Questa breve nota è dedicata al Prof. Gabor Dessau, Ordinario di Giacimenti Minerari, recentemente scomparso

G. CORTECCI (\*), G. OGGIANO (\*\*)

# STUDIO GENETICO DI UN AFFIORAMENTO DI BARITE SINSEDIMENTARIA NEL SILURIANO DI RIO DOMUEU, GERREI, SARDEGNA SUD-ORIENTALE

Riassunto — L'oggetto di questo studio è un piccolo giacimento di barite nera affiorante sul versante settentrionale della valle di Rio Domueu, nel Gerrei, a circa 5 Km ad est di Villa Salto (Sardegna sud-orientale). La barite si trova all'interno di scisti neri siluriani appartenenti all'«Unità di Monte Lora» e mostra di aver subito tutte le deformazioni delle fasi tettoniche erciniche. I caratteri strutturali e tessiturali, unitamente ai dati di composizione isotopica dello zolfo e dell'ossigeno, concordano nell'indicare una genesi sinsedimentaria della barite e una origine marina della componente solfatica. La sorgente del bario va probabilmente ricercata in acque di formazione confluite nel bacino di sedimentazione per effetti tettonici.

**Abstract** — Genesis of a barite outcrop within Silurian shales, Rio Domueu, Gerrei, Southeastern Sardinia. This paper rifers to a small deposit of black barite, which outcrops on the northern slope of the valley of Rio Domueu, about 5 Km east of Villasalto village (Gerrei area, sutheastern Sardinia, Italy).

Barite occurs within Silurian black shales of the «Monte Lora» tectonic unit and clearly shows the effects of the dynamic events connected to the Hercynian orogenetic cycle. Structure and texture, together with sulfur and oxygen isotope ratios, indicate a synsedimentary genesis of the barite and a marine origin of the sulfate. Probably, the barium source has to be searched in formation waters pushed upwards by tectonic movements.

<sup>(\*)</sup> Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa - Via S. Maria, 53 - 56100 Pisa.

<sup>(\*\*)</sup> Istituto Policattedra di Scienze Geologico-Mineralogiche, Università di Sassari - Corso G.M. Angioj, 10 - 07100 Sassari.

Lavoro svolto con i fondi 60% del M.P.I. (Titolare Prof. P.R. Federici).

**Key words** — Black barite, Silurian black shales, ore genesis, stable isotopes, sulfate source, barium source, Hercynian orogenesis.

## **PREMESSA**

In questa nota viene segnalata e descritta una lente di barite nera, con caratteristiche non comuni nel panorama dei vasti giacimenti baritici della Sardegna, affiorante nella Valle di Rio Domueu (bacino del Flumendosa) a circa 5 Km ad est di Villasalto, nel Gerrei (Fig. 1). Solo di recente, con il progredire delle cono-

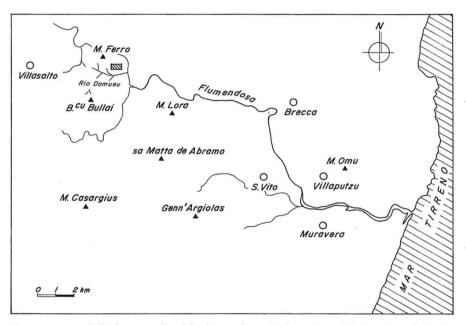


Fig. 1 - Carta della bassa valle del Flumendosa. L'ubicazione del deposito di barite nera è indicata dal rettangolo tratteggiato.

scenze geologiche della bassa valle del Flumendosa, è stato possibile collocare il giacimento all'interno di una definita unità tettonica e in un più preciso intervallo crono-stratigrafico. I rapporti con le rocce a tetto e a letto, le caratteristiche macro e microscopiche e i risultati delle analisi isotopiche ci consentono di formulare per la genesi della barite in oggetto un'ipotesi originale che proponiamo in questo lavoro.

#### GEOLOGIA DELLA BASSA VALLE DEL FLUMENDOSA

Prima di entrare in considerazioni specifiche, ci sembra utile dare una sintetica descrizione geologica dell'area, sulla base delle conoscenze stratigrafiche e strutturali recentemente acquisite per l'area in questione e, più in generale, per la Sardegna sudorientale (CARMIGNANI e Al., 1982).

