

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A
VOL. LXXX - ANNO 1973

I N D I C E

MEMORIE

TARDI A., VITTORINI S. - Le acclività delle vulcaniti del Monte Amiata e i loro rapporti con i caratteri geolitologici	Pag. 1
CRESCENTI U., GIANNELLI L., MARTINEZ DIAZ C., SALVATORINI G. - Tentativo di correlazione tra i piani Andalusiano e Messiniano	» 17
CAPORUSSO A. M., GIACOMELLI G. P., LARDICCI L. - (+)(S)-3,4-dimethyl-1-pentyne and (+)(S)-3,4,4-trimethyl-1-pentyne: synthesis and enantiomeric purity	» 40
FERRARI G. A., MALESANI P. - Micromorphology and mineralogy of some acid brown soils (umbrepts) in the meadows of the Central calcareous Apennine (Abruzzo - Italy)	» 59
CAVAZZA S. - Su di una stima preliminare delle portate di magra del torrente Pesa	» 68
BROGINI A. L. - DECANDIA F. A., LAZZAROTTO A. - Studio stratigrafico e micropaleontologico del Cretaceo inferiore della Montagna dei Fiori (Ascoli Piceno - Teramo)	» 79
CREMONESI G., RADMILLI A. M., TOZZI C. - A proposito del Mesolitico in Italia	» 106
TAVANI G. - Ipotesi sulla presenza di grossi frammenti di gneiss e di calcare nella «pietra leccese» della Puglia	» 121
PATACCA E., RAU A., TONGIORGI M. - Il significato geologico della breccia sedimentaria poligenica al tetto della successione metamorfica dei Monti Pisani	» 126
CERRINA FERONI A., PATACCA E., PLESI G. - La zona di Lanciaia fra il Cretaceo inferiore e l'Eocene inferiore	» 162
BESSI C., GRAZZINI M. - Indagine chimica-strutturale di minerali di serpentino: analisi in spettroscopia IR e in microscopia elettronica	» 188
PELOSI P., GALOPPINI C. - Sulla natura dei composti mercurio-organici nelle foglie di tabacco	» 215
CECCONI S., RISTORI G. - Minerali argillosi di suoli derivati da diabase sotto differenti condizioni climatiche	» 221
BIGAZZI G., FORNACA RINALDI G. - Variazioni del contenuto di uranio nei sedimenti carbonatici di precipitazione chimica: possibili implicazioni paleoclimatiche	» 233
GIUSTI M., LEONI L. - X-ray determination of Ab content in K-feldspars	» 244
NOTINI P. - Stazioni preistoriche all'aperto in Garfagnana (Lucca)	» 249
COSPITO M., ZANELLO P., LUCARINI L. - Applicazione dell'elettrodo di mercurio a gorgogliamento alla voltammetria di ridiscioglimento anodico. Determinazione di zinco, cadmio, piombo e rame in acque naturali e di scarico industriale	» 266
CASOLI C. - Studi di idrogeologia carsica - 1° Considerazioni sulle diramazioni fossili presso quota -270 m nell'Antro di Corchia (Alpi Apuane - Lucca)	» 282
<i>Elenco dei soci per l'anno 1973</i>	» 305
<i>Norme per la stampa</i>	» 311

G. BIGAZZI *, G. FORNACA RINALDI **

VARIAZIONI DEL CONTENUTO DI URANIO NEI SEDIMENTI CARBONATICI DI PRECIPITAZIONE CHIMICA: POSSIBILI IMPLICAZIONI PALEOCLIMATICHE

Riassunto — E' stato misurato con la tecnica delle tracce di fissione il contenuto di uranio di numerosi campioni di travertino delle sorgenti idrotermali del Bagnaccio (Viterbo).

I risultati ottenuti nel presente lavoro, insieme con quelli relativi al contenuto di Uranio delle concrezioni di grotta ottenuti in un precedente lavoro degli stessi autori, sono stati esaminati parallelamente ai dati relativi alla concentrazione di ^{13}C e ^{18}O riportati in letteratura sulle concrezioni e sui travertini.

