

CARLO AURISICCHIO \*\*, GIUSEPPE DE ANGELIS \*, DANIELA DOLFI \*,  
ROSA FARINATO \*, LUCIO LORETO \*, FRANCESCO SGARLATA \*, RAFFAELE TRIGILA \*

## SULL'ANALCIME DI COLORE ROSSO NELLE VULCANITI DEL COMPLESSO ALCALINO DI CROWSNEST (ALBERTA - CANADA): NOTIZIE PRELIMINARI \*\*\*

**RIASSUNTO.** — Gli autori riportano i risultati di una indagine preliminare effettuata sull'analcite delle «blairmoriti» appartenenti al complesso alcalino di Crowsnest (Alberta - Canada).

Il minerale, la cui colorazione fino al rosso intenso rappresenta una prerogativa pressoché unica nel panorama mineralogico mondiale, è associato a granato di tipo andraditico, clinopirosseno da augitico ad egirinaugitico e K-feldspato affine alla serie sanidino A.T.-albite A.T..

Sulla base delle indagini ottiche, diffrattometriche, alla microsonda elettronica, per spettrometria Mössbauer ed in relazione alle paragenesi osservate, unitamente ad alcuni caratteri fisici e chimici dei minerali associati, viene discusso il quadro di formazione dell'analcite. I risultati fino ad ora conseguiti ne prospettano una origine metasomatica.

**ABSTRACT.** — Preliminary investigations on analcite from the Crowsnest volcanic formation (Alberta - Canada) have been performed by microscopy, X-ray diffractometry, electron probe microanalysis and Mössbauer spectrometry. Analcite, ranging from white, green, pink and red to brown in colour is joined by andradite garnet, aegirine-augite clinopyroxene and K-feldspar of sanidine H.T.-albite H.T. series affinity.

On the basis of the obtained results, the origin of the mineral has been described in terms of metasomatic processes.

### Introduzione

Fra gli analcimi che si trovano a costituire rocce di genesi vulcanica, quello di Crowsnest presenta dei caratteri assolutamente particolari nel panorama mineralogico mondiale, quali il colore, quasi sempre molto intenso, l'aspetto, in genere ialino ed infine l'abito perfettamente idiomorfo specie negli individui di maggiori dimensioni.

Questi caratteri, unitamente a quelli petrografici e chimici delle vulcaniti in cui il minerale si trova, hanno attratto fin dagli inizi del secolo l'attenzione dei ricer-

---

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

\*\* Consiglio Nazionale delle Ricerche; Centro Studi del C.N.R. per la Mineralogia e Petrologia delle formazioni ignee, presso l'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Roma.

\*\*\* Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R.: contratto internazionale di ricerca n. 73.00692.66/05.

catori soprattutto in relazione alla sua origine, polemicamente attribuita a cristallizzazione diretta da un liquido magmatico sodico o, alternativamente, alla pseudomorfosi in ambiente epigenetico su originari individui di leucite (MACKENZIE, 1914-1915; PIRSSON, 1915).

L'alcime di Crowsnest si trova come fase essenziale in rocce laviche — sia dicchi che colate — o più spesso in rocce piroclastiche per la maggior parte rappresentate da tufi e da brecce vulcaniche. La formazione vulcanica nel suo insieme è costituita da rocce trachitiche nella parte basale, cui succedono in sequenza le caratteristiche « blairmoriti » e le fonoliti ad alcime, rappresentate sia da termini effusivi che esplosivi. Il complesso vulcanico è intercalato fra le arenarie continentali del Gruppo di Blairmore (Cretaceo inferiore) e le filliti nere marine del Gruppo di Alberta (Cretaceo superiore) (PEARCE, 1970). Una datazione (metodo Argon-Potassio) effettuata su di un sanidino prelevato da una piroclastite, ha fornito, per la formazione di Crowsnest, un'età di 96 m.y. (FOLINSBEE et Al., 1957). Anche se l'estensione di ciascun affioramento non supera, in genere, le centinaia di mq., l'abbondanza dei detriti che lo circondano fa ritenere che in origine i prodotti vulcanici dovessero ricoprire una estensione molto maggiore, già stimata da MACKENZIE (1914) in 1800 kmq. circa.

