiometrica nel corso delle prime misure, è scesa attualmente a circa cinque volte. Inoltre, sempre all'inizio di questa ricerca, sono stati sperimentati crogioli di platino e di molibdeno. Per ragioni che tuttora sfuggono ad ogni controllo quantitativo questi materiali non hanno fornito risultati soddisfacenti, almeno nel caso del riscaldamento induttivo per cui è stato necessario usare crogioli di grafite spettrografica.

A questo punto avevamo a disposizione un metodo rapido e sicuro per la determinazione del rapporto  $O^{18}/O^{16}$  nei solfati in soluzione (LONGINELLI e CRAIG, 1967; LONGINELLI, 1968a; LONGINELLI, 1968b) almeno nel caso di concentrazioni iniziali piuttosto elevate. Per quanto riguarda il problema di un eventuale scambio isotopico tra  $H_2O$  e ioni  $(SO_4^{2-})$  durante la precipitazione del solfato di bario si è potuto provare, usando soluzioni con acqua di composizione isotopica molto diversa (da circa +45‰ a circa -40‰) che questo problema, in condizioni normali, è praticamente inesistente. Per un ulteriore passo in avanti in questo tipo di ricerca si presentava immediatamente la difficoltà dello studio di campioni del tipo delle acque meteoriche che, a causa della bassissima concentrazione di  $(SO_4^{2-})$ , non si prestano

alla separazione con metodi gravimetrici del solfato disciolto. Il problema veniva positivamente risolto con l'impiego di resine scambia ioni (CORTECCI e LONGINELLI, 1968). Campioni di soluzioni molto diluite di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e campioni naturali, dopo essere stati filtrati e acidificati a pH 2 con  $\text{HNO}_3$ , venivano passati attraverso una colonna di resina scambia ioni costituita da idrato di zirconio. Tutti gli anioni presenti, con preferenza dei polivalenti, vengono adsorbiti dalla resina e successivamente eluiti con una soluzione di  $\text{NaOH}$  1M; il  $\text{BaSO}_4$  viene precipitato dall'eluuto seguendo la normale procedura. Si è verificato che tale preparazione è preferibile alla precipitazione diretta anche nel caso di soluzioni relativamente concentrate come l'acqua marina. Il prodotto finale ( $\text{BaSO}_4$ ) risulta, con l'uso delle resine scambia ioni, assai più puro di quello ottenibile con la precipitazione diretta. La riproducibilità isotopica è nettamente migliore e di conseguenza, anche se la tecnica di preparazione risulta più laboriosa, attualmente tutti i campioni di solfati in soluzione vengono trattati con resina scambia ioni. Le soluzioni più concentrate vengono opportunamente diluite con  $\text{H}_2\text{O}$  bidistillata per rispondere alle condizioni di optimum del trattamento con resine. In tal modo è possibile preparare, con procedure standard, campioni di  $\text{BaSO}_4$  da soluzioni contenenti solfato in qualsiasi concentrazione, dalle salamoie alle soluzioni estremamente diluite contenenti una parte per milione di  $(\text{SO}_4^{2-})$ , o anche meno. A questo punto rimaneva da stabilire una tecnica di preparazione per i solfati allo stato solido. Numerosi sono i solfati naturali, anidri e idrati che potrebbero essere vantaggiosamente studiati dal punto di vista della loro composizione isotopica. Per i minerali solubili in acqua anche se con solubilità estremamente ridotte, dell'ordine cioè di poche decine di milligrammi/litro come nel caso dell'anglesite e della celestina, non esistono problemi di preparazione. Un campione di 100-200 milligrammi circa viene portato in soluzione con una quantità opportuna di acqua bidistillata. La soluzione viene poi trattata normalmente con resine scambia ioni ed il solfato viene precipitato dall'eluuto come  $\text{BaSO}_4$ . Durante la soluzione in acqua del campione ed il successivo trattamento non hanno luogo processi di scambio isotopico. Tale procedura viene ora correntemente usata per lo studio isotopico dei gessi, anidriti ed altri solfati solubili.

Rimaneva il problema dei minerali praticamente insolubili come la barite. In teoria la sola difficoltà sembrerebbe essere la purifica-