La struttura che maggiormente caratterizza la bassa valle del Flumendosa è la culminazione assiale di un'ampia antiforme, orientata N 120, la quale mette a nudo i rapporti di sovrapposizione fra le diverse unità tettoniche, costituite da serie paleozoiche correlabili con certezza a partire dall'Ordoviciano superiore (Caradociano) fino al Carbonifero inferiore (Tournaisiano).

L'unità geometricamente più alta è l'«Unità di Genn'Argiolas» che con la sua parte basale, costituita da meta-arenarie (Arenarie di S. Vito) giace, in conseguenza di un sovrascorrimento, sull'«Unità di Bruncu Nieddu». Quest'ultima, a sua volta, si accavalla sull'«Unità di Monte Lora» che, ad ovest di Brecca, subisce una forte laminazione fino a scomparire nell'imponente fascia di cataclasiti che caratterizza l'accavallamento di Villasalto. A nucleo dell'antiforme e sotto l'«Unità di Monte Lora», affiorano le unità più profonde dell'edificio, e cioè l'«Unità di Arcu de su Bentu» e l'«Unità del Castello di Quirra», le quali sono state interessate da una deformazione e da un metamorfismo regionale di grado leggermente più elevato rispetto alle altre unità (anchimetamorfismo). La parte più alta di queste due unità, cioè a partire dai terreni siltoso-carbonatici trasgressivi sul complesso magmatico precaradociano, è stata correlata con le unità fossilifere superiori.

Geologia della valle di Rio Domueu e giacitura del deposito di barite

I terreni affioranti nella vallata di Rio Domueu fanno parte dell'«Unità di Monte Lora» sulla quale poggiano direttamente le meta-arenarie dell'«Unità di Genn'Argiolas». L'«Unità di Bruncu Nieddu» è, in questa zona, completamente laminata.

La serie esposta sui versanti settentrionali della valle di Rio Domueu e del Monte Ferro è schematizzabile, dal basso all'alto come segue (Fig. 2):

- Meta-arenarie e filladi alternate a derivati metamorfici da rimaneggiamento di vulcaniti (pre-Caradociano).
- Metavulcaniti acide a tessitura occhiadina con fenoblasti di K-feldspato e quarzo in matrice sericitico cloritica («Porfiroidi») (pre-Caradociano).
- Metarcose da rielaborazione delle rocce precedenti.
- Metasiltiti carbonatiche di colore grigio-verdastro, ricche di briozoi, brachiopodi e resti di crinoidi (Caradociano).
- Scisti neri carboniosi con intercalazioni di liditi alla base, localmente ricchi di livelli millimetrici di pirite framboidale, e con intercalati banchi di calcari grigi ad Orthoceras con potenza da 2 a 10 metri (Siluriano).
- Calcari in ammassi, potenti oltre 100 metri, di colore grigio, ricchi di Orthoceras, clymenidi, crinoidi, e resti di cistoidi (Devonico-Carbonifero inferiore).

Tutta la serie ha subito le vicende legate all'orogenesi ercinica. Quest'ultima in Sardegna è stata caratterizzata oltre che da importanti sovrascorrimenti, da una tettonica polifasata, la quale si manifesta, nella bassa valle del Flumendosa, con una prima fase plicativa isoclinale sinmetamorfica ad assi N-S ed accompagnata da una scistosità di piano assiale piuttosto pervasiva.

A questa prima fase, hanno fatto seguito almeno altre due fasi tardive, la prima delle quali, ad assi ENE, ha determinato un

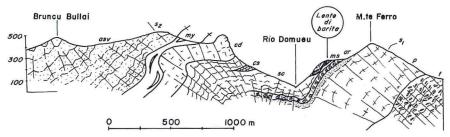


Fig. 2 - Sezione geologica della serie esposta lungo la direzione Bruncu Bullai e Monte Ferro e ubicazione dell'ammasso di barite di Rio Domueu (da Carmignani et Al., 1978, modificata). T = metavulcaniti rimaneggiate; p = porfiroidi; ar = metarcosi; ms = metasiltiti carbonatiche fossilifere; sc = scisti neri carboniosi con livelli di liditi alla base; cs = intercalazioni calcaree con Orthoceras; cd = calcari massivi a Clymenia; my = cataclasite di base dell'accavallamento di Villasalto; asv = metarenarie (Arenarie di San Vito) dell'«Unità di Genn'Argiolas»; S1 = scistosità di piano assiale di prima fase; S2 = scistosità di seconda fase (strain-slip).

clivaggio di tipo «strain-slip», registrato soprattutto dai sedimenti meno competenti.