### **Caratteri generali dell'alcime nelle blairmoriti**

Le blairmoriti sono rocce a struttura invariabilmente porfirica con paragenesi intratellurica data da alcime, sanidino, clinopirosseno — essenzialmente di tipo egririnaugitico — e granato melanitico (PEARCE, 1970). Nei campioni della formazione di Crowsnest da noi presi in esame, l'alcime costituisce, infatti, la fase prevalente, sia considerandone l'incidenza nell'ambito dei fenocristalli (30-40 % in volume) che fra i microliti della pasta di fondo.

In queste rocce l'alcime si presenta ad abito costantemente icositetraedrico (fig. 1). Fra i diversi aspetti il colore è il carattere distintivo più immediato e consente di operare una prima suddivisione degli alcimi in cinque gruppi, come appare dal seguente prospetto.

- I - Alcime bruno (lucentezza vitrea)
- II - Alcime rosso (tonalità varie)
- III - Alcime arancio (aspetto lapideo)
- IV - Alcime verde
- V - Alcime biancastro

Cristalli appartenenti ai primi tre gruppi, i più diffusi, si rinvencono in rocce a vario grado di alterazione mentre quelli attribuibili agli altri due gruppi sono presenti solo in termini profondamente alterati dagli agenti esogeni. Inoltre è stato

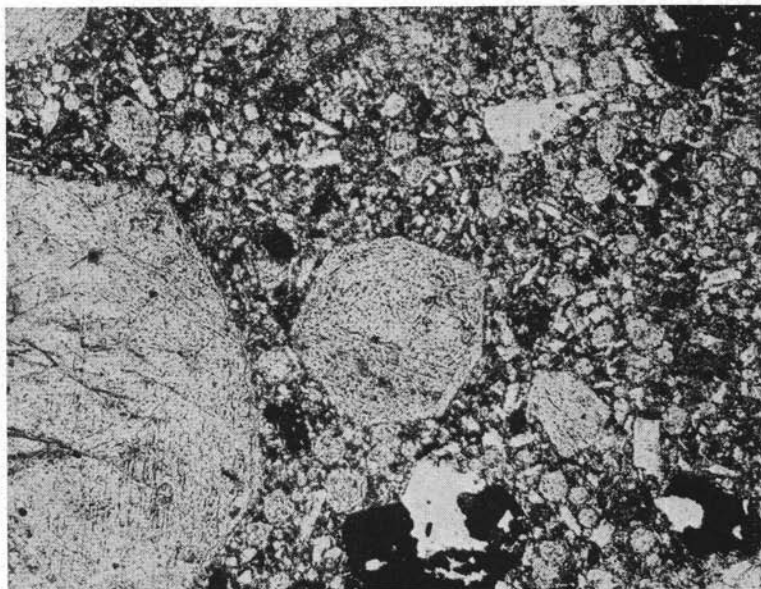


Fig. 1. — Blairmorite proveniente dalla formazione vulcanica di Crowsnest. Tipico individuo di analcime ad abito icositetraedrico. Solo pol. X25.

