

BRUNO DI SABATINO *, CIRIACO GIAMPAOLO *

CAMPI DI STABILITA' DI ANALCIMI PRIMARIE E SECONDARIE

RIASSUNTO. — La stabilità termobarica dell'analcime, in settori sodici, è stata sperimentalmente verificata da diversi AA.; da PETERS ed Altri (1966) è stata riconosciuta una fusione incongruente, in $Ne + Ab + L + V$, al di sopra di un punto invariante a 4,75 kb e 665° C. L'aggiunta di K_2O mostra che liquido ed analcime primaria possono coesistere a 2,3 kb e 650° C.

Nel presente lavoro sono stati investigati sperimentalmente, nell'ambito del sistema $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-SiO_2-H_2O$, i settori gravitanti attorno alla composizione leucitica, da 300° C sino ad 800° C e ad 1 kb di H_2O .

Le esperienze effettuate fra 800° C e 650° C mostrano costantemente contenuti variabili in analcime, proporzionati sia al contenuto sodico di partenza che alla velocità del raffreddamento. Una situazione di questo genere riflette e comprova l'esistenza della leucite soluzione solida e lo smescolamento veloce di molecola $NaAlSi_3O_8$ dal reticolo leucitico, con il raffreddamento, sotto forma amorfa, se veloce, e la rapidissima formazione di analcime al di sotto di 440° C. Le prove sperimentali effettuate fra 650° C e 440° C, sugli stessi termini, non hanno infatti evidenziato alcun contenuto in analcime, che invece presenta il suo campo di stabilità al di sotto dei $440 \pm 10^\circ$ C. Tale processo di analcimizzazione giustifica, inoltre, perchè le analisi chimiche di leuciti naturali, a tutt'oggi effettuate, risultano povere in Na_2O , essendo l'analcimizzazione considerata sempre un processo di alterazione.

Ricostruzioni sul giunto $Lc-Anl$ e $Ne-Ab$ del campo di stabilità delle analcimi inducono inoltre ad escludere la genesi primaria delle analcimi in rocce vulcaniche ed ipoabissali, nell'ambito dei valori termobarici considerati. La genesi primaria è possibile solo in rocce profonde (almeno per P_{H_2O} maggiori di 2,3 kb).

ABSTRACTS. — Experiments on leucite rich compositions in the system $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-SiO_2-H_2O$ between 300° and 800° C at 1 kb are presented.

For compositions in the range $Lc-Lc_{70}Anl_{30}$ between 650° and 800° C the results show a constantly variable content of analcite that is proportional to both the Na content and the rate of cooling. It is suggested that the analcite present in these runs is the product of unmixing of the analcite molecule from cubic leucite solid solution during quenching.

No analcite was found in runs on the same starting material between 650° and 440° C, though it is stable at temperatures at or below 440° C.

In volcanic and hypabissal rocks therefore, analcite must be considered to be a secondary mineral. Primary analcite is possible only in rocks that crystallized at deeper levels, $P > 2.3$ kb (Peters et al., 1966) or $P > 5$ kb (Kim and Burley, 1971).

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Roma.

Presso l'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Roma, sotto gli auspicî del CNR, sono in corso studi di petrologia sperimentale intesi alla ricostruzione dei campi di stabilità, nel « solidus » e nel « liquidus », di fasi gravitanti nel « sistema petrogenetico residuale ».

Nel presente lavoro si riportano alcuni dati preliminari relativi a processi di analcimizzazione secondaria di leuciti soluzioni solide, ottenute sperimentalmente, per il giunto Lc-Anl, su composizioni comprese fra la leucite pura ed una partecipazione del 30 % di molecola analcitica ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$).

La formazione dell'alcime, in fenocristalli e pasta di fondo, è stata riconosciuta come primaria da numerosissimi AA., in molteplici rocce effusive di tipo alcalino, sia leucocrate (fonoliti) che più decisamente femiche. Tale presupposto implica un limite termico del campo di stabilità di tale fase superiore alla temperatura delle lave che la contengono, sia all'effusione che durante la cristallizzazione intratellurica (minimo termico fonolitico: 1020° C ad 1 atm.).

I numerosi risultati sperimentali, conseguiti sul giunto nefelina-albite (MOREY, 1957; FYFE ed Altri, 1958; SAHA, 1961; GREENWOOD, 1962; EDGAR, 1964; CAMPBELL e FYFE, 1965; PETERS ed Altri, 1966; BOETTCHER e WYLLIE, 1969; KIM e BURLEY, 1971) hanno ridimensionato notevolmente tali presupposti.