zione meccanica dei campioni che dovrebbero poi essere direttamente ridotti con grafite. Si è visto invece che un trattamento di purificazione chimica è talvolta necessario anche su cristalli apparentemente molto puri. Infatti, impurezze anche in tracce, specialmente di silice, di biossido di titanio e di zirconio sono causa di rendimenti anomali e scadenti riproducibilità isotopiche favorendo la formazione, nel corso della reazione con grafite, di  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{COS}$  ecc.. Ciò è stato provato sperimentalmente trattando materiali diversi, quali per esempio bariti provenienti da carote prelevate in mare profondo e contenenti circa lo 0,5 per cento di rutilo e zirconio (LONGINELLI e CRAIG, 1967) e  $\text{BaSO}_4$  reagente puro per analisi al quale erano state addizionate piccole quantità di una miscela di quarzo e feldspato. Contenuti dell'ordine dello 0,1-0,2% di tali impurezze hanno causato differenze nel valore del  $\delta\text{O}^{18}(\text{SO}_4^{2-})$  superiori allo 0,5‰. Sono state effettuate diverse misure preliminari allo scopo di accertare il comportamento dei vari minerali e la possibilità di sottoporli a vari processi di purificazione. E' stato poi scelto un gruppo di sette minerali (tre bariti, due celestine e due anglesiti) sui quali sono state effettuate misure isotopiche su frazioni diverse dello stesso minerale, sottoposte o meno a vari processi di purificazione. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 1. Tutti i minerali, con la sola eccezione della barite n. 3, provengono dalla Sardegna: si tratta di cristalli molto belli, limpidi e ben formati. La barite n. 3 è un frammento di un grosso blocco di barite dragata sul fondo del Pacifico alla profondità di circa 1000 metri, posizione  $33^{\circ}22,2'N-120^{\circ}15,3'W$  di presumibile età miocenica e dall'aspetto di un aggregato microcristallino opaco.

Le tecniche di purificazione sperimentate possono venir così riassunte:

a) Digestione con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Il minerale viene pulito meccanicamente da eventuali impurezze superficiali e macinato poi finemente in un mortaio d'agata. Un'aliquota del campione viene sospesa in una soluzione al 2% di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  che viene scaldata all'ebollizione per quindici minuti. Dopo filtrazione a caldo il filtrato viene acidificato con  $\text{HCl}$  per allontanare l'eccesso di carbonato ed il  $\text{BaSO}_4$  viene quindi precipitato seguendo la normale procedura.

b) Digestione con acetato di ammonio. Una soluzione di acetato di ammonio al 2% viene portata a pH 8 con l'aggiunta di  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Un'aliquota del campione, finemente macinato, è sospesa nella solu-

zione che viene portata all'ebollizione per quindici minuti e filtrata poi a caldo. Il filtrato viene trattato con HCl ed il solfato precipitato come BaSO<sub>4</sub>. Il trattamento viene fatto a caldo, per evitare la precipitazione del PbCl<sub>2</sub>.

e) Trattamento con HF ed HCl. Si pongono 50-100 mgr. del campione di barite, finemente macinato, in un crogiolo di platino con 1 ml di HF concentrato e 2 ml di HCl 1M. Il crogiolo viene riscaldato a bagno maria a 85-90°C ed il contenuto portato a secco. Il residuo viene recuperato, seccato e ridotto direttamente con grafite. Dai risultati riportati in Tabella 1 si possono trarre le seguenti conclusioni:

TABELLA I.

$\delta O^{18}(SO_4^{2-})$  misurato su minerali sottoposti a diversi processi di purificazione.

Minerale trattato	Riduzione diretta	Digestione con CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	Digestione con Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Trattamento con HF ed HCl	Soluzione e trattam. con resina
Barite n. 1	+ 8,2		+ 8,0	+ 8,1	
Barite n. 2	+ 12,0		+11,3	+12,3	
Barite n. 3	+ 18,1			+18,0	
Celestina n. 1	+ 21,5		+25,2		+25,2
Celestina n. 2	-271,3		+ 3,4		+ 5,3
Anglesite n. 1	-107,7	+12,4			+14,2
Anglesite n. 2			+11,7		+13,6

Il  $\delta O^{18}(SO_4^{2-})$  è riportato qui contro lo standard SMOW, come definito da CRAIG (1961).

1) nel caso delle 3 bariti esaminate i campioni non purificati hanno fornito gli stessi valori isotopici di quelli sottoposti a diversi trattamenti preliminari. Si deve concludere che, in assenza di impurezze costituite da silicati o da rutilo non sono necessari particolari processi di purificazione. Nell'incertezza, il trattamento con HF ed HCl, sembra preferibile, come già suggerito da RAFTER e MIZUTANI (1967);

2) nel caso della celestina è evidente che la riduzione diretta del campione è assolutamente inopportuna. Campioni impuri come la celestina n. 2 forniscono risultati isotopici assurdi determinando anche un macroscopico inquinamento della camera di reazione. Nel corso della reazione stessa si forma una quantità di prodotti secondari gassosi rilevabili facilmente con uno scanning eseguito sul gas finale ( $\text{CO}_2$ ) allo spettrometro di massa. La digestione con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  migliora nettamente le condizioni di reazione, tuttavia con questo trattamento non sembra possibile ottenere un campione veramente puro. Anche se un po' più laboriosa la tecnica della soluzione del campione e successivo trattamento con resina scambia ioni risulta ancora quella da preferire, sia sulla base dei risultati isotopici, sia sulla base della modestissima quantità di prodotti secondari rilevabili con uno scanning allo spettrometro di massa sul gas finale.