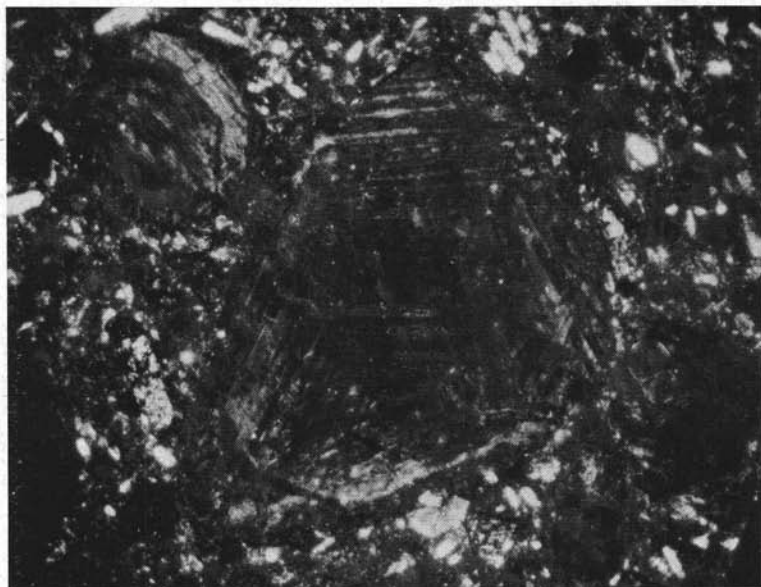


Fig. 2. — Analcime geminato polisinteticamente. Nella parte centrale le lamelle di geminazione non sono più visibili a causa della presenza di ematite. Nicols incr. X60.

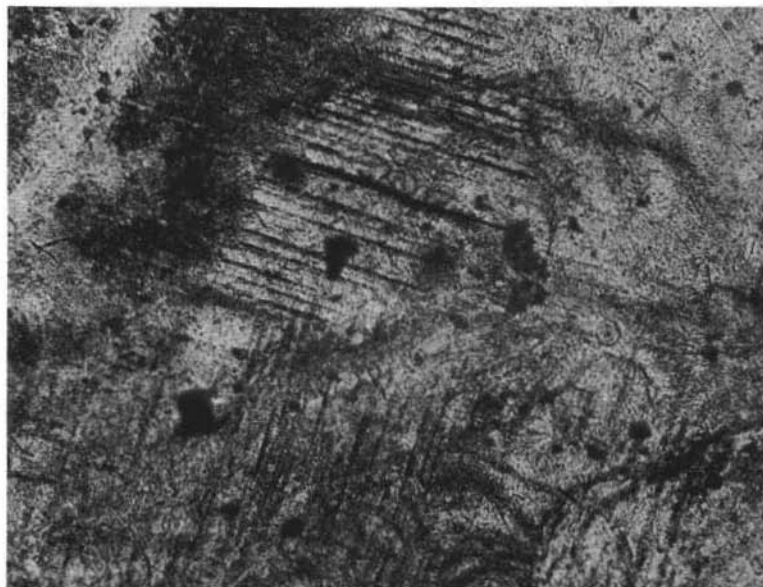


Fig. 3. — Particolare di un fenocristallo di analcime. Si può osservare la presenza di ematite sia sotto forma di sottili lamelle lungo le tracce di sfaldatura del minerale che in granulazioni diffuse. Solo pol. X160.

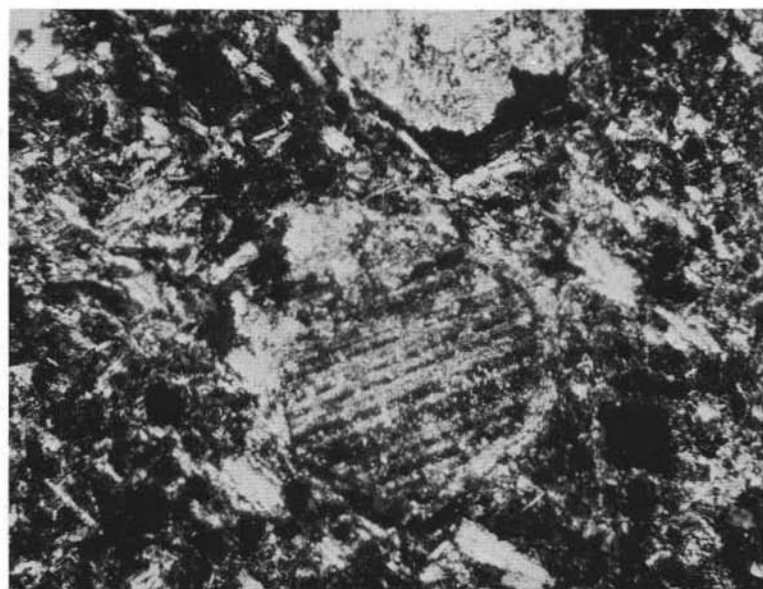


Fig. 4. — Calcite pseudomorfa su analcime ad abito icositetraedrico. In evidenza la regolare geminazione polisintetica del carbonato. Nel cristallo in alto, sostituito solo parzialmente, la calcite si mostra con cristallizzazione d'aggregato. Nicols incr. X25.

osservato che i diversi tipi non sono esclusivi all'interno dello stesso campione, ma addirittura possono coesistere nello stesso individuo.