Dall'insieme di questi dati risulta che le variazioni del rapporto $\frac{\text{U}}{\text{CaCO}_3}$ negli strati a diverso habitus cristallino delle concrezioni sembrano fornire una indicazione delle variazioni climatiche vicino alla grotta alla quale appartengono le concrezioni stesse.

Abstract — Uranium content of several travertine samples from hydrothermal springs in Bagnaccio (Viterbo) has been measured by the fission tracks method.

The results of the present work, together with those previously published by the authors on Uranium content of cave concretions, are compared to ^{13}C and ^{18}O data found in literature for concretions and travertines.

The U/CaCO_3 variations in cave concretions seem to furnish an indication of the climatic conditions variations around the cave to which the samples belong.

Molti ricercatori hanno interpretato la differenza nella composizione isotopica del carbonio e dell'ossigeno delle concrezioni calcaree dei sistemi carsici come conseguenza di variazioni nel clima della regione in cui si trovano le grotte in cui dette concrezioni

* Laboratorio per ricerche radiometriche applicate alla geocronologia e alla paleoecologia del C.N.R. - Pisa.

** Laboratorio geominerario del CNEN - Casaccia. Attualmente distaccata presso il LAFAM del C.N.R. - Pisa.

si formano (v. ad es. E. M. GALIMOV and V. A. GRINENKO [1965]; J. LABEYRIE et Al. [1967]; J. C. DUPLESSY et Al. [1970]).

Un esempio significativo è riportato da G. FORNACA-RINALDI et Al. [1968]: i risultati delle misure del contenuto di ^{13}C eseguite su una stalagmite formatasi negli ultimi duemila anni sono stati messi in relazione con i cambiamenti nell'ambiente climatico.

Tuttavia altri risultati contenuti nell'ultimo lavoro citato mostrano che le differenze nelle modalità di percolamento della soluzione carbonatica in punti diversi della grotta, come il suo progressivo mutamento man mano che si allontana dai luoghi di stillicidio, possono dare nelle concrezioni variazioni del contenuto di ^{18}O e ^{13}C dello stesso ordine o di ordine superiore alle variazioni provocate dal clima. Variazioni dovute agli stessi fattori sono state osservate in laboratorio da J. FANTIDIS e D. H. EHHALT [1970]. Tra i dati sperimentali a disposizione, hanno attirato la nostra attenzione quelli relativi alle differenze sistematiche osservate nella composizione isotopica del carbonio e dell'ossigeno (G. FORNACA-RINALDI et Al. [1968]) e nel contenuto di uranio (G. BIGAZZI e G. FORNACA-RINALDI [1968]) dei vari strati di accrescimento delle stalattiti e delle stalagmiti: le zone a cristalli ben sviluppati orientati radialmente, che si alternano a quelle a piccoli cristalli orientati a caso, sono più povere in ^{13}C e in ^{18}O e più ricche di uranio.

Secondo MOORE [1962] i piccoli cristalli rappresentano la fase iniziale di accrescimento di ciascuno strato successiva ad una interruzione nella deposizione del carbonato di calcio; le misure dei contenuti di ^{13}C , ^{18}O e di ^{238}U indicano invece che la formazione degli strati a diversa grana cristallina è avvenuta in condizioni differenti. Non è stato chiarito, esaminando le concrezioni, se le diverse modalità di percolamento che si verificano in grotta (percolamento lento o veloce, aereazione più o meno accentuata) sono responsabili della variazione del contenuto di uranio dei precipitati appartenenti a strati che differiscono per la cristallizzazione, o se la soluzione madre emerge in grotta contenendo più o meno uranio, ed in ultima analisi più o meno CO_2 disciolta, quando da luogo a precipitati diversi.

Risolvere questa ambiguità di interpretazione riveste grande importanza: le variazioni nel contenuto di CO_2 dell'acqua circolante nel sottosuolo sono legate allo sviluppo della vegetazione, cioè alle condizioni climatiche della zona in cui è situata la grotta. Se teniamo conto che è possibile eseguire determinazioni di età

sulle concrezioni, i fattori che determinano un certo tipo di precipitazione del carbonato di calcio possono essere inquadrati geocronologicamente.

