

GABRIELLO LEONE *, ANTONIO LONGINELLI **

COMPOSIZIONE ISOTOPICA DI ALCUNE ROCCE « GRANITICHE » DELLA TOSCANA

ABSTRACT. — A first group of oxygen isotope measurements has been carried out on four minerals separated from samples of seven granitic rocks from Tuscany and a granit from Sardinia. The purpose of these measurements was to check whether or not the temperatures calculated by means of isotope geothermometers are acceptable for the studied rocks. A good deal of petrographic, geochronological and geochemical work has been carried out during the last years on this material. This work allows one to consider the isotope data from the point of view of the petrogenetic conditions of formation of these rocks. The data obtained are reported in Table 1 and Fig. 1. From these data it is possible to conclude that only samples n. 2, 7 and 8 were formed under isotopic equilibrium conditions and preserved their original isotopic values through time. As regards samples n. 1, 4, 5 and 6, on the basis of the calculated temperatures and of the oxygen isotopic composition of magmatic water, it is possible to conclude that isotopic equilibrium conditions were not achieved or were not preserved through time. In the case of these samples it seems that autometamorphic effects or isotopic exchange between the rock and hydrothermal fluids are responsible for the anomalous results obtained. Feldspar is probably, among the minerals which have been studied, the one which underwent the most intensive isotopic exchange. The samples which show the largest isotopic effect in this direction are n. 1 (granodiorite from the Elba Island, close to the outer margin of the intrusion, near the contact area) and n. 4 (porphyry from the Elba Island intrusion).

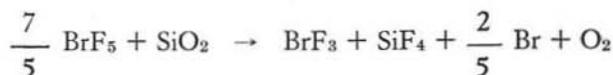
RIASSUNTO. — È stata eseguita una prima serie di misure di composizione isotopica dell'ossigeno, interessanti alcuni minerali separati da sette campioni rappresentativi delle rocce granitiche toscane e da un granito proveniente dalla Sardegna. Scopo principale di questo studio era il constatare se le temperature di formazione calcolate mediante geotermometri isotopici fossero accettabili per queste rocce. Infatti un gran numero di dati petrografici, geocronologici e geochimici su questi materiali si sono resi disponibili in questi ultimi anni. I dati ottenuti sono riportati in Tab. n. 1 e Fig. n. 1. Da questi dati è possibile concludere che solamente i campioni n. 2, 7 e 8 si sono formati in condizioni di equilibrio isotopico ed hanno conservato nel tempo la loro composizione isotopica originaria. Per quanto riguarda i campioni n. 1, 4, 5 e 6 è possibile concludere, sulle basi delle temperature calcolate e della corrispondente composizione isotopica dell'acqua magmatica, che le condizioni di equilibrio non sono state raggiunte o comunque mantenute nel tempo. Nel caso di questi campioni sembra probabile che effetti autometamorfici di scambio fra le rocce e i fluidi idrotermali siano responsabili dei valori anomali ottenuti. Fra i minerali studiati il feldspato è risultato quello maggiormente soggetto a fenomeni di scambio isotopico di larga entità. I campioni che mostrano una maggiore tendenza in questo senso sono il n. 1 (granodiorite dall'isola d'Elba vicino al margine esterno dell'intrusione presso il contatto) ed il n. 4 (porfido dall'isola d'Elba).

Introduzione

Da qualche tempo è entrata in funzione, presso il Laboratorio di Geologia Nucleare dell'Università di Pisa, una linea per la preparazione di minerali silicatici

* Laboratorio di Geologia Nucleare dell'Università di Pisa. ** Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Palermo.