La lente di barite è situata all'interno di scisti neri siluriani (Fig. 2), immediatamente sopra ad un livello sempre di scisti carboniosi ma ricco di intercalazioni centimetriche di liditi; sotto questo livello giacciono le metasiltiti Caradociane. La geometria della lente è difficilmente ricostruibile. Alcune trincee, eseguite dall'AMMI SpA negli ultimi anni sessanta, ne mettono in evidenza la potenza, che varia da 150 a qualche decina di centimetri nelle zone di maggiore laminazione tettonica. In direzione E-O l'affioramento si estende per una trentina di metri.

La seconda fase tettonica Ercinica ha ripiegato blandamente il corpo minerario generando un'ondulazione che lo fa immergere verso Sud con un'inclinazione vicina a quella del pendio.

# CARATTERISTICHE STRUTTURALI, TESSITURALI E CHIMICHE DELLA BARITE

L'aspetto del minerale è massivo e microcristallino, di colore nerastro; si intravede un fitto «layering» concordante con la scistosità delle rocce incassanti, il quale, almeno nei punti lontani da cerniere di prima fase, dovrebbe coincidere con una originaria stratificazione. In generale, il comportamento dell'originario ammasso baritico non dovrebbe essere stato dissimile da quello dei banchi calcarei, i quali sono fortemente laminati e formano una cintura di grossi «boudins» intercalati in maniera discontinua nelle peliti carboniose più plastiche. Non si può, tuttavia, escludere che l'ammasso baritico sia rifluito nella cerniera di una piega intrafoliare di prima fase, generatasi all'interno degli scisti neri. In sezione sottile si distinguono bande a prevalente barite microcristallina intimamente implicate in una matrice opaca di probabile natura carboniosa, che si alternano a letticelli di barite spatica, i cui cristalli sono organizzati in tessitura pavimentosa orientata. La presenza di cristalli ben sviluppati, anche se vistosamente deformati e con estinzione ondulata, potrebbe esser dovuta alla diagenesi. Probabilmente, anche il raro quarzo interstiziale osservato è di natura diagenetica (1). Sono molto frequenti noduli fibro-

<sup>(</sup>¹) Quarzo pseudomorfo di barite in analoga posizione stratigrafica, ma all'interno dell'«Unità di Bruncu Nieddu» è stato osservato da uno degli autori (G. Oggiano) a Nord di Monte Nei.

raggiati di barite del diametro di qualche millimetro appiattiti secondo la scistosità. A questo proposito, va sottolineato il fatto che frequentemente è stata osservata la presenza di noduli baritici a struttura sferulitica di origine sedimentaria in terreni argillosi ed in argilloscisti (HAM e MERRIT, 1944; REVELLE e EMERY, 1951).

L'analisi chimica di alcuni campioni rappresentativi dell'intera lente di Rio Domueu ha dato un tenore di  $BaO + SO_3 = 96,2\%$  analogo a quello del 98% riportato da Ham e Merrit (1944) per un nodulo di barite a prevalente struttura sferulitica in scisti dell'Oklahoma.

# RAPPORTI ISOTOPICI 34S/32S e 18O/16O DELLA BARITE

Un campione di barite è stato analizzato per i rapporti  $^{34}$ S/ $^{32}$ S e  $^{18}$ O/ $^{16}$ O, seguendo le procedure descritte in Cortecci e Al. (1975) e Longinelli e Cortecci (1970). I risultati ottenuti, espressi in unità  $\delta$ , in  $^{9}$ / $_{00}$ , sono stati:  $\delta^{34}$ S = +40.5 $^{9}$ / $_{00}$  vs CDT (Canyon Diablo Troilite standard e  $\delta^{18}$ O = +17.3 $^{9}$ / $_{00}$ vs V-SMOW (Vienna - Standard Mean Ocean Water) ( $^{2}$ ).