Una ulteriore approssimazione nella soluzione del problema è data in questo lavoro, nel quale si sono presi in esame calcari di precipitazione chimica (travertini provenienti da sorgenti termali). In questi precipitati, rispetto alle concrezioni di grotta, si ha il vantaggio di una cristallizzazione uniforme e si conoscono le caratteristiche della soluzione madre che sono, per una determinata sorgente, ragionevolmente costanti.

La tecnica adoperata per la misura del contenuto di uranio dei calcari è stata descritta da G. BIGAZZI e G. FORNACA RINALDI in un precedente lavoro [1968]. Per l'analisi dei campioni di travertino di formazione attuale provenienti da alcune delle sorgenti idrotermali del Bagnaccio (Viterbo), *sandwich* costituiti da due lastre *detector* di mica bianca e dal carbonato ridotto in polvere sono stati irraggiati con una dose nota di neutroni termici al reattore nucleare del C.A.M.E.N. (S. Piero a Grado - Pisa); la densità delle tracce della fissione indotta dell' ^{235}U registrate sulla superficie dei *detector* è proporzionale alla concentrazione di uranio della polvere in esame. Nella fig. 1 sono riportati i risultati relativi alle misure eseguite sui campioni del travertino formato da tre delle sorgenti dette. La campionatura A (cerchi vuoti) è stata eseguita partendo da un insieme di polle le cui acque confluivano in un unico canale di scarico di notevole portata della lunghezza di circa 200 m.; la temperatura dell'acqua passa da circa 66°C (sorgente) a circa 46°C (ultimo punto di prelevamento). Per i risultati relativi a questa serie di campioni l'unità dell'asse delle ascisse è stata ridotta per permettere un confronto più immediato con i risultati ottenuti per le altre due sorgenti. La campionatura B (cerchi pieni) è stata eseguita sul deposito di una sorgente di portata inferiore le cui acque corrono più velocemente su un canale lungo 50 m circa, mentre la campionatura C (croci) si riferisce ai campioni prelevati su un canaletto di scarsa portata in cui l'acqua, che sgorga a temperatura più bassa di quella iniziale delle altre due sorgenti, scorre molto lentamente ed ha subito un parziale degassamento prima di uscire in superficie.

La concentrazione di Uranio del precipitato decresce rapidamente man mano che ci si allontana dalla sorgente nei primi due casi, nel terzo si mantiene praticamente costante.

Dalle misure del contenuto in ^{18}O e ^{13}C dei travertini risulta che la deposizione avviene in condizioni di non equilibrio termodinamico soprattutto in prossimità della sorgente, dove la perdita di CO_2 è molto rapida. In questa zona si rileva anche la massima concentrazione di uranio. Il trasporto dell'uranio nelle soluzioni carbonatiche avviene principalmente per mezzo degli anioni bicar-