ed ossidi metallici per la misura della composizione isotopica dell'ossigeno (O^{18}/O^{16}). Tale linea non si discosta molto, per quanto concerne le caratteristiche costruttive e la tecnica di preparazione seguita, dal modello fondamentale adottato nella realizzazione delle linee esistenti in quella quindicina di laboratori o poco più che oggi svolgono nel mondo studi di questo tipo (CLAYTON e MAYEDA, 1963). Si tratta sostanzialmente di una linea ad alto vuoto costruita quasi interamente in nichel puro con raccordi tipo Swagelock in monel e valvole pure in monel. L'uso di tali metalli e leghe è ampiamente giustificato dal tipo di fluido utilizzato per la reazione con i diversi minerali per l'estrazione quantitativa dell'ossigeno, e dalle condizioni alle quali avviene la reazione. Il fluido è BrF_5 , composto di estrema reattività, specialmente alle alte temperature, e quindi particolarmente adatto a questo tipo di studi, anche se non facile da manipolare date appunto queste sue caratteristiche, accompagnate da un'estrema tossicità. Essendo $40,5^\circ C$ la temperatura di ebollizione del BrF_5 a 760 mm Hg, esso si presta particolarmente, a differenza di altri reagenti analoghi, per la distillazione sotto vuoto e l'introduzione nei tubi di reazione nei quali si fa avvenire l'attacco del campione (5-30 milligrammi) a temperature variabili fra i 400 ed i $700^\circ C$ a seconda del minerale in studio. La reazione, del tipo:



si protrae per almeno 12 ore (abituamente si fa avvenire durante la notte per guadagnare tempo) ed ha luogo in condizioni di temperatura controllata per ognuno dei sei tubi di reazione in uso che possono funzionare anche a temperature diverse l'uno dall'altro. Una serie di temporizzatori e di sicurezze termiche consentono di predeterminare la durata della reazione stessa e di interrompere il funzionamento dei forni di riscaldamento qualora si verificano anomalie ed in particolare surriscaldamenti che potrebbero compromettere la tenuta dei tubi di reazione. Al termine del trattamento si procede all'estrazione dei prodotti di reazione, alla separazione dell'ossigeno ed alla sua conversione a CO_2 . Questa ha luogo utilizzando cilindretti cavi di grafite spettrografica riscaldata induttivamente a circa $400-500^\circ C$ mediante un generatore a radiofrequenze, in presenza di un catalizzatore di platino.

La riproducibilità standard delle misure è eccellente nel caso di minerali separati da rocce intrusive ($\pm 0,1$ per mille, 1σ). È evidente che l'accuratezza delle misure dipende essenzialmente dalla purezza del campione in studio. Infatti, nel caso di quarzo purissimo, la riproducibilità isotopica è nettamente migliore di $\pm 0,1$ per mille mentre la riproducibilità peggiore si ha quando si trattano materiali effusivi con elevati contenuti in ossidi metallici. Le misure isotopiche vengono eseguite con uno spettrometro di massa a doppio collettore Micromass 602 C, fornito di integratore digitale, stampante e registratore potenziometrico. Tutte le misure vengono effettuate perlomeno in doppio ed i valori dati sono quindi la media di due o più determinazioni in buon accordo tra di loro.

I valori isotopici sono qui riportati in termini di unità δ essendo δ definito, come d'uso, dalla seguente relazione:

$$\delta = \frac{R_{\text{camp.}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times 1000$$

dove R indica i rapporti isotopici O^{18}/O^{16} ed il gas standard di riferimento è CO_2 ottenuta per reazione con acido fosforico al 100 % di un marmo di Carrara purissimo, la cui composizione isotopica (O^{18}/O^{16}) risulta essere -1,40 per mille in confronto allo standard internazionale PDB-1 Chicago. I valori isotopici sono però riportati contro lo standard SMOW (Standard Mean Ocean Water) come definito da Craig (1961) che è lo standard abituale per riportare misure di composizione isotopica dell'ossigeno, essendo lo standard PDB-1 Chicago limitato nell'uso ai soli dati di composizione isotopica dei carbonati.