Peters ed Altri (1966), infatti, individuano, per l'alcime, l'esistenza di un punto invariante a 665° e 4,7 kb, da BOETTCHER e WYLLIE (1969) portato a 635° C e da KIM e BURLEY (1971) fissato a 657° C e 5,15 kb_{H₂O}.

Se sul giunto nefelina-albite, soprattutto ad opera degli ultimi tre AA., le ricostruzioni sperimentali sono piuttosto complete, poche e preliminari sono le notizie concernenti il giunto leucite-alcime; PETERS ed Altri (1966) riconoscono infatti che l'incremento della molecola potassica determina condizioni sempre più favorevoli alla segregazione primaria dell'alcime, fissando il valore del punto invariante a 650° C e 2,3 kb_{H₂O}, per le composizioni gravitanti attorno al minimo fonolitico. Inoltre situazioni naturali in rocce leucitiche che mostrano estesi fenomeni di analcimizzazione, a sistema chiuso ed aperto, ci hanno indotto ad operare studi sperimentali in settori prossimi alle composizioni leucitiche, limitando alla saturazione il contenuto in H₂O, per ridurre al minimo eventuali ripartizioni con la fase vapore.

I gels di partenza, dalla composizione della leucite pura sino a leucite₇₀-molecola analcitica₃₀, sono stati preparati secondo il metodo di HAMILTON (1960), che è una modificazione di quello proposto da ROY (1956).

Gli esperimenti sono stati effettuati con « cold seal pressure vessel » di TUTTLE (1949). La temperatura, mantenuta costante da un « controller » della West Gardian a registrazione continua, è stata misurata potenziometricamente utilizzando termocoppie interne chromel-alumel, che sono state calibrate sul punto di fusione di NaCl (801° C). Tutti gli esperimenti sono stati effettuati con una pressione di H₂O pari ad 1 kb. I risultati sperimentali sono stati analizzati tutti con metodi diffratto-

metrici, utilizzando standard interno Si, e, quando necessario, anche con metodi ottici.

I primi risultati sperimentali da noi ottenuti tra 650° ed 800° C (1 kb_{H₂O}), hanno confermato le conclusioni di FUDALI (1963) circa l'esistenza di soluzione solida di molecola analcimitica entro il reticolo della leucite monometrica.

Al contrario, la leucite tetragonale, stabile fra i 650° ed i 500°-525° C, è risultata una fase pressochè pura.

A temperature inferiori ai 525°-500° C, la leucite tetragonale non è più stabile e, se i prodotti di partenza vengono portati all'equilibrio, si producono associazioni di nefelina/k-feldspato, nefelina/kalsilite/k-feldspato e kalsilite/k-feldspato (DI SABATINO e GIAMPAOLO, 1975).

Il campo di stabilità dell'analcime è verificabile, sperimentalmente, a temperature inferiori ai 440° C $\pm$ 10° C, per l'intervallo di composizioni da noi analizzato e ad 1 kb_{H₂O}, anche per limitatissimi contenuti in molecola NaAlSi₂O₆.

Al di sotto della temperatura critica dell'acqua, oltre all'analcime, sono stati riconosciute concomitanti formazioni di zeoliti e minerali argillosi, attualmente in fase di studio.

Pertanto la presenza di analcime è stata riscontrata in tutti i prodotti ottenuti a temperature superiori ai 650° C. La sua incidenza risulta proporzionale alla temperatura d'esperienza, al contenuto di Na₂O di partenza, ma soprattutto alla velocità di raffreddamento. All'analisi diffrattometrica si ottiene un apice appena visibile con raffreddamento in acqua, l'effetto diviene più evidente con il raffreddamento in aria compressa; operando con tempi più lunghi conseguiti con la normale caduta termica del forno, si è ottenuto un picco decisamente più pronunciato.

La genesi dell'analcime, per tali intorni termici, deve essere considerata secondaria per i seguenti motivi: dipendenza diretta dalle modalità di raffreddamento; regola delle fasi che non giustifica la coesistenza con leucite, nefelina, k-feldspato e vapore in un sistema pseudoternario (per la partecipazione di fase vapore); la disposizione interstiziale del minerale tra i geminati polisintetici della leucite; assenza completa di analcime nelle esperienze prodotte tra 650° e 450° C, quando la leucite è una fase pressochè pura, o è metastabile.