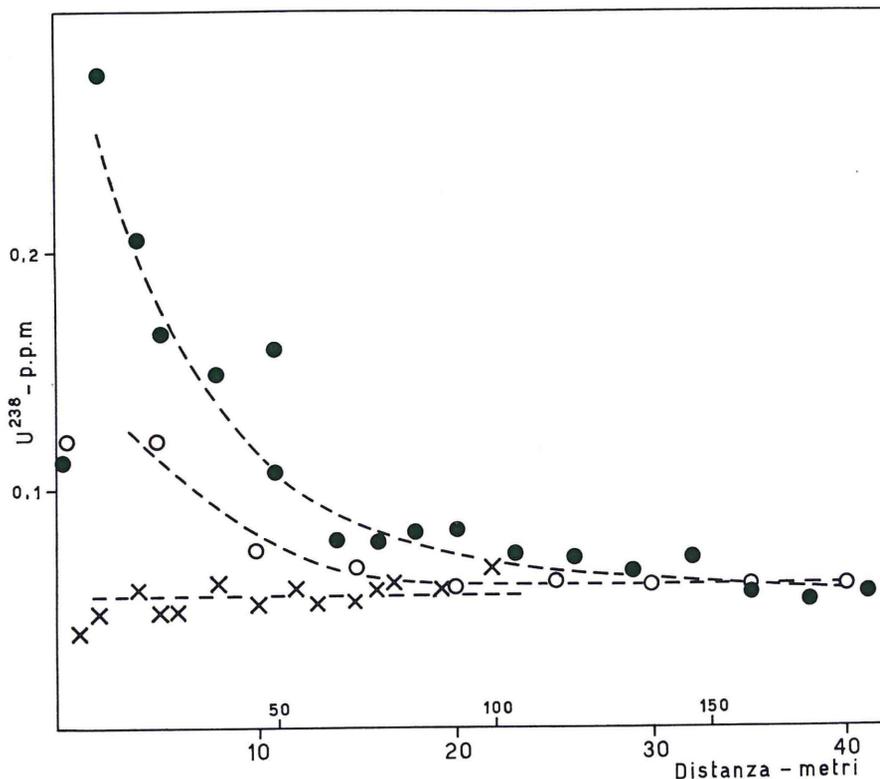


Fig. 1 - Concentrazione in ppm, dell'uranio dei travertini formati da tre delle sorgenti idrotermali del Bagnaccio (Viterbo). Per comodità abbiamo posto sull'asse delle ascisse la distanza in metri fra la posizione di prelievo del precipitato e la polla; la scala superiore si riferisce alla campionatura A (cerchi vuoti), quella inferiore alle campionature B e C (cerchi pieni e croci rispettivamente).

bonato e tricarbonato di uranile (vedi ad esempio GERMANOV A. I. et Al. [1958]; J. CHERVET and R. COULOMB [1958]; G. B. NAUMOV [1959]) le cui concentrazioni nell'acqua sono proporzionali, all'equilibrio, rispettivamente alla terza e alla seconda potenza della concentrazione della CO_2 disciolta.

Una fuga di anidride carbonica dalla soluzione determina sia la precipitazione del carbonato di calcio sia quella dei composti contenenti uranio, ma, dato che la concentrazione dell'ione bicarbonato è proporzionale alla prima potenza della concentrazione della CO_2 , il rapporto U/CaCO_3 nel precipitato dipende dalla distanza dalla sorgente. Infatti una medesima quantità di carbonato di calcio corrisponde alla stessa quantità di CO_2 sfuggita indipendentemente dalla posizione del campione, mentre l'uranio, la cui solubilità dipende da potenze superiori alla prima delle concentrazioni di anidride carbonica dell'acqua, precipiterà in quantità più elevata quando la soluzione è più ricca di CO_2 . Questo spiega, sia pure in forma qualitativa, l'alto valore del contenuto di uranio del travertino in prossimità della sorgente, e la sua rapida variazione con il degassamento dell'acqua. È interessante notare osservando la fig. 1 che i punti sperimentali relativi alle tre campionature sono addensati, a destra, attorno ad una retta parallela all'asse delle ascisse; cioè, per una stessa soluzione, con un determinato contenuto iniziale di CO_2 , si ottiene un deposito in cui il valore della concentrazione di uranio a una certa distanza diventa costante indipendentemente dalle modalità di percolamento che hanno determinato le grandi variazioni che si osservano in prossimità della sorgente. I dati relativi alla concentrazione degli isotopi pesanti del carbonio e dell'ossigeno, disponibili in letteratura per i travertini della campionatura A (R. GONFIANTINI et Al. [1968]), mostrano invece che i contenuti di ^{13}C e di ^{18}O del carbonato crescono gradatamente con la distanza dalla sorgente. Una differenza analoga nel comportamento della concentrazione dell'uranio e della concentrazione degli isotopi detti si è osservata nelle concrezioni di grotta: la stessa stalattite della grotta di S. Lucia esaminata da G. FORNACA-RINALDI et Al. [1968] per la misura della composizione isotopica del carbonio e dell'ossigeno nello stesso strato in punti a diversa distanza dalla base è stata presa in considerazione anche per la determinazione del contenuto di uranio. A differenza dei valori ottenuti nel lavoro citato (Tab. 1, pag. 322) non si notano variazioni nella concentrazione dell'uranio in punti appartenenti alla stessa fase di accrescimento distanti circa 40 cm tra di loro; si tenga conto che il metodo usato permette di osservare differenze nel contenuto di uranio dell'ordine del 3%. L'analisi è stata eseguita per tre strati consecutivi, di cui due a grandi cristalli orientati radialmente e l'altro a piccoli cristalli orientati a caso (vedi fig. 2). Inoltre abbiamo osservato in media lo stesso contenuto di uranio nella stalattite e