3) Il comportamento dell'anglesite non è molto diverso da quello della celestina. La riduzione diretta del minerale determina risultati isotopici inaccettabili e sensibile inquinamento della camera di reazione. Sia la digestione con acetato che quella con carbonato migliorano evidentemente le condizioni di reazione ma i risultati isotopici sono ancora inaccettabili.

Si deve concludere che l'unica tecnica veramente efficace è quella della soluzione in acqua bidistillata e successivo trattamento con resina scambia ioni. Tale tecnica potrebbe essere applicabile, al limite, anche alla barite. In questo caso però la procedura diventerebbe laboriosa considerando che la solubilità della barite è di poco superiore ai due milligrammi/litro per cui sarebbe necessario trattare circa 15-20 litri di soluzione per ottenere un campione misurabile in doppio.

In base allo stesso principio è stato risolto pure il problema della misura della composizione isotopica dell'ossigeno nel solfato presente nel guscio di organismi marini (lamellibranchi, gasteropodi ecc.) viventi o fossili. L'attacco delle conchiglie con acido cloridrico può determinare scambi isotopici di una qualche entità tra l'ossigeno del solfato e l'ossigeno dell'acqua. Abbiamo pensato che sarebbe stato possibile separare una quantità sufficiente di solfato per semplice soluzione in acqua bidistillata, nell'ipotesi che i solfati presenti nella conchiglia siano solubili. La cosa si è dimostrata perfettamente realizzabile. Le conchiglie vengono accuratamente lavate per rimuovere ogni possibile traccia superficiale di solfato estraneo, seccate e macinate

poi molto finemente in un mortaio meccanico di agata. La sospensione di tale polvere in acqua bidistillata viene agitata per circa ventiquattro ore con un agitatore magnetico e, dopo accurata filtrazione, la soluzione viene passata in colonna con resina scambia ioni.

Le prove effettuate si sono concluse favorevolmente ed hanno provato che l'attacco con HCl della conchiglia determina nel  $\delta O^{18}(SO_4^{2-})$  valori sensibilmente più negativi di quelli ottenuti con semplice soluzione in acqua. Le differenze rilevate oscillano tra l'uno ed il tre per mille nel valore del rapporto  $O^{18}/O^{16}$  e questo sembra provare il verificarsi di scambi isotopici tra  $(SO_4^{2-})$  ed  $H_2O$ , scambi che vengono accelerati in ambiente fortemente acido.

C.N.E.N. e Università di Pisa. Laboratorio di Geologia Nucleare.

#### BIBLIOGRAFIA

- CLAYTON R. N., MAYEDA T. K. (1963) - *The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 27, 45-52.
- CORTECCI G., LONGINELLI A. (1968) - *Oxygen-isotope measurements of sulfate ions separated from diluted solutions*. Earth and Planetary Science Letters, 4, 325-327.
- CRAIG H. (1961) - *Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters*. Science, 133, 1833-1834.
- HALPERIN J., TAUBE H. (1952) - *The transfer of oxygen atoms in oxidian-reduction reactions - III. The reaction of halogenates with sulfite in aqueous solution*. J. Amer. Chem. Soc., 74, 375-380.
- LONGINELLI A. (1965) - *Oxygen isotopic composition of orthophosphate from shells of living marine organisms*. Nature, 207, 716-719.
- LONGINELLI A. (1968 a) - *Oxygen isotopic composition of sulfate ions in water from thermal springs*. Earth and Planetary Science Letters, 4, 206-210.
- LONGINELLI A. (1968 b) - *Oxygen isotopic composition of dissolved sulfate and phosphate in Mediterranean sea water samples*. XXI Assemblée de la CIESM, Monaco (1968) (ancora in stampa).
- LONGINELLI A., CRAIG H. (1967) - *Oxygen-18 variations in sulfate ions in sea water and saline lakes*. Science, 156, 56-59.
- RAFTER T. A. (1957) - *A quantitative study of the reduction of barium sulphate by graphite for recovery of sulphide-sulphur for sulphur isotopic measurements*. N. Z. Journ. Sc., 38, 955-968.
- RAFTER T. A., MIZUTANI Y. (1967) - *Oxygen isotopic composition of sulphates, part. 2*. N. Z. Journ. of Sc., 10, 816-840.

- SILVERMAN S. R. (1951) - *The isotopic geology of oxygen*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 2, 26-42.
- TAYLOR H. P., EPSTEIN S. (1962) - *Relationship between  $O^{18}/O^{16}$  ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks*. Geol. Soc. of Am. Bull., 73, 461-480.
- TUDGE A. (1960) - *A method of analysis of oxygen isotopes in orthophosphate - its use in the measurement of paleotemperatures*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 18, 81-93.
- UREY H. C., LOWENSTAM H. A., EPSTEIN S., MCKINNEY C. R. (1951) - *Measurements of paleotemperatures of the Upper Cretaceous of England Denmark and the southeastern United States*. Bull. Geol. Soc. Amer., 62, 399-416.