

STUDI SULLA DISTRIBUZIONE DEL SODIO E DEL POTASSIO NELLA GRANODIORITE ELBANA

Riassunto. — Sono stati determinati gli alcali in 20 campioni provenienti dal batolite granitico del M. Capanne (Elba) allo scopo di accertare la presenza di eventuali variazioni di composizione in relazione sia alla loro posizione geografica, sia alle caratteristiche strutturali dei campioni. Si è trovato che nei campioni, nei quali sono presenti fenocristalli di ortose, aumenta il tenore in potassio, mentre rimane costante quello in sodio. Sembra invece che non sia rilevabile alcuna variazione in relazione alla posizione geografica in cui è stato prelevato il campione.

Zusammenfassung. — In 20 Proben aus dem granitischen Batholit von M. Capanne (Elba) wurden die Alkalien bestimmt, um eventuelle Veränderungen in der Zusammensetzung festzustellen, die in Verbindung gebracht werden können mit der geographischen Lage oder besonderen strukturellen Merkmalen. Die Analysen zeigten das Ergebnis, dass in den Proben, in denen grosse Ortoklaskristalle vorhanden sind, der Gehalt an Kalium zunimmt, während der Gehalt an Natrium gleichbleibt. Dagegen scheint die geographische Position der Proben keinen Einfluss auf den Alkaliengehalt zu haben.

Queste mie ricerche sulla granodiorite del Monte Capanne (Elba), oltre che allo scopo particolare di perfezionare le nostre conoscenze sul chimismo di detta granodiorite, sono state condotte ai fini di ottenere una serie di dati i quali, attraverso le modalità sperimentali e di interpretazione, permettano di portare un valido contributo alla risoluzione dell'importante problema riguardante le possibili differenze di composizione chimica esistenti nella massa di una roccia intrusiva batolitica: possibili differenze sia relative alla posizione della roccia nelle varie parti del batolite, sia relative alle diverse caratteristiche mineralogiche e strutturali che la roccia di uno stesso batolite può manifestare. Il problema ha notevole importanza per la petrografia descrittiva, che ha tutt'ora in discussione la validità dell'analisi di uno solo o di pochissimi campioni, sia pure scelti oculatamente, per la definizione del chimismo dell'intera massa rocciosa; l'eventuale esistenza di variazioni sistematiche sarebbe senza dubbio interessante per lo studio di problemi genetici e delle cause che portano al manifestarsi di diverse facies nei vari punti del batolite. Inoltre nell'esecuzione di queste ricerche, ho tenuto presente l'eventualità del-

l'esistenza di relazioni tra la composizione chimica della roccia intrusiva e quella delle rocce incassanti, anche in rocce vicine ma non appartenenti alla vera e propria aureola di contatto: ho cercato cioè di definire sperimentalmente se i fenomeni di contatto fossero circoscritti alla zona dove si è avuta una evidente trasformazione della roccia incassata, o se esisteva un limite più ampio entro il quale la roccia, apparentemente simile al resto dell'ammasso intrusivo, rivelasse ancora un'alterazione, se pur piccola, nella composizione chimica.

Il batolite del Monte Capanne, del quale non mancano illustrazioni petrografiche, la più importante tra le quali è dovuta a Aloisi P. (1920), mi è parso particolarmente adatto ai fini di questo studio.

Le determinazioni analitiche sono state per ora limitate al Na_2O , ed al K_2O , quali costituenti particolarmente rappresentativi del chimismo di una roccia, riservandomi di estendere in un secondo tempo le ricerche ad altri costituenti. La dosatura del Na_2O e del K_2O è stata eseguita col metodo di Lawrence-Smith (separazione del K_2O come cloroplatinato). In un primo tempo avevo sperato di mettere a punto un metodo spettrografico per la determinazione degli alcali in rocce di tipo granitico. Con lo spettrografo Qu 24 Zeiss, utilizzando le righe a $3302.99 \text{ \AA}$ e $3302.32 \text{ \AA}$ per il sodio e quella a $4044.14 \text{ \AA}$ per il potassio, ho eseguito una serie di determinazioni per le quali avevo previsto una deviazione relativa intorno al 10%. L'esame critico dei risultati mi ha però dissuaso dall'utilizzazione dei dati ottenuti (¹).