Risultati analitici e loro discussione

Nel primo gruppo di misure eseguite con questa tecnica, abbiamo inserito una serie di campioni provenienti da rocce granitiche della Toscana (Elba, Montecristo, Giglio e Gavorrano) ormai classiche per essere già state studiate a fondo. Su di esse infatti sono stati eseguiti sia studi di tipo petrografico (MARINELLI, 1959, 1961; MITTEMPERGER, 1954; COCCO, 1959) che geocronologico (BORSI et al., 1967). Inoltre erano già state effettuate misure di composizione isotopica dello stronzio (FERRARA, 1968) e, su alcune di esse, misure di composizione isotopica dell'ossigeno (TAYLOR e TURI, 1976) principalmente allo scopo di porre in evidenza eventuali affinità tra i magmi toscani e quelli laziali.

Scopo principale delle nostre misure, oltre al miglioramento delle conoscenze su questo gruppo di rocce intrusive, era l'applicazione dei cosiddetti « geotermometri isotopici » per rendersi conto se le temperature calcolabili per la cristallizzazione delle diverse fasi minerali fossero o meno in accordo con le conoscenze petrogenetiche su questi materiali. Era inoltre interessante osservare se, date le masse assai diverse delle differenti intrusioni, era possibile rilevare nei valori isotopici gradienti che potessero essere correlati con le modalità della messa in posto e del raffreddamento dei diversi corpi magmatici. Per confronto con queste rocce di età tardo terziaria è stato studiato anche un granito sardo di età ercinica.

Finora sono stati complessivamente esaminati otto campioni di roccia per un totale di 25 misure eseguite su quattro minerali diversi che sono stati separati dalla roccia utilizzando le normali procedure correntemente adottate e procedendo poi ad un accurato esame microscopico del campione per eliminare manualmente le ultime impurezze di minerali estranei che possono notevolmente interferire sul valore finale di ogni campione. I dati ottenuti sono riportati nella Tabella 1.

TABELLA 1

Composizione isotopica dei minerali studiati, temperature di cristallizzazione e composizione isotopica dell'acqua magmatica calcolate in base ai dati ottenuti

N. Camp.	Campione	$\delta_{0}^{18}\text{Quarzo}$	$\delta_{0}^{18}\text{Felds.}$	$\delta_{0}^{18}\text{Biot.}$	$\delta_{0}^{18}\text{Torm.}$	$\delta_{0}^{18}(\text{H}_2\text{O}^{\circ})$	$\delta_{0}^{18}(\text{H}_2\text{O}^{\circ\circ})$	$T_Q - B$	$T_Q - F$
1	Elba (M.Capanne 1)	12,5	8,5	5,7		8,3	-0,7	445	219
2	Elba (M.Capanne 2)	12,2	11,0	8,5		11,1	10,9	647	626
3	Elba pegmatite	12,8	10,4		10,2		6,4		363
4	Elba porfido	12,4	9,2	7,8		10,4	2,6	571	277
5	Giglio	13,1	11,5	10,6		13,2	10,1	789	505
6	Montecristo	12,4	11,2	9,6		12,2	11,1	747	626
7	Gavorrano	12,5	10,0	5,9	11,7	8,5	5,7	454	350
8	Sardegna	11,4	9,7	5,0		7,6	7,9	463	482

* Calcolato in base all'equazione di Bottinga $\Delta Q-W$ a partire da T_{Q-B} .

** Calcolato in base all'equazione di Bottinga $\Delta F-W$ a partire da T_{Q-F} .

Tutti i valori di composizione isotopica in tabella sono dati contro lo standard SMOW.

Si possono subito mettere in evidenza alcune caratteristiche fondamentali dei campioni studiati. La più rilevante è senz'altro l'omogeneità della composizione isotopica del quarzo che, nel caso delle rocce toscane (prescindendo quindi per il momento dai valori ottenuti dal granito sardo) fornisce il valore medio di +12,5, particolarmente elevato per questo tipo di rocce, essendo il range totale dei δ_{0}^{18} inferiore ad uno per mille. Per quanto riguarda il feldspato esiste invece un'ampia variabilità che copre un range di 2,7 per mille e la stessa osservazione è, a maggior ragione, valida nel caso della biotite (range 4,9 per mille). Per quanto riguarda il quarzo ed il feldspato nelle rocce già studiate da Taylor e Turi (1976) i nostri risultati analitici sono in buon accordo con quelli ottenuti dagli autori suddetti che non avevano preso in considerazione la biotite.