La formazione dell'analcime secondaria, come dimostrato dalle esperienze, è velocissima; attesta altresì, durante il raffreddamento, la messa in libertà di molecola NaAlSi₂O₆, prima che si pervenga a temperature inferiori ai 440° C; tale molecola infatti non può ipotizzarsi libera negli equilibri verificati al di sopra dei 650° C; infatti anche prolungando l'esperienza per 15 giorni non si ha alcuna variazione né di associazione paragenetica, né di incidenza percentuale delle fasi. Se ne deduce quindi che è la leucite monometrica soluzione solida ad exsolvere dal proprio reticolo cristallino, velocemente, la molecola sodica necessaria alla formazione dell'analcime durante il raffreddamento. Le considerazioni sopra riportate confermano l'esistenza di leuciti soluzioni solide con molecola NaAlSi₂O₆ e

la natura pressochè pura della leucite tetragonale; si giustificano così le « contraddizioni » tra le analisi chimiche di leuciti naturali, risultate sempre povere in Na_2O ed i dati sperimentali che prevedono estese soluzioni solide.

I risultati sperimentali da noi conseguiti permettono di ricostruire un quadro organico dei limiti termici del campo di stabilità dell'ancime nell'ambito del « sistema petrogenetico residuale ». Infatti, quando estrapolati con i dati preliminari di PETERS ed Altri (1966) sul giunto leucite-ancime ad 1 kb H_2O (fig. 1) e ad 1 atm.

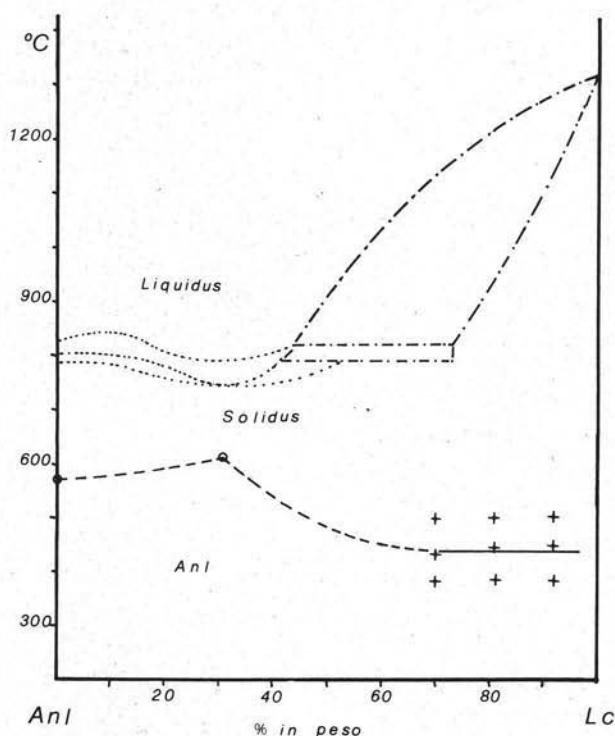


Fig. 1. — Rappresentazione schematica del giunto leucite-Anl ad 1 kb H_2O .

- curva del « liquidus » e del « solidus » da Fudali (1963).
- curva del « liquidus » e del « solidus » da Hamilton (1961).
- dati sperimentali da Peters ed altri (1966).
- + punti analitici relativi al limite termico superiore del campo di stabilità dell'ancime.
- ricostruzione del limite termico superiore del campo di stabilità dell'ancime (presente lavoro).

(fig. 2) e messe a confronto con le curve del « liquidus », evidenziano che almeno per le vulcaniti e per le ipoabissaliti (1 kb H_2O), l'intervallo termico tra cristallizzazione finale delle rocce e limite termico superiore di stabilità dell'ancime, è una barriera insormontabile; la formazione dell'ancime, in tali casi, può essere solo secondaria.

Una genesi di tale fase per segregazione primaria è, per contro, possibile in fusi profondi a pressioni maggiori almeno di $2,3 \text{ kb}_{\text{H}_2\text{O}}$ (PETERS ed Altri, 1966) ⁽¹⁾, quando l'associazione con feldspato e nefelina, già definisce « fonolitica » la composizione del liquido residuale da cui si segrega.