I campioni sono stati prelevati curando che fossero rappresentate le varie zone del batolite ed in particolare quelle vicine ai diversi contatti: non sono stati prelevati però mai a meno di una cinquantina di metri dal contatto vero e proprio. Tutti i campioni sono di granito tipico e non differenziato. Per evitare oscillazioni statistiche locali, i campioni prelevati superano tutti il kg di peso. Nelle zone dove la roccia presenta grossi fenocristalli di ortose, ben noti a tutti gli studiosi delle rocce elbane, che ripetono in modo particolarmente vistoso una delle caratteristiche ancora geneticamente oscure di molti graniti, i campioni da me prelevati superano sempre i due kg: ritengo così di aver evitato l'in-

(¹) Tali dati erano stati pubblicati da G. Coeco in Rend. Soc. Min. It. 9 (1953), 24.

fluenza della inomogeneità macroscopica della roccia. Per la macinazione ho usato un mulino a palle in acciaio, dal quale i campioni uscivano polverizzati già in notevole grado. Una piccola frazione della polvere così ottenuta, che potevo senz'altro considerare rappresentativa di tutto il campione, macinata ulteriormente al mortaio d'agata, è stata portata all'analisi.

I campioni, contrassegnati da numeri qui sotto riportati, sono stati prelevati nelle seguenti località:

1 - Sulla strada tra Procchio e Marciana, presso Punta Agnone — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito calcare.

2 - Bivio San Piero Sant'Ilario — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito serpentina.

3 - Cava a San Piero, sopra il bivio — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito serpentina.

4 - Cava Bontempelli San Piero — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito serpentina.

11 - Punta Cavoli — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito calcare.

12 - Punta Sprizze — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito calcare.

13 - Cava di Poggio — con fenocristalli di ortose — contatto più vicino: granito diabase.

15 - Tra Monte Perone e Pietra Acuta — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito diabase.

16 - Casotti, sotto Monte Perone — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito diabase.

17 - Casotti, sotto Monte Perone (poco distante dal precedente) — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito diabase.

18 - Monte Maolo — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito diabase.

19 - Sulla strada Poggio-Monte Perone, Serrone Castorino — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito diabase.

20 - Sotto Pietragrossa — con fenocristalli di ortose — contatto più vicino: granito scisti.

21 - Troppolo — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito scisti.

22 - Tra Serraventosa e Madonna del Monte — senza fenocristalli — lontano dalle zone di contatto.

23 - Sulla strada litoranea, poco a Sud di Mortigliano — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito scisti.

24 - Sulla strada litoranea poco a Nord di Colle d'Orano — con fenocristalli di ortose — contatto più vicino: granito scisti.

26 - Sull'la strada litoranea, sopra Capo Sant' Andrea — con fenocristalli di ortose — lontano dalle zone di contatto.

27 - Tagli per la nuova sede stradale, presso Punta Agnone — senza fenocristalli — contatto più vicino: granito calcare.

28 - Vetta del Monte Capanne — con fenocristalli di ortose — lontano dalle zone di contatto.

Degli attributi che ho dato ai campioni, la distinzione con o senza fenocristalli è sicura, mentre l'indicazione di vicinanza con i vari tipi di contatti è puramente convenzionale e sta a precisare la posizione geografica. Con il termine "vicino", si intende una distanza non minore di quaranta e non maggiore di duecento metri.

I risultati delle analisi sono elencati nella seguente tabella:

Campione N.	Na ₂ O %	K ₂ O %
1	3.01	4.48
2	3.10	4.42
3	3.02	4.16
4	3.16	4.40
11	3.36	4.54
12	3.26	4.48
13	3.12	4.93
15	3.20	4.99
16	2.97	4.74
17	3.35	4.12
18	2.99	4.73
19	3.12	4.52
20	3.12	5.42
21	3.13	4.53
22	3.19	4.57
23	3.34	4.89
24	2.85	4.69
26	2.67	4.59
27	3.09	4.40
28	3.20	4.74

Per l'interpretazione di questi dati ho seguito i metodi dell'analisi statistica, quali sono illustrati nel manuale di Fisher R. A. (1941) e nel chiaro compendio di Palazzi A. (1949).

I tabellari sono ricavati da Fisher R. A. & Yates F. (1948).

Sono state prese in considerazione anzitutto le due categorie:

1° "con fenocristalli di ortose",

2° "senza fenocristalli di ortose".