È opportuno a questo punto riassumere brevemente, sulla base della letteratura esistente, alcune delle caratteristiche essenziali della composizione isotopica di rocce granitiche. Matsuhisa et al. (1972) concludono che graniti intrusi in aree ove non si sono verificati fenomeni metamorfici mostrano rapporti isotopici O^{18}/O^{16} nettamente inferiori rispetto a quelli rilevabili in graniti intrusi in aree interessate da effetti metamorfici. Tali autori attribuiscono l'arricchimento in O^{18} a scambi isotopici verificatisi tra il magma granitico e le rocce incassanti (isotopicamente più ricche in O^{18}) durante il metamorfismo regionale. Nel caso delle rocce da noi studiate, non si può certo dire che le intrusioni si siano verificate in materiali comunque interessati da effetti metamorfici regionali di qualche entità. Ricordiamo che i graniti stessi sono intrusi in rocce mesozoiche o cenozoiche e che la loro età è inferiore o uguale a sette milioni di anni circa. Il fatto che i rapporti O^{18}/O^{16} risultino piuttosto elevati e rientrino nel range 10-13 per mille

indicato da Matsuhisa come caratteristico del secondo gruppo, si può interpretare come dovuto al fatto che il fenomeno anattetico ha avuto luogo principalmente a spese di materiali paleozoici (basamento cristallino) e mesozoici isotopicamente pesanti come sono abitualmente gli scisti (SHIEH e TAYLOR, 1969) ed i sedimenti mesozoici, come provato da numerosissime note di diversi autori.

La variabilità isotopica rilevata nel feldspato può venir attribuita a cause diverse. Una prima possibilità (O'NEIL e TAYLOR, 1967) è rappresentata dal fatto che i minerali feldspatici sono sottoposti, con relativa facilità, a scambi isotopici dell'ossigeno con acque circolanti per cui è possibile che si verifichino, specialmente nelle fasi finali della messa in posto dei plutoni, delle variazioni isotopiche rispetto ai valori iniziali dei minerali stessi. Un'altra possibilità è che tali differenze rispecchino realmente le condizioni originarie di cristallizzazione e che la variabilità riscontrata sia quindi imputabile alle caratteristiche di ogni singolo « stock » granitico (composizione media iniziale, modalità del raffreddamento, apporti di materiali a composizione isotopica diversa, ecc.).

Per quanto concerne la composizione isotopica della biotite si può rilevare che i valori O^{18}/O^{16} , pur coprendo un range sensibilmente maggiore rispetto a quello dei feldspati, mostrano in linea di massima di seguirne l'andamento nel senso che a variazioni positive dell'uno corrispondono variazioni di ugual segno dell'altro, pur se di entità diverse. Tenendo conto del fatto che i campioni n. 1, 2, 3 e 4 si devono considerare come originati dalla stessa massa magmatica (il che, comunque, può non implicare *necessariamente* valori isotopici del tutto omogenei in seno alla massa stessa) siamo più propensi a ritenere che, in generale, le variazioni del $\delta_{O^{18}}$ rilevate nel feldspato e nella biotite siano da imputare più alle differenti condizioni della messa in posto dei diversi materiali che a fenomeni collegabili alla loro genesi.

I campioni n. 3 e 7 hanno consentito la separazione di apprezzabili quantità di tormalina che è stata analizzata dal punto di vista isotopico anche se la bibliografia a disposizione non riporta dati in proposito. I due valori ottenuti risultano comunque piuttosto positivi e ciò è in buon accordo con la formazione tardiva di questo minerale e con la sua struttura cristallografica.