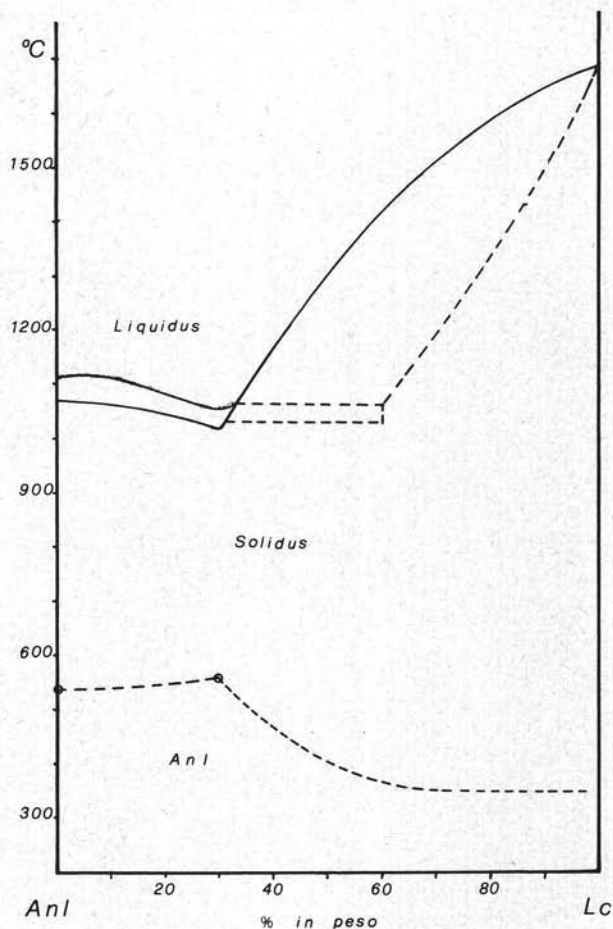


Fig. 2. — Rappresentazione schematica del giunto leucite-Anl ad 1 atm.:

- curva del « liquidus secondo Schairer (1950) esemplificata; la curva del « solidus », per il settore potassico, è stata ricostruita in modo schematico sulla base del valore della soluzione solida pari a circa il 40 % di $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Fudali, 1963).
- estrapolazione, ad 1 atm. dei dati di Peters ed altri (1966).
- ricostruzione schematica del limite termico superiore del campo di stabilità dell'alcime.

Le ricostruzioni sperimentali indicano anche che la formazione dell'alcime, relegata nel « solidus », è termicamente successiva a processi secondari quali la

⁽¹⁾ Ovvero maggiori di 5 kb di H_2O , sul giunto nefelina-albite, secondo KIM e BURLEY, (1971).

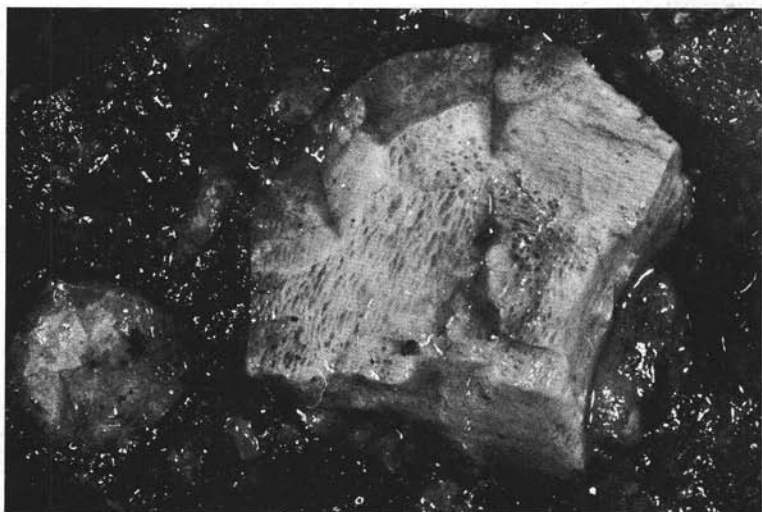


Fig. 3. — Leucite parzialmente analcimizzata. Evidente interstizialità dell'analcime (opaca) tra i geminati polisintetici e fratture della leucite tetragonale (limpida).