La cristallizzazione di barite, sia in condizioni sedimentarie che idrotermali, è accompagnata da un'arricchimento in <sup>34</sup>S e <sup>18</sup>O della barite stessa rispetto al solfato in soluzione. I frazionamenti isotopici, seppure non ancora noti con esattezza, dovrebbero essere molto piccoli (Longinelli e Craig, 1967; Cortecci, dati inediti) e comunque inferiori a quelli osservati, sia sperimentalmente che in sistemi naturali, fra gesso e solfato in soluzione. Quest'ultimi sono risultati di circa 1,6% per gli isotopi dello zolfo (Thode e Monster, 1965) e di circa 3,5% per gli isotopi dell'ossigeno (Lloyd, 1968). Ne consegue che la composizione isotopica della barite riflette strettamente quella del solfato in soluzione da cui essa si è formata.

L'analisi isotopica dello zolfo e dell'ossigeno di concrezioni baritiche di probabile età quaternaria dragate nel mar del Giappone (Sakai, 1971), di ammassi e concrezioni baritici di probabile età miocenica dragati al largo della California (Sakai, 1971; Cortecci e

<sup>(2)</sup> I valori di  $\delta^{18}O$  di letteratura citati in questo lavoro sono stati ricalcolati sulla base del fattore di frazionamento isotopico dell'ossigeno fra  $CO_2$  ed  $H_2O$  a 25°C proposto da Friedman e O'Neil (1977) ed uguale a 1,0412.

LONGINELLI, 1972; CORTECCI e ORLANDI, 1975) e di barite concrezionata rinvenuta in Nuova Zelanda in una formazione del Cretaceo superiore (RAFTER e MIZUTANI 1967) ha indicato un'origine marinosedimentaria del solfato stesso. I valori di δ<sup>34</sup>S e δ<sup>18</sup>O misurati in queste bariti (Fig. 3) risultano compresi, rispettivamente, fra +41.5 e +86.6% e fra +16.8 e +29.9% indicando forti arricchimenti in <sup>34</sup>S e <sup>18</sup>O nelle bariti rispetto al solfato marino dell'epoca, come desumibile dalle curve di variazione della composizione isotopica del solfato marino durante i tempi geologici (CLAYPOOL et Al., 1980). L'arricchimento in isotopi pesanti è stato attribuito a processi di riduzione batterica del solfato marino interstiziale in ambiente chiuso o semichiuso (vedasi Онмото е Rye, 1979) е formazione della barite a spese del solfato residuo. In tali condizioni, infatti, essendo le velocità di riduzione delle specie molecolari isotopicamente più leggere maggiori di quelle delle specie più pesanti il solfato residuo risulterà arricchito in isotopi pesanti (34S e <sup>18</sup>O). Dati sperimentali (Mizutani e Rafter, 1969 e 1973) e dati relativi ad ambienti naturali attuali (ZAK e Al., 1980) indicano che il rapporto fra gli arricchimenti isotopici dello zolfo e dell'ossigeno è variabile, con valori compresi approssimativamente fra 1.4 e 4.0. Tale variabilità sembra dipendere essenzialmente dalla velocità complessiva con cui il processo solfato riducente si attua, e cioè dalla quantità e dalla natura dei nutrienti disponibili per i batteri.

Ad eccezione di due campioni (Fig. 3), i valori di composizione isotopica delle bariti dragate nel Mar del Giappone e di quelle provenienti dalla Nuova Zelanda si allineano lungo una retta di pendenza 3,96 (coefficiente di correlazione = 0,88), mentre quelli delle bariti dragate al largo della California sono interpolati da una retta di pendenza 2,78 (coefficiente di correlazione = 1). Poiché gli effetti isotopici dovuti a processi di riduzione batterica sono descrivibili da una equazione tipo Rayleigh, la composizione isotopica dello zolfo e dell'ossigeno nel solfato varierà, nel caso del processo riduttivo, secondo la seguente relazione:

$$dSO_4(t) = [dSO_4(0) + 1000] \cdot F^{(1-a)} - 1000$$
 (1)

in cui  $dSO_4(t)$  = composizione isotopica del solfato residuo al tempo t;  $dSO_4(o)$  = composizione isotopica iniziale del solfato; F = frazione residua di solfato;  $\alpha$  = frazionamento isotopico. Con buona approssimazione, l'eq. (1) può essere scritta nella forma:

$$dSO_4(t) = dSO_4(0) - 1000 (\alpha-1) \ln F$$
 (2)