Quando in una roccia magmatica sono presenti quarzo, feldspato e biotite ed è possibile misurare la loro composizione isotopica separatamente, l'inserimento dei risultati ottenuti in un grafico come quello riportato da Taylor (1968) può fornire informazioni di un certo rilievo circa le eventuali condizioni di equilibrio isotopico tra le singole fasi cristallizzate ed il magma in toto e le condizioni di temperatura alle quali si è verificato il consolidamento del magma stesso. I dati da noi ottenuti sono riportati sul grafico di Taylor (Fig. 1) insieme ad alcuni altri dati riassuntivi dei risultati ottenuti precedentemente da altri autori. In base a questo grafico si possono avanzare le seguenti considerazioni:

- 1) nessuna delle rocce da noi studiate cade esattamente nell'area caratteristica dei plutoni granitici presi in considerazione da altri autori;

- 2) solamente i campioni n. 2, 7 ed 8 giacciono sulla retta sulla quale dovrebbero cadere i punti rappresentativi di materiali che hanno raggiunto o notevolmente approssimato condizioni di equilibrio isotopico;
- 3) i campioni n. 1, 4, 5 e 6 giacciono sensibilmente all'esterno di tale retta e quindi riflettono particolari situazioni di disequilibrio legate con ogni probabilità alla loro messa in posto.

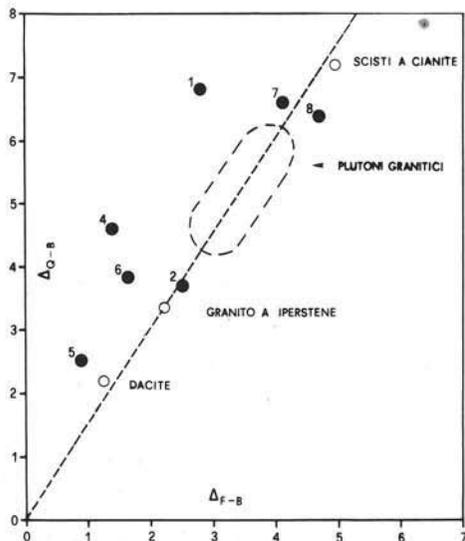


Fig. 1. — Punti rappresentativi dei campioni studiati riportati nel grafico di Taylor (1968). La retta tratteggiata rappresenta le condizioni di equilibrio isotopico al variare dei parametri considerati.

di modesta entità e che di conseguenza dovrebbe o potrebbe facilmente mostrare caratteristiche anomale a causa delle particolari condizioni di messa in posto.

Per quanto riguarda il punto 1) si può ragionevolmente pensare che l'allontanamento dei nostri punti rappresentativi rispetto all'area normalmente coperta da plutoni granitici sia imputabile al fatto che in realtà tutte le rocce « granitiche » toscane appartengono a stock magmatici di modesta entità e quindi non completamente paragonabili a veri e propri batoliti. Venendo al punto 2) si può notare che, mentre non è affatto strano che i campioni n. 2 ed 8 risultino in condizioni di equilibrio isotopico in quanto si tratta degli ammassi magmatici di maggiore entità tra quelli presi in considerazione, è piuttosto sorprendente che la stessa cosa si verifichi per il campione n. 7 che è considerato (MARINELLI, 1961) come una manifestazione di modesta entità e che di conseguenza dovrebbe o potrebbe facilmente mostrare caratteristiche anomale a causa delle particolari condizioni di messa in posto.