Per il sodio si ha:

	con fenocristalli	senza fenocristalli
Campioni n°	13 - 20 - 24 - 26 - 28	1 - 2 - 3 - 4 - 11 - 12 - 15 - 16 - 17 - 18 - 19 - 21 - 22 - 23 - 27
Σx_i	14.96	47.29
N	5	15
$\bar{x}$	2.99	3.15

Le medie $\bar{x}$ per i percento del Na_2O ottenute per le due categorie sono diverse. Per vedere se questa differenza è significativa o no, ho eseguito l'analisi della varianza, come segue:

Sorgente di variabilità	Σq	Gradi di libertà	Quadrato medio	F_{calc}	F_{tab}	
					0,01	0,05
Trattamento (variaz. fra le classi)	0.0968	1	0.0968	3.967	4.41	8.28
Errore (variaz. nelle classi)	0.4401	18	0.0244			
Totale (variaz. totale)	0.5369	19				

Poichè estraendo da una popolazione omogenea dei gruppi pari in numero a quelli esaminati, nel 5 % dei casi si ottiene un valore di F superiore a 4.41 e nell'1 % dei casi superiore a 8.28, si deduce che nel nostro caso, con $F=3.967$, la differenza deve essere considerata "non significativa".

Ripetendo la stessa analisi per i percento di K_2O si trova una maggiore differenza tra le categorie:

- 1° "con fenocristalli di ortose",
- 2° "senza fenocristalli di ortose".

Si ha :

	con fenocristalli	senza fenocristalli
Campioni n.°	13 - 20 - 24 - 26 - 28	1 - 2 - 3 - 4 - 11 - 12 - 15 - 16 17 - 18 - 19 - 21 - 22 - 23 - 27
Σx_i	24.37	67.97
N	5	15
$\bar{x}$	4.874	4.531

La conseguente analisi della varianza porta :

Sorgente di variabilità	Σq	Gradi di libertà	Quadrato medio	F_{calc}	F_{tab}	
					0.05	0.01
Trattamento	0.4403	1	0.4403	6.513	4.41	8.28
Errore	1.2167	18	0.0676			
Totale	1.6570	19				

Il valore di F calcolato in questo caso è superiore a 4.41, valore che nel caso di una popolazione omogenea verrebbe superato solo nel 5 % dei casi. Si può quindi affermare che i valori del percento di K_2O sono più elevati nei campioni con fenocristalli: accettando questa informazione si hanno circa tre probabilità su cento di errore.

Successivamente ho sottoposto i miei dati ad un secondo esame onde accertare l'eventuale esistenza di una correlazione tra le percentuali degli alcali dei campioni di granito e quelle delle rocce incassanti più vicine. Prendendo dapprima in esame le percentuali di Na_2O , ho suddiviso i campioni in tre categorie: campioni vicini al contatto con rocce ricche di sodio; campioni vicini al contatto con rocce povere di sodio, e campioni lontani dalle zone di contatto. Il termine "vicino" sta ad indicare una distanza non minore ai quaranta metri e non superiore ai duecento. Tra le rocce incassanti ricche in Na_2O non posso elencare altro che il diabase di Monte Perone, che, secondo una analisi di P. Aloisi (loc. cit.)

ne contiene il 3.30 %. Per tutte le altre rocce incassanti, sempre secondo P. Aloisi, si hanno percentuali molto inferiori, intorno al 0.5 % : sia per i calcari di Punta Cavoli e Punta Agnone, che per le serpentine e le peridotiti del settore S-E del Monte Capanne e per gli scisti di Mortigliano. Si vede che il contenuto in Na_2O delle rocce incassanti in effetti non presenta una variazione continua ma si suddivide in due categorie, e ciò giustifica la mia suddivisione dei campioni. Con una tale partizione si calcolano delle medie come segue:

	Valori di Na_2O % nel granito		
	vicino al contatto con rocce		lontano da ogni contatto
	povere di Na_2O	ricche di Na_2O	
Campioni n.º	1 - 2 - 3 - 4 - 11 12 - 20 - 21 - 23 24 - 27	13 - 15 - 16 - 17 18 - 19	22 - 26 - 28
Σx_i	34.44	18.75	9.06
N	11	6	3
$\bar{x}$	3.131	3.125	3.020