A questa variabilità nel colore si affiancano caratteri ottici diversi che permettono di distinguere in primo luogo termini perfettamente isotropi (analcime bruno) da termini anisotropi (analcime rosso, arancio, verde e bianco), questi ultimi, di regola, geminati polisinteticamente (fig. 2). Normalmente, in sezione sottile, i cristalli di analcime presentano sfaldatura che, nella varietà rossa è sempre associata a granulazioni di colore sangue riferibili ad ematite (fig. 3). Quest'ultimo minerale mostra una concentrazione decrescente a partire dai piani di sfaldatura e dà origine, in tal modo, ad un tipico reticolato le cui maglie sfumano, verso il loro interno, da un rosso intenso ad un colore rosato.

Gli analcimi sono poi costantemente attraversati anche da un fitto intreccio di fratture e di venette che interessano l'intera roccia. I minerali di riempimento, in questo caso, sono prevalentemente costituiti da calcite, a volte pseudomorfa su analcime (fig. 4), e da un aggregato microgranulare di un minerale verdino attribuibile ad un termine del gruppo delle cloriti.

### Risultati sperimentali

Indagini condotte con metodi roentgenografici, mediante microsonda elettronica e per spettrometria Mössbauer sono state effettuate sui seguenti analcimi rappresentativi di alcuni dei gruppi sopra riportati: A e B (I gruppo); C e D (II gruppo); E (III gruppo); G (V gruppo).

#### a) Indagini a raggi X

Come è ben noto, sulla reale struttura dell'analcime — se essa debba ritenersi cubica oppure no — si discute ormai da mezzo secolo. Senza entrare nel merito di una disamina il cui approfondimento esula dagli scopi del presente lavoro si può citare, come riferimento generale, il recente affinamento di FERRARIS et Al. (1972) effettuato su dati ottenuti mediante diffrazione neutronica, il quale indica ancora una volta nel  $Ia\bar{3}d$  il gruppo spaziale dell'analcime, nonostante la presenza di alcune riflessioni « proibite ».

I diffrattogrammi su polveri <sup>(1)</sup> degli analcimi di Crowsnest infatti, sono risultati indicizzabili con un elevato grado di affidabilità solo sulla base di una cella cubica. L'uso di celle diverse conduce a discrepanze notevoli tra i  $d_{hkl}$  osservati e quelli calcolati. Nelle varie situazioni considerate i raffinamenti delle costanti reticolari sono stati effettuati mediante il metodo dei minimi quadrati secondo il procedimento

---

(1) Condizioni sperimentali: goniometro Philips equipaggiato con discriminatore e rivelatore proporzionale, anticatodo Cu, filtro Ni, scansione nei due sensi di marcia con velocità  $1/4^\circ/\text{min}$ . nell'intervallo  $2\theta$  da  $5^\circ$  a  $98^\circ$ ; standard interno Si  $a_0 = 5,43063 \text{ \AA}$ , velocità della carta del registratore  $10 \text{ mm/min}$ .

proposto da FARINATO e LORETO (1975) esposto in questo volume. La tabella 1 raccoglie i risultati ottenuti utilizzando una serie di riflessi inequivocabilmente indicizzabili e comuni a tutti i campioni da noi studiati. Dall'esame della tabella 1 emerge come nei diversi campioni l'intervallo di variazione della costante  $a_0$  risulti molto contenuto. Dai diffrattogrammi è emerso tuttavia che mentre i campioni birifrangenti danno luogo ad una riflessione 200 assai ben caratterizzata, essa non risulta rilevabile in quelli schiettamente monorifrangenti (A e B). Un ulteriore tratto distintivo è costituito dal fatto che la riflessione 639 si presenta netta nei campioni che non danno luogo alla 200 mentre appare diffusa o indefinibile negli altri.