Si possono avanzare due diverse ipotesi per tentare di spiegare questo fatto:

- a) la manifestazione in oggetto potrebbe essere un'apofisi laterale di un ammasso granitico di entità assai maggiore, tale da poter rientrare nelle caratteristiche attribuibili ad un normale plutone. In verità non esistono evidenze geologiche che supportino tale ipotesi anche se la carta gravimetrica d'Italia (BALLARIN et al., 1972) riporta, nella zona di Gavorrano, un valore dell'anomalia di Bouguer inferiore di circa 10 milligal rispetto all'isoanomala passante teoricamente per quella zona;
- b) la posizione del punto 7 potrebbe attribuirsi ad una fortuita coincidenza, essendo la composizione isotopica del nostro campione controllata da una serie di circostanze locali che hanno determinato tali valori indipendentemente dalla massa reale dello stock granitico.

Vediamo brevemente le cause che possono aver determinato la posizione dei campioni n. 1, 4, 5 e 6 e, quindi, il loro allontanamento dalle condizioni di equilibrio. In Tabella 1 vengono riportate le composizioni isotopiche teoriche dell'acqua in equilibrio isotopico con i singoli materiali, alle temperature calcolate. Queste temperature sono state calcolate a partire dall'equazione di Bottinga e Javoy (1973):

$$1000 \ln \alpha (X, Y) = (B_X - B_Y)/T^2$$

dove α è il fattore di frazionamento, X e Y sono due minerali coesistenti nella stessa roccia magmatica, B è il coefficiente di equilibrizzazione tra i singoli minerali e l'acqua e T è la temperatura assoluta in gradi Kelvin.

Si deve a questo punto rilevare che i valori della temperatura e del $\delta_{O^{18}}(H_2O)$ ottenibili con tale metodo non possono considerarsi dei valori « sicuri » in quanto la trattazione teorica dei complessi fenomeni termodinamici legati a processi di frazionamento isotopico è ancora piuttosto inesatta. Di conseguenza, a prescindere anche dall'errore sperimentale delle misure, i dati calcolati devono considerarsi solamente indicativi di una certa situazione ma comunque utili per l'effettuazione di confronti tra condizioni diverse.

Si può notare che, nel caso dei campioni n. 5 e n. 6, le temperature calcolate indicano i valori più elevati tra tutti i campioni in oggetto, pur con un certo scarto tra le temperature calcolate a partire da α_{Q-B} e quelle calcolate a partire da α_{Q-F} . Ciò permette di avanzare l'ipotesi che il disequilibrio rilevabile tra le diverse fasi mineralogiche possa essere attribuito ad un effetto di « congelamento » causato da un rapido raffreddamento susseguente alla messa in posto di stock magmatici di modesta entità.

Nel caso dei campioni n. 1 e n. 4, i punti si discostano invece in maniera rilevante dalla retta di equilibrio e le temperature calcolate sono sensibilmente inferiori. D'altro canto va notato che il campione n. 4 è un porfido e che la temperatura (T_{Q-B}) di 571° C risulta abbastanza ragionevole per tale materiale. La temperatura (T_{Q-F}), di circa 277° C, risulta anomala probabilmente a causa di scambi isotopici verificatisi fra il feldspato ed i fluidi residui in fase idrotermale. Nel caso del campione n. 1, prelevato a modesta distanza dal contatto tra granito e rocce incassanti, si può presumere che la temperatura (T_{Q-B}), di 445° C, sia troppo bassa rispetto ai valori che si potrebbero aspettare in queste condizioni, a causa di effetti autometamorfici che possono essersi verificati, proprio in considerazione della particolare posizione del campione stesso. Per quanto si riferisce alla temperatura (T_{Q-F}), di 219° C, il valore eccessivamente basso potrebbe nuovamente imputarsi a scambi isotopici tra il feldspato ed i fluidi residui. In base alle considerazioni sopra esposte può risultare ancor più sorprendente il fatto che il campione n. 7 si comporti, dal punto di vista isotopico, più come un grosso plutone che come un'apofisi di modesta entità.