Le tre medie sono quasi eguali. Eseguendo l'analisi della varianza, si ha:

Sorgente di variabilità	Σq	Gradi di libertà	Quadrato medio
Trattamento	0.0304	2	0.0152
Errore	0.5046	17	0.0297
Totale	0.5350	19	

Il quadrato medio dell'errore è maggiore di quello del trattamento, cioè le tre modalità di prelevamento sono più simili tra di loro di quanto non succeda estraendo a caso dei campioni da una popolazione omogenea. Le tre medie sono quindi eccezionalmente coincidenti. Anche suddividendo in altro modo i campioni

in base alla posizione geografica non si intravedono altre regolarità nelle variazioni.

Per quanto riguarda il potassio, le uniche rocce incassanti che contengono K_2O in quantità apprezzabile sono gli scisti di Mortigliano. Purtroppo per quanto riguarda il potassio, sono utilizzabili solo i quindici valori relativi ai campioni senza fenocristalli: introducendo anche i valori riguardanti i campioni con fenocristalli di ortose si hanno difficoltà di calcolo difficilmente superabili. Possiamo quindi stabilire le tre categorie:

Campioni di granito

vicino al contatto con rocce		lontano da ogni contatto
povere di K_2O	ricche di K_2O	
1 - 2 - 3 - 4 - 11 - 12 - 15 16 - 17 - 18 - 19 - 27	23 - 21	22

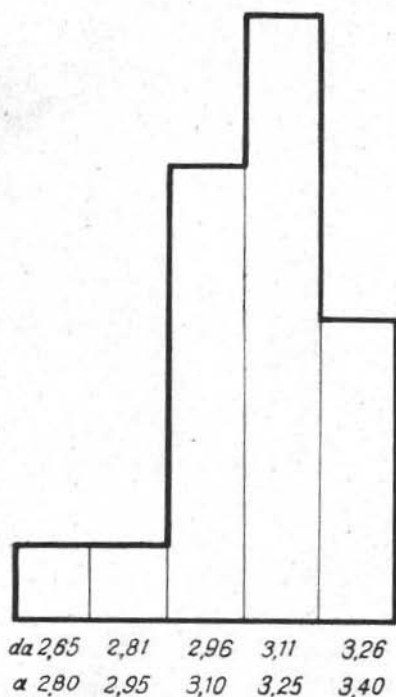
Si vede che la seconda e terza classe non sono praticamente rappresentate, e non è possibile alcun calcolo. Possiamo però limitarci ad una semplice suddivisione M. Capanne orientale - M. Capanne occidentale, il che equivale a riunire i tre campioni 21 - 22 - 23 in un solo gruppo. Anche in questo caso però i risultati non sono significativi. Si potrebbe obiettare che sarebbe ben dubbio anche un risultato positivo, data l'arbitrarietà di questa ultima suddivisione dei campioni, basata su di un criterio non specificatamente qualificato: il tentativo è giustificato dal fatto che può essere utile ai fini di ricerche ulteriori.

Non esiste nessuna relazione tra i valori di Na_2O % e K_2O %, nel senso che a bassi valori dell'uno corrispondano determinati valori dell'altro. Non avrebbe quindi significato indagare se la relazione vari da posto a posto, inquantochè la relazione stessa si dimostra inesistente.

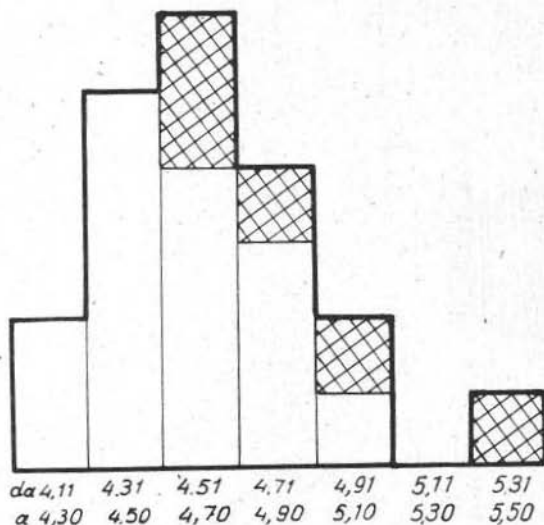
Per meglio illustrare i risultati sin qui ottenuti, riporto l'istogramma per i percento di Na_2O (Fig. 1) e quello per i percento di K_2O (Fig. 2).