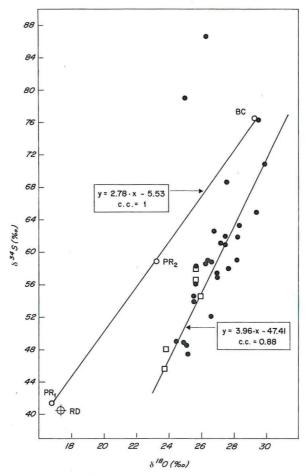


Fig. 3 - Relazione fra valori di 634S e 618O di concrezioni ed ammassi baritici. Simboli:

- θ = barite di Rio Domueu;
- O = ammasso (PR) e concrezione (BC) dragati al largo della California (PR = Patton Ridge; BC = al largo di Baja);
- = concrezioni dragate nel Mar del Giappone;
- □ = concrezioni provenienti da una formazione del Cretaceo sup. (loc. Bull Point, Kaipara Harbour, Nuova Zelanda).

I riferimenti bibliografici sono riportati nel testo.

La relazione fra i valori  $\delta^{34}$ S e  $\delta^{18}$ O del solfato residuo può essere ricavata combinando due equazioni di tipo (2). Si ottiene:

$$\frac{\delta^{3}S_{t} - \delta^{34}S_{o}}{\delta^{18}O_{t} - \delta^{18}O_{o}} = \frac{1000 (\alpha_{s}-1)}{1000 (\alpha_{o}-1)} = \frac{\varepsilon_{s}}{\varepsilon_{o}}$$
(3)

in cui  $\alpha_s e_{\alpha_o}$  sono, rispettivamente, i fattori di frazionamento isotopico dello zolfo e dell'ossigeno, ed  $\epsilon_s$  e  $\epsilon_o$  i corrispondenti arricchimenti isotopici, con  $\epsilon=(\alpha-1)$  x 1000. Lo sviluppo dell'eq. (3) porta a:

$$\delta^{34}S_{t} = A\delta^{18}O_{t} - B \qquad (4)$$

$$con A = \frac{\varepsilon_{s}}{\varepsilon_{o}} \qquad e B = \frac{\varepsilon_{s}}{\varepsilon_{o}} \cdot \delta^{18}O_{o} - \delta^{34}S_{o}$$

Formalmente, l'eq. (4) è uguale a quelle delle rette di Fig. 3 e, quindi, i coefficienti angolari di quest'ultime possono essere considerati uguali ai rapporti fra gli arricchimenti isotopici dello zolfo e dell'ossigeno relativi ai due gruppi di bariti.

La barite di Rio Domueu ha valori di  $\delta^{34}$ S e  $\delta^{18}$ O simili a quelli delle bariti dragate al largo della California; in particolare, detti valori sono molto vicini a quelli misurati nel campione PR1 della barite proveniente dal Patton Ridge (Fig. 3). Questo fatto potrebbe indicare che queste bariti si sono formate a spese di un solfato marino arricchito in isotopi pesanti da processi battericoriducenti con modalità cinetiche analoghe e, quindi, con fattori di arricchimento ( $\varepsilon_s$  e  $\varepsilon_o$ ) analoghi.

Assumendo per la barite sarda un rapporto  $\varepsilon/\varepsilon_0 = 2,78$  ed introducendo nell'eq. (4) i valori di composizione isotopica misurati, si ottiene un valore di B = 7,6. Con questo valore di B e assumendo per il solfato marino durante il Silurico i valori di δ¹8O desumibili da Claypool e Al. (1980), e cioè valori fra +11 e +12% i valori di 634S dello stesso solfato risultano compresi fra +23 e +26%, in accordo con quelli desumibili da Claypool e Al. (1980) per lo stesso periodo geologico. Questo risultato si accorda con una origine marina della componente solfatica della barite e con una genesi sin-sedimentaria della stessa. Il modello genetico proposto si accorda, inoltre, con i valori di composizione isotopica dello zolfo (da +15,5 a +25,5%00) di piriti interstratificate in scisti neri siluriani del Gerrei e sicuramente singenetiche (CARMI-GNANI e Al., 1978), i quali indicano un'origine biogenica dell'acido solfidrico che le ha prodotte ed un ambiente solfato-riducente chiuso al solfato.