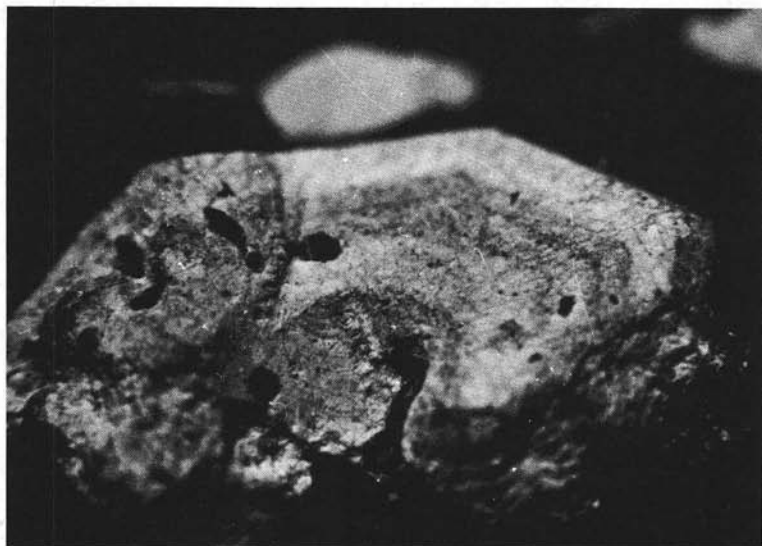


Fig. 4. — Leucite pressochè totalmente pseudomorfozata in analcime. Evidente zonatura e riassorbimento parziale dell'individuo cristallino, caratteri competenti alla leucite (soluzione solida).

feldspatizzazione, nefelinizzazione, pseudoleucitizzazione, ma precede le zeolitizzazioni e l'argillificazione.

Viene rimessa in discussione e diventa quindi problematica l'interpretazione

genetica dei « fenocristalli » e pasta di fondo analciti, accettati come primari anche dagli AA. che hanno operato ricostruzioni sperimentali (PETERS ed Altri, 1966; KIM e BURLEY, 1971). Infatti temperature di 665°-650° C sono troppo basse anche per lave fonolitiche.

La genesi delle analcimi nelle vulcaniti e nelle ipoabissaliti è da noi riportata a pseudomorfosi su leuciti e leuciti soluzioni solide (figg. 3-4), operate alle temperature e pressioni del campo di stabilità delle analcimi. Per l'elevatissima velocità di formazione nei confronti della nefelinizzazione, feldspatizzazione, zeolitizzazione ed argillificazione, la formazione dell'analcime è potenzialmente il processo più comune

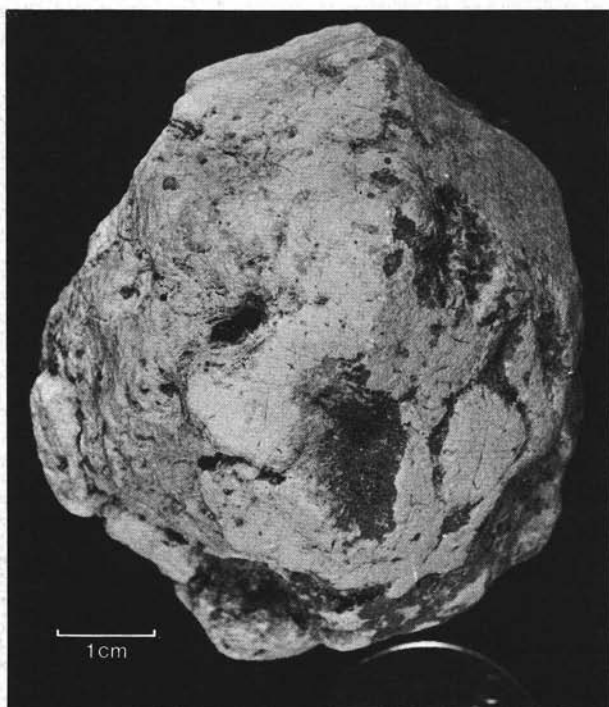


Fig. 5. — Grosso individuo di leucite (circa 6 cm) fortemente analcimmizzato (opacizzato, farinoso, poroso e con rapporto peso/volume decisamente in difetto); include ancora piccoli frammenti di leucite limpida.

in rocce effusive alcaline; considerata inoltre la relativa difficoltà, sperimentalmente dimostrata, di metasomatosi su nefelina e feldspati, la fase cristallina più « metasomatizzabile » risulta essere proprio la leucite e soprattutto la leucite soluzione solida (fig. 3). Le rocce sodiche quindi, a meno del vetro e della mesostasi, appaiono meno suscettibili al processo rispetto alle rocce leucitifere.