Da quanto precede si è visto come l'analisi statistica dei dati riveli una deviazione significativa del percento di K_2O a seconda

siano presenti fenocristalli di ortose, mentre, nelle stesse condizioni non è accertato che vari il valore del $\text{Na}_2\text{O} \%$. Considerando tutti i 20 valori del percento del Na_2O ed i 15 valori di quello del K_2O nei campioni senza fenocristalli, possiamo verificare se la loro distribuzione è gaussiana, cioè normale: se ciò fosse, si potrebbe affermare che, a meno delle eccezioni prima esaminate, la



 = 1 campione



 = 1 campione senza fenocristalli

 = 1 campione con fenocristalli

Fig. 1

Fig. 2

composizione del granito è omogenea con oscillazioni statistiche di ampiezza precisabile. A questo scopo ho usato il "test" di R. C. Geary (1935), secondo il quale affinché la distribuzione sia gaussiana, il rapporto ω della deviazione media con la deviazione

standard $\left(\omega = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{N} \cdot \frac{\sum |x_i - \bar{x}|^2}{N-1} \right)$ deve essere com-

preso tra determinati limiti, dei quali lo stesso autore ci dà tabella. Nel nostro caso per il Na_2O (20 valori) si ottiene $\omega = 0.71514$. Siccome estraendo gruppi di 20 dati da una popolazione normale si ottiene che nel 95% dei casi il relativo valore di ω è compreso tra 0.879 e 0.728 e nel 99% dei casi è compreso tra 0.902 e 0.691, si può affermare che la distribuzione dei valori di $\text{Na}_2\text{O}\%$ non è normale e tale constatazione ha solo 4 probabilità su 100 di essere dovuta al caso. Per il K_2O (15 valori) si ha invece $\omega = 0.71716$; estraendo gruppi di 15 valori da una popolazione normale si ha che ω nel 95% dei casi è compreso tra 0.891 e 0.720 e nel 99% dei casi tra 0.916 e 0.677. Anche per il K_2O si può quindi affermare che la distribuzione non è gaussiana con la stessa attendibilità del caso precedente. La non normalità della distribuzione dei valori può essere dovuta: 1° ad eterogeneità che non sono riuscito ad individuare (p. es. presenza di fenocristalli di ortose in campioni che ne erano stati considerati privi) oppure 2° può essere tipica della roccia in esame.

Può anche essere interessante paragonare la deviazione relativa (o coefficiente di variazione) $C = \frac{s}{\bar{x}} \%$ che si calcola per i valori del $\text{Na}_2\text{O} \%$ e del $\text{K}_2\text{O} \%$. Si ottiene:

per il $\text{Na}_2\text{O} \%$	$C = 5.39 \%$
per il $\text{K}_2\text{O} \%$	$C = 5.22 \%$ per i 15 camp. senza fen.
	$C = 6.38 \%$ per tutti i 20 campioni

E' interessante paragonare tali dati a quelli ottenuti da H. W. Fairbairn (1953), in collaborazione con altri ricercatori, in uno studio sulla precisione e l'accuratezza delle analisi chimiche delle rocce silicate. Fairbairn trova, a partire da 28 analisi fatte da 28 analisti diversi su uno stesso campione di granito (granito G-1)

per il $\text{Na}_2\text{O} \%$	$C = 5.2 \%$
per il $\text{K}_2\text{O} \%$	$C = 6.8 \%$

con percentuali (3.25 e 5.42) molto vicine a quelle da me ottenute per la granodiorite del Monte Capanne. Un'ulteriore prova che il Fairbairn impostò con i 10 analisti, che avevano dato i migliori risultati nell'analisi del campione G-1, consistente nell'analisi di

un vetro con la composizione chimica di un granito, diede risultati dai quali è stato dedotto

per il Na_2O %	$\text{C} = 6.5 \%$
per il K_2O %	$\text{C} = 2.2 \%$

con percentuali sempre vicine (3.24 e 5.69). Poichè è presumibile che la precisione delle mie analisi sia dello stesso ordine di grandezza, si può concludere che le eventuali variazioni sistematiche nel percento degli alcali dei 20 campioni da me esaminati, che non figurano fra quelle fin'ora rivelate, possono difficilmente essere colte col metodo analitico applicato, poichè dette variazioni, se esistono, sono dello stesso ordine di grandezza degli errori analitici.