Il forte arricchimento in <sup>34</sup>S della barite rispetto ai solfati marini, alla barite pre-siluriana dell'Iglesiente (Jensen e Dessau, 1966) e rispetto ad un'ipotetico solfato di origine magmatica, nonché l'assenza di solfuri metallici associati, escludono un'origine ipogenica idrotermale o idrotermale-magmatica della componente solfatica di questa barite (Онмото е Rye, 1979).

Per quanto riguarda la sorgente del bario, essa potrebbe essere ricercata in fluidi di origine magmatica o in acque di formazione migrate verso la superficie a seguito di attività tettoniche (Hanor, 1979). Date le attuali conoscenze geologico-petrografiche della bassa Valle del Flumendosa, che sembrano escludere la presenza di un vulcanismo attivo coevo alla formazione degli scisti neri durante il Silurico, la seconda ipotesi potrebbe essere la più verosimile.

## CONCLUSIONI

I giacimenti di barite sardi sono classificati in due grandi categorie che ne rispecchiano la genesi e l'età (Carta e Al., 1975; Gandin e Al., 1973):

- Giacimenti supergenetici derivati da ricircolazione di barite, ritenuta sedimentaria, all'interno dei complessi carbonatici cambrici del Sulcis e dell'Iglesiente.
- Giacimenti filoniani di barite con fluorite e galena ± blenda connessi al ciclo magmatico tardo-ercinico e, subordinatamente, all'attività idrotermale di età alpina. Filoni di questo tipo interessano tutti i terreni paleozoici, ed in particolare i graniti e le formazioni scistoso-arenacee paleozoiche della Sardegna Sud-Orientale e Centro-Orientale. A questi bisogna aggiungere rari affioramenti di barite, privi di interesse economico, connessi col ciclo magmatico oligo-miocenico in terreni terziari (Sanna G., 1979, in banca dati Ente Minerario Sardo).

La barite di Rio Domueu non rientra in alcuna delle categorie sopra citate, ma presenta caratteristiche che la collocano in una categoria a sé stante. Essa non può essere correlata al magmatismo post-cinematico tardo-ercinico, in quanto mostra chiaramente di aver subito tutte le deformazioni tettoniche erciniche. La sua composizione isotopica, la zonatura sedimentaria (anche se parzialmente trasposta), la presenza di materiale carbonaceo che le conferisce il caratteristico colore nerastro e la presenza di sferuliti fibro-raggiate suggeriscono un'origine marina del solfato ed una genesi per precipitazione in ambiente euxinico nello stesso

bacino di sedimentazione degli scisti carboniosi. Per quanto riguarda la sorgente del bario, sulla base delle attuali conoscenze geologico-petrografiche dell'area in questione, essa è probabilmente legata ad acque di formazione sospinte verso la superficie da movimenti tettonici. Resta da vedere se questo affioramento costituisca un'episodio isolato o se tutto l'orizzonte alla base del Silurico sia interessato da mineralizzazioni simili o quanto meno da anomalie di bario.