L'attitudine della leucite alla pseudomorfosi in analcime è giustificata schematicamente dai seguenti fatti; abito similare; affinità strutturali; esistenza di leuciti

soluzioni solide con molecola $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$; veloce exsoluzione di tale molecola nel raffreddamento e stadio amorfo della stessa quando il raffreddamento non è molto lento; composizione pressochè pura della leucite tetragonale; instabilità di questa a temperature inferiori ai 500°C (per leuciti pure); elevatissima velocità di formazione dell'analcime; formazione della sola analcime per raffreddamento veloce, mentre per raffreddamenti molto lunghi si verifica la pseudoleucitizzazione (DI SABATINO e GIAMPAOLO, 1975). Inoltre la proprietà di scambiatori ionici, dimostrata da molteplici zeoliti potrebbe giustificare fissazioni di Na; trasformazioni di leuciti in analcimi, e viceversa, sono state ottenute operando con soluzioni di cloruri di Na e K (figg. 5-6).



Fig. 6. — Analcime in geodi, vene e fratture, associata con altre zeoliti, di deposizione tardiva. Decisamente limpida, ialina, compatta contrasta sensibilmente con analcimi pseudomorfe su leuciti

Altre indicazioni che confermano le ipotesi riportate, vengono offerte dallo studio delle associazioni paragenetiche delle rocce analcitiche. Ci limiteremo a considerare la paragenesi con feldspato alcalino e l'«effetto plagioclasio» del Bowen.

Comunemente il feldspato alcalino (prescindendo da rocce differenziate estreme come le fonoliti), associato con analcime ritenuta «primaria», risulta essere sanidino ricco in molecola Or (da circa 50 % sino a valori del 95 % Or). Già definire *sanidino* e non *ortoclasio* implica termalità superiori a quella del punto invariante

dell'alcime (che quindi deve essere secondaria). Al più, in rocce olocristalline profonde, si può prevedere la segregazione di *ortoclasio ed alcime* allo stadio finale della cristallizzazione (MORSE, 1968).

L'«effetto plagioclasio» del Bowen denuncia un'impossibilità paragenetica per l'associazione di alcime con pirosseno ⁽²⁾. Infatti, per il contenuto in calcio, assicurato da abbondante pirosseno, quando il fuso si arricchisce in Al_2O_3 , prima della segregazione dell'alcime, si verificherebbe la formazione di plagioclasio o di feldspato ternario (SHAIRER e YODER, 1957, sistema Di-Ne-SiO₂).

Anche una sensibile percentuale di pirosseno in pasta di fondo, se esistono «fenocristalli» di alcime reputata «primaria», è parageneticamente anormale; infatti la segregazione di alcime «primaria» comporta una composizione chimica fonolitica del fuso residuo, quando cioè l'eutettico tra feldspato, alcime primaria e pirosseno prevede una partecipazione del femico minore al 5%. Anche il plagioclasio, soprattutto se basico, dovrebbe essere assente in pasta di fondo.

Le anomalie paragenetiche, riportate in modo schematico, risultano invece ben giustificate quando si riconducano le rocce ad «alcimi primarie» ad originarie rocce leucitiche e tefritiche leucitiche.

Si ringraziano vivamente i Proff. CARLO LAURO e GIANCARLO NEGRETTI per la lettura critica del manoscritto.

* Lavoro eseguito sotto gli auspici del CNR.

⁽²⁾ Associazione delle rocce di Highwood Mountains, interpretate come «primarie» da LARSEN ed Altri (1938, 1939, 1941).