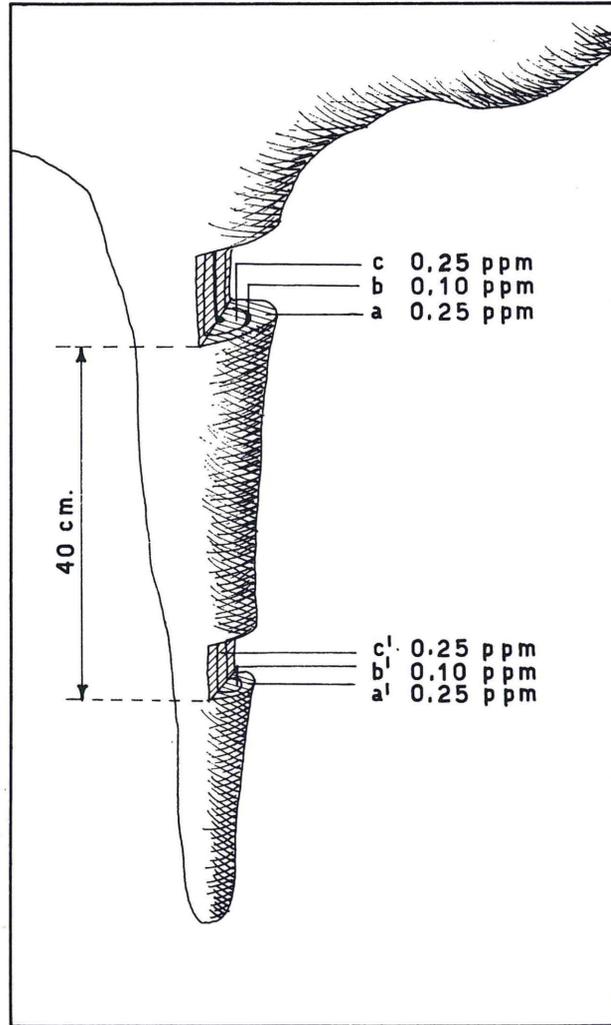


Fig. 2

Fig. 2 - Per osservare eventuali variazioni nel contenuto di uranio di uno strato in funzione della distanza del precipitato dal punto in cui la soluzione carbonatica emerge in grotta, abbiamo esaminato due fettine prelevate da una stalattite in posizioni distanti circa 40 cm tra loro. Entro i limiti degli errori sperimentali, i precipitati delle zone a, b e c hanno lo stesso contenuto di uranio delle zone a', b' e c' rispettivamente; a e a', come c e c', si riferiscono a uno strato a cristalli ben sviluppati orientati radialmente, mentre b e b' corrispondono ad una fase di crescita nella quale si sono formati piccoli cristalli orientati a caso. Il valore della concentrazione di uranio è riportato in figura accanto alle lettere che individuano i tre strati adiacenti presi in esame.

nella stalagmite sottostante (G. BIGAZZI e G. FORNACA-RINALDI [1968]), mentre, dove è stato possibile riconoscere lo strato appartenente alla stessa fase di accrescimento nelle due concrezioni, abbiamo ottenuto lo stesso valore nella misura della concentrazione di uranio (vedi opera citata - Tabella 1).

Questi risultati indicano che, per quanto riguarda le concrezioni di grotta, noi ci troviamo in una situazione analoga a quella dei travertini depositati a una certa distanza dalla sorgente, cioè si è raggiunto un valore costante del rapporto uranio/carbonato indipendente dalla storia della soluzione madre. Questo valore di «equilibrio» è differente per gli strati a diversa grana cristallina (gli strati a grandi cristalli sono da due a tre volte più ricchi di uranio di quelli a piccoli cristalli, vedi ad esempio la fig. 3).