TABELLA 1

*Costanti cristallografiche di analcimi della formazione vulcanica di Crowsnest*

| FENOCRISTALLI                  | A - bordo<br>rosso-bruno | A - nucleo<br>bruno | B              | *C                   | *D        | *G        | *E - bordo<br>arancio-pallido | *E - nucleo<br>rosso-arancio |
|--------------------------------|--------------------------|---------------------|----------------|----------------------|-----------|-----------|-------------------------------|------------------------------|
| $a_0$ (Å)                      | 13.721(1)                | 13.723(1)           | 13.715(1)      | 13.708(5)            | 13.717(3) | 13.709(3) | 13.716(2)                     | 13;719(2)                    |
| $V$ (Å) <sup>3</sup>           | 2583.0(7)                | 2584.3(8)           | 2580.0(5)      | 2575(3)              | 2581(2)   | 2576(2)   | 2582(1)                       | 2580(1)                      |
| MICROLITI DELLA PASTA DI FONDO |                          |                     |                |                      |           |           |                               |                              |
|                                |                          |                     | B              | C                    |           |           |                               |                              |
| $a_0$ (Å)                      |                          |                     | 13.708(2)      | 13.717(3)            |           |           |                               |                              |
| $V$ (Å) <sup>3</sup>           |                          |                     | 2576(1)        | 2581(2)              |           |           |                               |                              |
|                                |                          |                     | $a_0$ (Å)      | $V$ (Å) <sup>3</sup> |           |           |                               |                              |
|                                |                          |                     | media          | 13.715      2580     |           |           |                               |                              |
|                                |                          |                     | s.q.m.         | 0.005      3         |           |           |                               |                              |
|                                |                          |                     | coeff. di var. | 0.39%      0.12%     |           |           |                               |                              |

\* Riflesso 200 presente.

Riflessioni utilizzate nel calcolo: 211; 220; 400; 332; 422; 431; 521; 611; 633; 732; 800; 741; 831; 932. ( $\lambda\text{CuK}\alpha_1$ ).

Il quadro offerto dalle esperienze su polveri è stato completato, soprattutto per quanto riguarda la presenza dei riflessi «proibiti», con indagini su cristallo singolo (2). Da tale studio, almeno nella sua fase attuale, non è emerso alcun dato in contrasto con quanto rilevato su polveri. In più lo studio su cristallo singolo ha consentito di rilevare che nei campioni birifrangenti, oltre al riflesso 200, sono presenti anche altre deboli riflessioni, «proibite» in Ia3d, come per es. la 10.0.0, 442, 770, 530, 666, tanto per citarne alcune fra le più evidenti. Questi riflessi appaiono assenti nei campioni isotropi. Nonostante tali diversità il gruppo spaziale che meglio rende conto dei dati sperimentali è sempre risultato Ia3d.

(2) Condizioni sperimentali: goniometro CGE-XRD5 equipaggiato con discriminatore e rivelatore proporzionale, anticatodo Mo, filtro Zr, velocità di scansione 1/4°/min. Campione sferico di circa 0,4 mm di raggio.