#### BIBLIOGRAFIA

- CARMIGNANI L., CORTECCI G., DESSAU G., DUCHI G., OGGIANO G., PERTUSATI P.C., SAITTA M. (1978) The antimony and tungsten deposit of Villasalto in south-eastern Sardinia and its relationship with Hercynian tectonics. *Schweiz Mineral. Petrog. Mitt.*, **58**, 163-188.
- CARMIGNANI L., COSTAGLIOLA C., GATTIGLIO M., LEGLISE H., OGGIANO G., MASCIA M., NAUD G., PERTUSATI P.C. (1982) Lineamenti geologici della bassa valle del Flumendosa (Sardegna sud-occidentale). In: *Guida alla Geologia del Paleozoico sardo*. Guide Geologiche Regionali. Soc. Geol. It., 95-107.
- Carta M., Ciccu R., Pretti S. (1975) I minerali industriali della Sardegna: Situazione e prospettive. *Notiziario E.M.S.A.*, 3 (4).
- CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H., ZAK (1980) The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, **28**, 199-260.
- CORTECCI G., LONGINELLI A. (1972) Oxygen-isotope variations in a barite slab from the sea bottom off southern California. *Chem. Geol.*, **9**, 113-117.
- CORTECCI G., GINESI C., LONGINELLI A. (1975) Composizione isotopica dello zolfo. Tecnica di preparazione e misura. Primi risultati. *Rend. Soc. It. Miner. Petrol.*, **31**, 399-408.
- CORTECCI G., ORLANDI P. (1975) Analisi isotopica di minerali solfatici associati a zolfo, solfuri e calcare. *Rend. Soc. It. Miner. Petrol.*, 31, 379-398.
- FRIEDMAN I., O'NEIL J.R. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: *Data of Geochemistry*, sixth edition (M. Fleischer editor). Geol. Sur. Prof. paper 440 KK. U.S. Government Printing Office, Washington.
- Gandin A., Padalino G., Tocco S., Violo M. (1973) Un esempio di deposizione stratiforme di barite nella dolomia rigata del Cambrico della Sardegna sudoccidentale. Tentativo di correlazione tra l'ambiente di sedimentazione e la precipitazione del solfato di bario. *Boll. Soc. Geol. It.*, **92** (2), 329-354.
- HAM W.E., MERRIT C.A. (1944) Barite in Oklahoma. Oklahoma Geol. Surv. Circ., 23, 42 pp.
- HANOR J.S. (1979) The sedimentary genesis of hydrotermal ore deposits. In: *Geochemistry of Hydrotermal Ore Deposits*. 2th edition (H.L. Barnes editor), pp. 137-172. Wiley, Interscience Publ., New York.

- Jensen M.L., Dessau G. (1966) Ore deposits of southwestern Sardinia and their sulfur isotopes. *Econ. Geol.*, **61**, 917-932.
- LLOYD R.M. (1968) Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. J. Geophys. Res., 73, 6099-6110.
- Longinelli A., Cortecci G. (1970) Composizione isotopica dell'ossigeno nei solfati. Tecniche di misura. *Rend. Soc. It. Miner. Petrol.*, **26**, 733-743.
- Longinelli A., Graig H. (1967) Oxygen 18 variations in sulfate ions in sea water and saline lakes. *Science*, **156**, 56-59.
- MIZUTANI Y., RAFTER T.A. (1969) Oxygen isotopic composition of sulphates. Part 4 Bacterial fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphate and in the oxidation of sulphur. *New Zealand J. Sci.*, 12, 60-68.
- MIZUTANI Y., RAFTER T.A. (1973) Isotopic behavior of sulfate ions in the bacterial reduction of sulfate. *Geochem. J.*, **6**, 183-191.
- Онмото Н., RYE R.O. (1979) Isotopes of sulfur and carbon. In: *Geochemistry of Hydrotermal Ore Deposits*. 2th edition (H.L. Barnes editor), pp. 509-567. Wiley-Interscience Publ., New York.
- RAFTER T.A., MIZUTANI Y. (1967) Oxygen isotopic composition of sulphates Part 2 Preliminary results on oxygen isotopic variation in sulphates and the relationship to their δ<sup>34</sup>S values. *New Zealand J. Sci.*, **10**, 816-840.
- REVELLE R., EMERY K.O. (1951) Barite concretions from the ocean floor. Geol. Soc. Am. Bull., 62, 707-724.
- Sakai H. (1971) Sulfur and oxygen isotopic study of barite concretions from banks in the Japan Sea of the Northeast Honshu, Japan. *Geochem. J.*, **5**, 79-93.
- THODE H.G., MONSTER J. (1965) Sulfur-isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas. Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem., 4, 367-377.
- Zak I., Sakai H., Kaplan I.R. (1980) Factors controlling the <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S isotope rations of ocean sulfates, evaporites and interstitial sulfates from modern deep sea sediments. In: *Isotope Marine Chemistry*, Uchida Rokauho, Tokio, pp. 339-373.

(ms. pres. il 1 dicembre 1983; ult. bozze il 31 dicembre 1983)