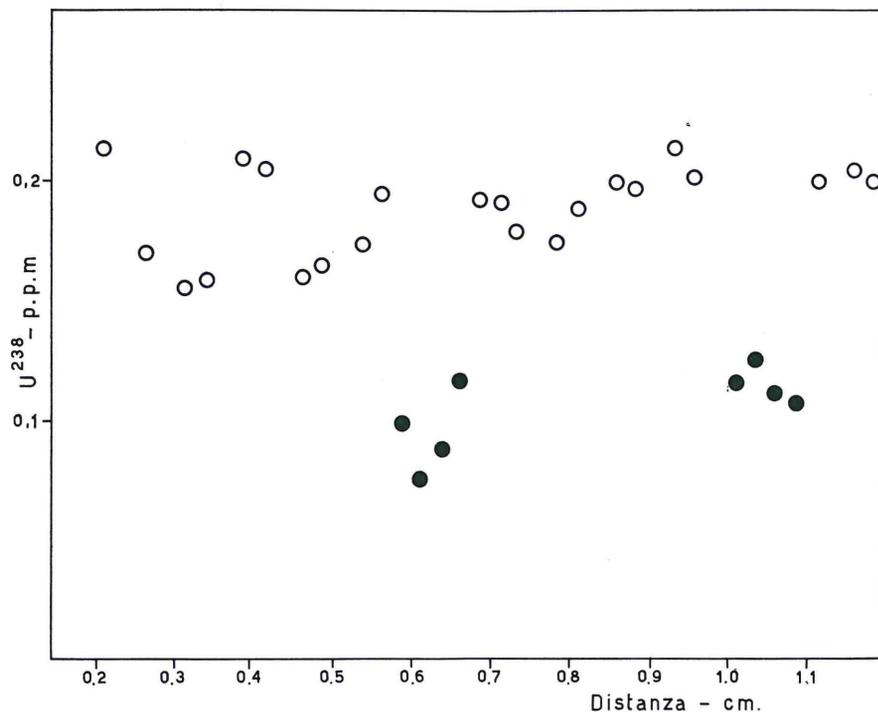


Fig. 3 - La figura mostra il comportamento della concentrazione dell'uranio di una stalattite in funzione della distanza dalla superficie esterna. Ogni punto sperimentale rappresenta il valore del contenuto di uranio, espresso in ppm., ottenuto contando il numero delle tracce indotte contenute in una piccola superficie (circa 6×10^{-4} cm²) del *detector* che era a contatto con la sezione della concrezione durante l'irraggiamento. I cerchi vuoti e i cerchi pieni si riferiscono rispettivamente agli strati a cristalli grandi orientati radialmente e a quelli a piccoli cristalli orientati a caso. Le tre zone del primo tipo sono circa due volte più ricche di uranio delle due a piccoli cristalli. Si noti la brusca variazione quando si passa da uno strato a quello adiacente a grana differente.

I risultati delle nostre misure indicano che il contenuto di uranio di ogni strato a piccoli cristalli è generalmente inferiore a quello di tutti gli strati a grandi cristalli delle concrezioni prelevate nella stessa grotta, benchè il valore medio della concentrazione di uranio delle stesse possa variare anche di un fattore due. Per la grotta di S. Lucia la concentrazione media dell'uranio varia da circa 0,2 a circa 0,4 ppm., valori notevolmente più bassi di quelli relativi alla roccia madre, che sono compresi tra 3 e 4 ppm.

Una eccezione al comportamento della concentrazione dell'uranio in strati a diversa grana cristallina l'abbiamo osservata nella cortina stalattitica 1B (grotta di S. Lucia) una sezione della quale è visibile nella fig. 4; in uno strato corrispondente ad una sola fase di crescita, indicato in figura con una freccia, sono pre-