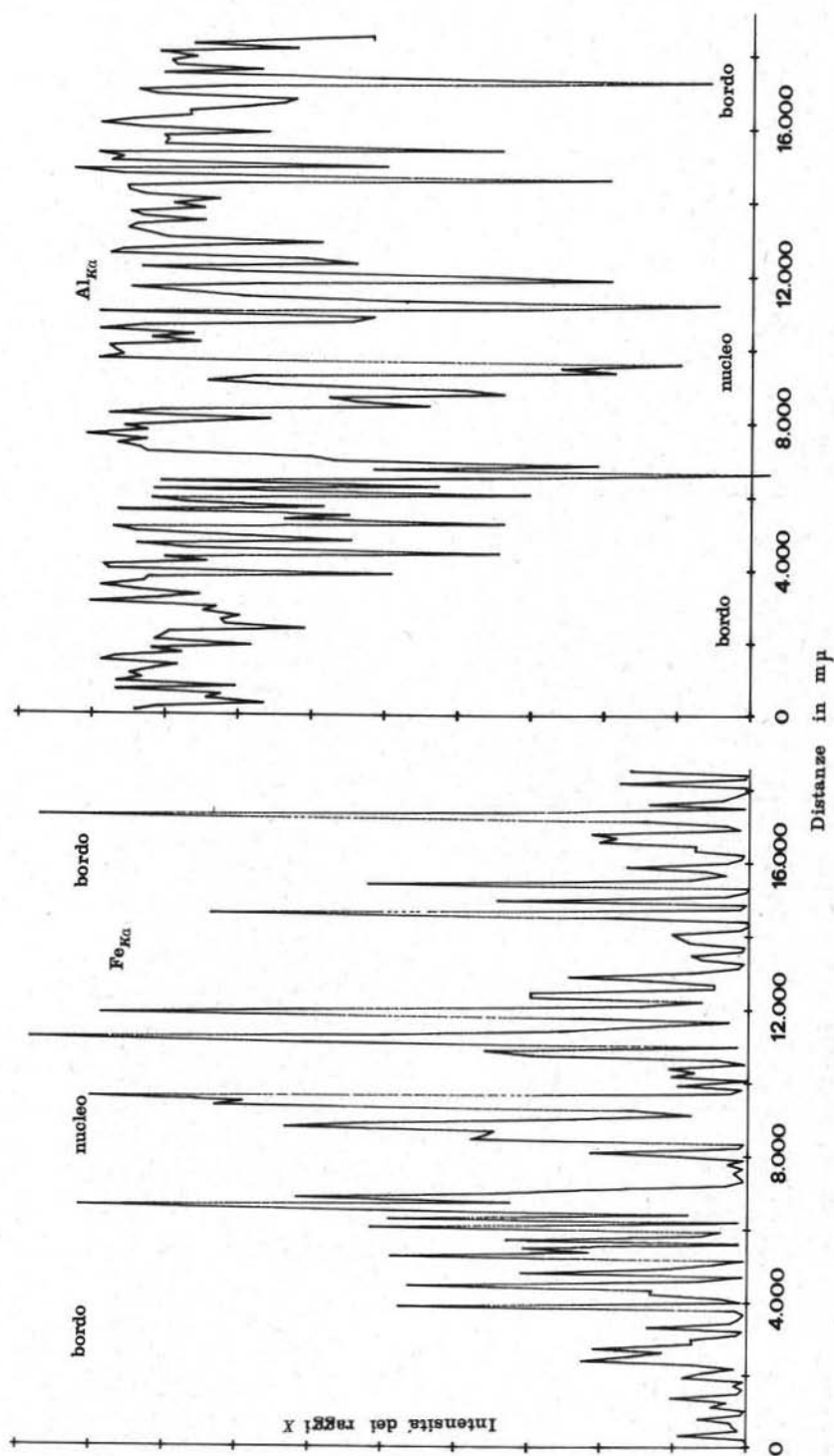


Fig. 5. — Traversa pseudoequatoriale di un cristallo dal campione di analcime C. Il profilo è stato ottenuto raccordando tramite calcolatore elettronico i dati delle intensità per  $Al_{K\alpha}$  e  $Fe_{K\alpha}$  di 175 punti di analisi, allineati lungo un diametro della sezione pseudoequatoriale. Le misure sono state effettuate mediante la tecnica dello « step specimen scanning ». Esse mettono in evidenza il forte grado di complementarietà nelle intensità riportate. Il loro andamento appare in relazione alla rimica presenza di lamelle di enatite localizzate lungo i piani di sfaldatura e di frattura del cristallo di numero e dimensioni crescenti dal bordo al nucleo.

Da quanto esposto, gli analcimi di Crowsnest si possono ulteriormente dividere in due categorie ben distinguibili sulla base dei caratteri ottici e dei dati roentgenografici.