Conclusioni

1° - Nella gran massa rocciosa della granodiorite del Monte Capanne, dove sono presenti fenocristalli di ortose, aumenta il percento del potassio e rimane costante quello del sodio: ciò deve essere posto in relazione con l'elevato tenore in potassio dell'ortose ed inteso nel senso che detti cristalli costituiscono una aggiunta alla composizione mineralogica normale del granito; vale a dire che la "pasta fondamentale" del granito, se così si può chiamare, mantiene press'a poco la stessa composizione ovunque, mentre possono o no comparire, con maggiore o minore abbondanza, fenocristalli di ortose. In questa affermazione è implicita l'ammissione che i campioni esaminati fossero di peso molto superiore a quello del singolo fenocristallo, condizione questa sufficientemente verificata nel mio caso. Secondo G. Marinelli (1953) detti fenocristalli contengono il 12.67% di K_2O ed il 2.80% di Na_2O , cioè mentre il percento di K_2O è molto superiore a quello del granito, quello del Na_2O ne è appena inferiore. Ciò è in accordo con il risultato sperimentale che la presenza di fenocristalli o non influisce od ha un'influenza minima sulla percentuale di Na_2O . Il fatto che questi fenocristalli costituiscono un'aggiunta alla composizione mineralogica normale del granito porta a parer mio come deduzione evidente che essi sono di formazione diversa da quella degli altri cristalli del granito, anteriore o posteriore, ma non contemporanea. Giova ricordare che ciò è in contrasto con l'opinione corrente (vedi p. es. Raguin E. (1946) pag. 14), secondo

la quale i fenocristalli di ortose eventualmente presenti in un granito possono considerarsi come normali cristalli di ortose del granito che, per ragioni imprecisate, hanno avuto modo di accrescersi fuori misura a spese di altri cristalli, quindi senza alterare localmente la composizione chimica.

2° - Se si escludono i valori influenzati dalla presenza di fenocristalli di ortose, si vede che tutti gli altri presentano delle oscillazioni che sono dello stesso ordine di grandezza degli errori analitici e che non rivelano alcuna relazione appariscente con la posizione in cui sono stati prelevati: ciò si può indicare con una forte attendibilità per il sodio, mentre resta maggiormente imprecisato per il potassio. Ad ogni modo per progettare una ricerca su base statistica che accerti l'esattezza di tale asserto, sembra necessaria la prospezione esatta dei luoghi nei quali il granito presenta le facies a fenocristalli. A questo scopo sono ora rivolte le mie ricerche.

Se si vuole ammettere che il granito, a meno dei casi sopra ricordati, sia completamente omogeneo, bisogna tener presente che le oscillazioni di composizione non risultano gaussiane: quale sia la causa di questo fatto e quale ne sia l'importanza non si può dire facilmente; una spiegazione sarebbe la possibile presenza di fenocristalli di ortose anche in qualche campione che l'esame macroscopico porterebbe a considerare non porfirico. Comunque il fatto merita di essere segnalato, anche se, dato che le oscillazioni dei valori rientrano nell'ordine di grandezza degli errori sperimentali, non sarà facile scoprirne l'eventuale causa, senza aumentare in notevole misura il numero dei campioni esaminati.

Firenze, Centro di studi per la geochimica del C. N. R. - Pisa, Istituto di Mineralogia dell'Università.

BIBLIOGRAFIA

- ALOISI P., (1920) *Il Monte Capanne*. Pisa.
- FAIRBAIRN H. W., (1953) *Precision and accuracy of chemical analysis of silicate rocks*. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **4**, 143-156.
- FISHER R. A., (1941) *Statistical methods for research workers*. London Edinburgh (8 ed.).
- FISHER R. A. & YATES F., (1948) *Statistical tables for biological, agricultural, and medical research*. London (3 ed.).
- GEARY R. C., (1935) *The ratio of the mean deviation to the standard deviation as a test of normality*. *Biom.* **27**, 310.
- MARINELLI G., (1953) Comunicazione personale.
- PALAZZI A., (1949) *L'impiego dei metodi statistici nella ricerca industriale e metallurgica*. *Metall. Ital.* **41**, 237-249.
- RAGUIN E., (1946) *Géologie du granite*. Paris.