Vogliamo ora brevemente commentare i valori calcolati del $\delta_{O^{18}}(H_2O)$. Fermi restando i limiti già enunciati sull'attendibilità di tali valori, è opportuno rilevare

che, nella prima colonna riportata in Tabella a tale riguardo, i campioni n. 1, 7 ed 8 forniscono $\delta_{O^{18}}(H_2O)$ che rientrano tra i valori medi riportati in letteratura per l'acqua di rocce granitiche in senso lato, risultando gli altri valori tutti sensibilmente più elevati. In colonna due (sempre relativa alle composizioni isotopiche dell'acqua), i campioni n. 1 e n. 4 mostrano i valori più anomali, lontani di molte unità delta dai valori medi di cui sopra. Si deve rilevare che, essendo i $\delta_{O^{18}}(H_2O)$ calcolati a partire da (T_{Q-F}) ed avendo in precedenza fatto rilevare la possibilità che le temperature anomale calcolate in tal modo possano essere sostanzialmente prive di un reale significato fisico, questo può infirmare l'attendibilità del risultato e perfino l'applicabilità stessa della formula utilizzata.

Considerando i vari punti discussi precedentemente e tenendo conto del fatto che, come sopra enunciato, le misure effettuate sul granito sardo dovevano servire essenzialmente di confronto con i campioni della Toscana, si può dire che, in generale, i valori ottenuti per il campione n. 8 rientrano abbastanza bene tra quelli medi ottenuti da altri autori e riportati nella bibliografia corrente. I soli dati che risultano un po' inferiori rispetto ai valori che era lecito attendersi sono le temperature (T_{Q-B}) e (T_{Q-F}) che in questo caso possono essere state forse influenzate dalla storia della roccia dal periodo della sua messa in posto ad oggi.

BIBLIOGRAFIA

- BALLARIN S., PALLA B., TROMBETTI C. (1972) - *The construction of the gravimetric map of Italy*. Pubbl. Commiss. Geodet. Ital., III serie, Mem. n. 19, Ist. Geogr. Milit., Firenze.
- BORSI S., FERRARA G., TONGIORGI E. (1967) - *Determinazione con il metodo K/Ar dell'età delle rocce magmatiche della Toscana*. Boll. Soc. Geol. Ital., 86, 403.
- BOTTINGA J., JAVOY M. (1973) - *Comments on oxygen isotope geothermometry*. Earth and Planet. Sc. Letters, 20, 250.
- CLAYTON R.N., MAYEDA T.K. (1963) - *The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analyses*. Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 43.
- COCCO G. (1959) - *Considerazioni geochimico-petrografiche sulla granodiorite dell'isola del Giglio (Arcipelago Toscano)*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., A 66, 273.
- CRAIG H. (1961) - *Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters*. Science, 133, 1833.
- FERRARA G. (1968) - *Rapporti tra la composizione isotopica dello Sr ed i fenomeni anatettici nelle rocce della provincia anatettica toscana* (riassunto). XXV Congr. SIMP, Napoli.
- MARINELLI G. (1959) - *L'intrusione terziaria dell'Isola d'Elba*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., A 66, 50.
- MARINELLI G. (1961) - *L'intrusione terziaria di Gavorrano*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., A 68, 117.
- MATSUHISA Y., HONMA H., MATSUBAYA O., SAKAI H. (1972) - *Oxygen isotopic study of the Cretaceous granitic rocks in Japan*. Contr. Mineral. Petrol., 37, 65.
- MITTEMPERGER M. (1954) - *L'isola di Montecristo*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., A 61, 167.
- O'NEIL J.R., TAYLOR H.P. (1967) - *The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars*. Amer. Mineral., 52, 1414.
- SHIEH Y.N., TAYLOR H.P. (1969) - *Oxygen and hydrogen isotope studies of contact metamorphism*. Contr. Mineral. Petrol., 20, 306.
- TAYLOR H.P. (1968) - *The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks*. Contr. Mineral. Petrol., 19, 1.
- TAYLOR H.P., TURI B. (1976) - *High O^{18} igneous rocks from the Tuscan magmatic province, Italy*. Contr. Mineral. Petrol., 55, 33.