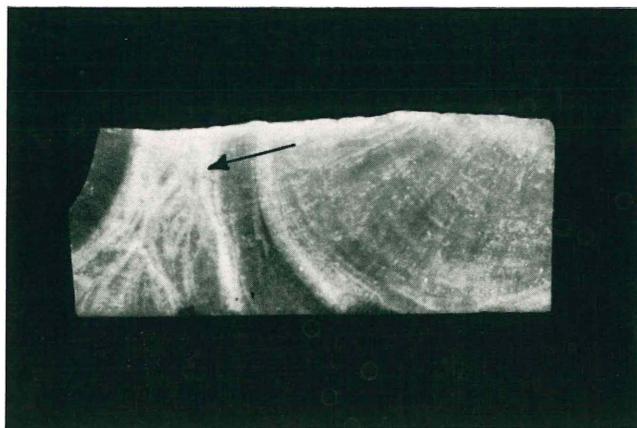


Fig. 4 - Sezione di una porzione della cortina stalattitica 1B della grotta di S. Lucia (Toirano - Savona). La freccia indica uno strato corrispondente a una sola fase di crescita dove sono presenti contemporaneamente zone a differente grana cristallina.

senti contemporaneamente zone a differente tipo di cristallizzazione. In questo caso il valore del contenuto di uranio sale a circa 1 ppm. nelle zone a piccoli cristalli, mentre in quelle a cristalli grandi il contenuto di uranio assume valori analoghi a quelli misurati nelle altre zone a cristalli ben sviluppati della cortina 1B e della stalattite che la sovrasta (circa 0,4 ppm). Nello stesso strato esaminato il diverso aspetto del precipitato è dovuto soltanto a variazioni

nelle condizioni di percolamento da punto a punto della concrezione; risulta chiaro quindi che la grana cristallina, in quanto tale, non ha influenza sul contenuto di uranio del carbonato. Dalla cortina 1B sono stati estratti, per la datazione con il metodo $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$, gli isotopi del torio. L'assenza di tracce apprezzabili mediante la spettrometria α di ^{232}Th testimonia l'assenza di impurezze che, se presenti, avrebbero potuto essere responsabili dell'accumulo dei due attinidi nelle zone a piccoli cristalli. Questo tipo di analisi è stato eseguito anche su altre concrezioni prese in esame in questo lavoro alla ricerca di eventuali impurezze che si accompagnassero alle zone più ricche di uranio; in quelle qui tenute in considerazione non sono mai state osservate tracce di ^{232}Th (G. FORNACA-RINALDI [1968]).

Lo strato «anomalo» della cortina 1B mostra che quando una sola soluzione da luogo a precipitati a diversa grana cristallina il valore del rapporto U/CaCO_3 è più elevato nelle zone a piccoli cristalli che, in questo caso, sono la testimonianza di una fase di crescita accompagnata da abbondante evaporazione. Ma, in generale, dato che il contenuto di uranio è più elevato negli strati a grandi cristalli, la soluzione responsabile della loro deposizione non può essere uguale a quella che determina la precipitazione del carbonato che forma gli strati adiacenti a piccoli cristalli.

Poichè, qualunque sia il tipo di cristallizzazione, per una stessa quantità di carbonato deposto deve separarsi dalla fase liquida la stessa quantità di CO_2 , se in uno strato è più elevata la concentrazione di uranio che in quello adiacente, la soluzione responsabile della crescita del primo deve essere necessariamente più ricca di uranio. Tenendo conto delle modalità, precedentemente accennate, del trasporto dell'uranio in soluzione carbonatica, per le quali quantità più o meno elevate di uranio corrispondono a quantità più o meno elevate di CO_2 disciolta, si può concludere che a strati con un valore maggiore del rapporto U/CaCO_3 possiamo associare periodi con maggiore quantità di CO_2 nel suolo, e quindi con grande sviluppo della vegetazione e dell'attività organica; analogamente gli strati a piccoli cristalli rappresentano una crescita in condizioni di scarsa vegetazione. Come abbiamo già detto, le concentrazioni di ^{13}C e ^{18}O presentano variazioni sistematiche tra gli strati a diversa grana cristallina delle concrezioni di grotta; le indicazioni che possono dare le variazioni dette sul paleoclima della zona circostante la grotta al momento della formazione di un certo strato sono