*b) Analisi chimiche alla Microsonda Elettronica*

Allo scopo di mettere in rilievo eventuali differenze di chimismo fra gli analcimi a diverso colore e differente comportamento ottico e diffrattometrico, sono state

TABELLA 2

*Analisi chimiche di analcimi della formazione vulcanica di Crowsnest*

|                                | 4     | 7     | Ia     | I      | 2      | 3      | 5     | A     | B     | D      | ST     |
|--------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 54.16 | 54.37 | 54.16  | 53.70  | 55.96  | 53.80  | 52.50 | 53.73 | 53.66 | 53.48  | 54.59  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.05  | 0.10  | 0.15   |        |        |        |       |       | 0.08  |        |        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 22.83 | 22.58 | 22.35  | 21.60  | 23.06  | 22.75  | 21.40 | 22.77 | 22.21 | 22.52  | 23.15  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.58  | 0.14  | 0.92   | 1.18   | 0.82   | 1.09   | 2.37  | 0.56  | 0.59  | 0.90   |        |
| FeO                            | 0.26  | 0.28  | 0.06   | 0.20   |        | 0.17   |       |       |       |        |        |
| MgO                            |       |       | 0.25   |        |        |        |       |       |       |        |        |
| CaO                            | tr    | tr    | 0.06   | 1.56   | 0.32   | 0.21   | 0.38  | 0.28  | 0.34  | 0.04   |        |
| Na <sub>2</sub> O              | 13.12 | 13.33 | 12.49  | 13.00  | 13.00  | 13.40  | 13.10 | 13.11 | 13.40 | 13.27  | 14.18  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.29  | 0.12  | 0.59   | 0.41   | 0.14   | 0.34   | 0.62  | 0.09  | 0.08  | 0.22   |        |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>  | 0.22  | 0.32  |        |        |        |        |       |       |       |        |        |
| P.C.                           |       |       | 8.50   | 9.10   | 9.10   | 8.65   | 8.65  | 9.35  | 9.34  | 10.02  |        |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 8.41  | 8.69  |        |        |        |        |       |       |       |        | 8.18   |
| Cs <sub>2</sub> O              | 0.04  | 0.03  |        |        |        |        |       |       |       |        |        |
| Tot.                           | 99.96 | 99.96 | 100.07 | 100.75 | 102.40 | 100.41 | 99.22 | 99.89 | 99.70 | 100.45 | 100.00 |

4 e 7 da Coombs e Whetten, 1967; Ia da Mackenzie, 1914; I, 2, 3 e 5 da Pearce, 1970

A, B, D media dei valori di dieci analisi ottenute alla Microsonda Elettronica (presente lavoro).

Fe totale è stato ricalcolato come Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ST: NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O.

effettuate analisi chimiche di dettaglio alla microsonda elettronica <sup>(3)</sup> sui campioni A, B, C e D rappresentativi dei gruppi a maggior diffusione.

I risultati analitici di C, a causa della imponente partecipazione della ematite, presente sotto forma di minutissime lamelle, non sono riferibili in alcun modo ai valori tipici dell'analcime e pertanto non vengono utilizzati quantitativamente.

(3) Le analisi chimiche sono state effettuate mediante microanalizzatore Jeol X-50A per gli elementi Si, Ti, Fe, Ca, Na, K, alle seguenti condizioni sperimentali: tensione di accelerazione 20 Kv, corrente del fascio incidente stabilizzato a  $0,5 \times 10^{-8}$  A, diametro del fascio 5  $\mu$ . I risultati sono stati corretti per fondo, tempo morto elettronica, deriva strumentale a piccolo e lungo termine, numero atomico, assorbimento, fluorescenza sul continuo e fluorescenza caratteristica tramite programma appositamente preparato per l'elaboratore elettronico Univac 1110, in dotazione al Centro di Calcolo Interfacoltà dell'Università di Roma.

Nella fig. 5, dove sono riportate le intensità relative alla  $K\alpha$  del ferro e dell'alluminio per circa 170 punti di analisi, sono ben visibili nel campione le variazioni complementari di Fe ed Al, conseguenti alla massiccia partecipazione di ematite, particolarmente nella zona centrale del cristallo analizzato.