BIBLIOGRAFIA

- BOETTCHER A. L. e WYLLIE P. J. (1969) - *Phase relationship in the system NaAlSiO₃-SiO₂-H₂O to 35 kilobars pressure*. Am. J. Sci., 267, 875.
- CAMPBELL A. S. e FYFE W. S. (1965) - *Alcime-Albite equilibria*. Am. J. Sci., 263, 307.
- DI SABATINO B. e GIAMPAOLO C. (1975) - *Sulle origini delle pseudoleuciti* (in corso di stampa).
- EDGAR A. D. (1964) - *Phase-equilibrium relations on the system nepheline-albite-water at 1.000 Kg/cm²*. J. Geol., 72, 448.
- FUDALI R. F. (1963) - *Experimental studies bearing on the origin of pseudoleucite and associated problem of alkalic rock systems*. Geol. Soc. Am. Bull., 74, 1101.
- FYFE W. S., TURNER F. J. e VERHOOGEN J. (1958) - *Metamorphic reactions and metamorphic facies*. Geol. Soc. Am. Mem., 73, 259.
- GIAMPAOLO C. (1974) - *Sui campi di stabilità della leucite alla luce dei risultati sperimentali*. Tesi di laurea, Istituto di Mineralogia e Petrografia, Roma, aa. 1973-74.
- GREENWOOD H. J. (1961) - *The system NaAlSi₃O₈-H₂O-argon: total pressure and water pressure in metamorphism*. Jour. Geophys. Res., 66, 3923.
- HAMILTON D. L. (1966) - *The ternary feldspar solvus*. Abst. I. M. A. Meet., 1966.
- HAMILTON D. L. e MACKENZIE W. S. (1960) - *Nepheline solid solution in the system NaAlSiO₃-KAlSiO₃-SiO₂*. J. Petrol., 1, 56.

- KI TAE KIM e BURLEY B. J. (1971) - *Phase equilibria in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSiO}_4\text{-H}_2\text{O}$ with special emphasis on the stability of analcite*. Can. J. Earth Sci., 8, 311.
- LARSEN E. S. (1941) - *Igneous rocks of the Highwood Mountains, Montana. Part II: The extrusive rocks*. Geol. Soc. Am. Bull., 52, 1733.
- LARSEN E. S. e BUIE B. F. (1938) - *Potash analcine and pseudoleucite from the Highwood Mountains of Montana*. Am. Mineral., 23, 837.
- LARSEN E. S., HERBERT C. S. Jr., GRIGGS D., BUIE B. F., BURGESS S. (1939) - *Igneous rocks of the Highwood Mts. of Montana*. Bull. Soc. Geol. Amer., 50, 104.
- MOREY G. W. (1957) - *The system water-nepheline-albite: a theoretical discussion*. Am. J. Sci., 255, 461.
- MORSE S. A. (1968) - *Feldspars*. Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 67, 120.
- MORSE S. A. (1968) - *Syenites*. Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 67, 112.
- MORSE S. A. (1970) - *Alkali feldspars with water at 5 kb pressure*. J. Petrol., 11, 221.
- PETERS T. J., LUTH W. C. e TUTTLE O. F. (1966) - *The melting of analcites solid solutions in the system $\text{NaAlSiO}_4\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$* . Am. Mineral., 51, 736.
- ROY R. (1956) - *Aids in hydrothermal experimentation. II: Methods of making mixtures for both «dry» and «wet» phase equilibrium studies*. J. Am. Ceram. Soc., 39, 145.
- SAHA P. (1961) - *The system NaAlSiO_4 (nepheline)- $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite)- H_2O* . Am. Mineral., 46, 859.
- SAND L. B., ROY R. e OSBORN E. F. (1957) - *Stability relations of some minerals in the $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system*. Econ. Geol., 52, 169.
- TUTTLE O. F. (1949) - *Two pressure vessels for silicate-water studies*. Bull. Geol. Soc. Am., 60, 1727.
- WASHINGTON H. S. (1914) - *The analcite basalts of Sardinia*. J. Geol., 22, 742.
- WHETTEN J. T. e COOMB D. S. (1965) - *Composition of low temperature analcite*. Trans. Amer. Geophys. Un., 46, 181.
- WILKINSON J. F. G. (1962) - *Mineralogical, geochemical and petrogenetic aspects of an analcite-basalt from the New England district of New South Wales*. J. Petrol., 3, 192.
- WILKINSON J. F. G. (1963) - *Some natural analcime solid solutions*. Mineral. Mag., 33, 498.
- WILKINSON J. F. G. (1965) - *Some feldspars, nephelines and analcimes from the Square top intrusion, Nundle, NSW*. J. Petrol., 6, 420.
- WILKINSON J. F. G. (1968) - *Analcimes from some potassic igneous rocks and aspects of analcime rich igneous assemblages*. Contr. Mineral. Petrol., 18, 252.
- YODER H. S. (1950) - *The jadeite problem*. Am. J. Sci., 248, 225.