uguali a quelle fornite dallo studio del contenuto d'uranio, e cioè si possono legare gli strati a grandi cristalli sviluppati radialmente a periodi di vegetazione lussureggiante. Ma tenendo conto soltanto delle variazioni della concentrazione dei due isotopi pesanti del carbonio e dell'ossigeno non si può dare una interpretazione univoca del loro significato in termini paleoclimatici perchè, come già osservato sia nel caso dei travertini che delle concrezioni, la storia della soluzione carbonatica giuoca un ruolo determinante nel frazionamento isotopico portando a differenze, da punto a punto del precipitato, dello stesso ordine di quelle dovute alle variazioni della soluzione madre. In questo lavoro si è messo in evidenza che il contenuto puntuale di uranio non presenta la stessa variabilità in concomitanza con fattori come differenze nelle condizioni di percolamento o nella storia della soluzione; sembra piuttosto più strettamente legato al contenuto di CO_2 della soluzione madre.

Combinando allo studio delle concentrazioni del ^{13}C e dell' ^{18}O quello della concentrazione dell'uranio nelle concrezioni pensiamo si possano ottenere elementi più certi per la identificazione delle differenze climatiche che si siano verificate nella zona circostante la grotta durante la sua storia.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare i proff. S. Borsi, R. Gonfiantini e E. Tongiorgi del Laboratorio di Geologia nucleare dell'Università di Pisa ed il prof. A. Lo Moro dei laboratori del CAMEN (S. Piero a Grado - Pisa) per la preziosa collaborazione.

I disegni sono stati eseguiti dal Sig. Piero Agostini.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- BIGAZZI G., FORNACA-RINALDI G. (1968) - Variazioni del rapporto U/CaCO_3 nelle concrezioni di grotta. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. Mem.*, Ser. A, **75**, 647-653.
- CHERVET J., COULOMB R. (1958) - Geochemical Behavior of Uranium in the Alteration Cycle. *Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations*, **2**, 199-203.
- DUPLESSY J. C., LABEYRIE J., LALOU C., NGUYEN H. V. (1970) - Continental climatic variations between 130000 and 90000 years B.P. *Nature*, **226**, 631-633.
- FANTIDIS J., EHHALT D. H. (1970) - Variations of the Carbon and Oxygen isotopic

- composition in Stalagmites and Stalactites: Evidence of non-equilibrium isotopic Fractionation. *Earth and Planetary Science Letters*, **10**, 136-144.
- FORNACA-RINALDI G. (1968) - Il metodo $\text{Th}^{230}/\text{U}^{238}$ per la datazione di stalattiti e stalagmiti. *Boll. Geof. Teorica e Applicata*, **10**, 3-14.
- FORNACA-RINALDI G., PANICHI C., TONGIORGI E. (1968) - Some causes of the variation of the isotopic composition of carbon and oxygen in cave concretions. *Earth and Planetary Science Letters*, **4**, 321-324.
- GALIMOV E. M., GRINENKO V. A. (1965) - Effect of leaching under surface conditions on the isotopic composition of carbon in secondary calcite. *Geochem.*, **2**, 79-82.
- GERMANOV A. I., BATULIN S. G., VOLKOV G. A., LISITSIN A. K., SEREBRENNIKOV V. S. (1958) - Some Regularities of Uranium Distribution in Underground Waters. *Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations*, **2**, 161-177.
- GONFIANTINI R., PANICHI C., TONGIORGI E. (1968) - Isotopic Disequilibrium in Travertine Deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, **5**, 55-58.
- LABEYRIE J., DUPLESSY J. C., DELIBRIAS G., LETOLLE R. (1967) - Etude des temperatures des climats anciens par la mesure de l'oxygène-18, carbone-13 et de carbone-14 dans les concrétions des cavernes. *Radioactive Dating and Methods of Low Level Counting. Proc. Int. Symp. Monaco, International Atomic Energy Agency. Vienna-Monaco - 2-10 march 1967.*
- MOORE G. W. (1962) - The Growth of Stalactites. *The National Speleological Society Bulletin*, **24**.
- NAUMOV G. B. (1958) - On the carbonate form of Uranium Transport in Hydrothermal solution. *Geochemistry*, **1**.

(ms. pres. il 7 giugno 1973; ult. bozze il 9 febbraio 1974).