In tabella 2 sono trascritte soltanto le analisi chimiche dei campioni A, B e D insieme a quelle reperibili in letteratura sempre relative ad analcimi provenienti dalla formazione vulcanica di Crowsnest. Il dosaggio dell'acqua è stato effettuato facendo ovviamente ricorso ai metodi ponderali classici. Il ferro è stato considerato tutto trivalente sulla base dei risultati ottenuti tramite spettrometria Mössbauer come verrà successivamente illustrato.

TABELLA 3

*Frequenze atomiche in cristalli di analcime - formazione vulcanica di Crowsnest - sulla base di 96 ossigeni*

|                        | 4     | 7     | 1a    | I     | 2     | 3     | 5     | A     | B     | D     |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Si                     | 31.99 | 32.16 | 31.97 | 31.90 | 32.24 | 31.76 | 31.66 | 31.96 | 32.04 | 31.92 |
| Ti                     | 0.02  | 0.04  | 0.07  |       |       |       |       |       | 0.04  |       |
| Al                     | 15.89 | 15.75 | 15.55 | 15.12 | 15.65 | 15.83 | 15.21 | 15.96 | 15.62 | 15.84 |
| Fe <sup>+3</sup>       | 0.26  | 0.06  | 0.41  | 0.53  | 0.35  | 0.48  | 1.08  | 0.25  | 0.26  | 0.40  |
| Fe <sup>+2</sup>       | 0.13  | 0.14  | 0.03  | 0.10  |       | 0.08  |       |       |       |       |
| Hg                     |       |       | 0.22  |       |       |       |       |       |       |       |
| Ca                     |       |       | 0.38  | 0.99  | 0.20  | 0.13  | 0.25  | 0.18  | 0.22  | 0.03  |
| Na                     | 15.03 | 15.30 | 14.29 | 14.96 | 14.51 | 15.33 | 15.31 | 15.11 | 15.50 | 15.35 |
| K                      | 0.22  | 0.09  | 0.44  | 0.31  | 0.10  | 0.26  | 0.63  | 0.07  | 0.06  | 0.17  |
| Cs                     | 0.01  | 0.01  |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Si+Al+Fe <sup>+3</sup> | 48.16 | 48.03 | 48.00 | 47.55 | 48.26 | 48.07 | 47.96 | 48.17 | 47.96 | 48.16 |
| Na+K+2Ca               | 15.25 | 15.39 | 15.49 | 17.25 | 15.01 | 15.85 | 16.44 | 15.54 | 16.00 | 15.81 |

Ad un primo esame della tabella 2 si rileva, fra gli analcimi dei campioni A, B, D e quelli riportati a confronto, una sostanziale omogeneità di comportamento chimico che sottolinea, in definitiva, una indipendenza tra composizione, caratteristiche cromatiche e comportamento ottico dei vari campioni. Il chimismo globale è abbastanza prossimo a quello della formula stechiometrica e sotto questo profilo, in genere, i termini analizzati mostrano un contenuto inferiore in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ .

In Tabella 3 sono riportati i valori delle frequenze atomiche sulla base di 96 ossigeni. La somma di Si, Ti, Al ed Fe è sempre prossima a 48, valore di saturazione delle posizioni equivalenti disponibili nella struttura per gli elementi a coordinazione tetraedrica.

Una idea delle relazioni fra chimismo e costanti reticolari degli analcimi può essere suggerita dal diagramma di COOMBS e WHETTEN (1967) — fig. 6 — che riunisce i valori di  $a_0$  e quelli delle frequenze atomiche. Mentre si rileva che la

relazione fra le variabili considerate appare soddisfatta per i dati da noi ottenuti e per quelli relativi alle analisi di analcimi di Crowsnest riportati dagli stessi AA., non lo è invece per i risultati delle analisi riportate da PEARCE (1970). Queste ultime, infatti, pur denunciando un chimismo complessivo del tutto simile a quello delle altre appaiono diversamente localizzate nel diagramma a causa di una apprezzabile differenza nella costante reticolare  $a_0$ . Per una migliore valutazione quantitativa

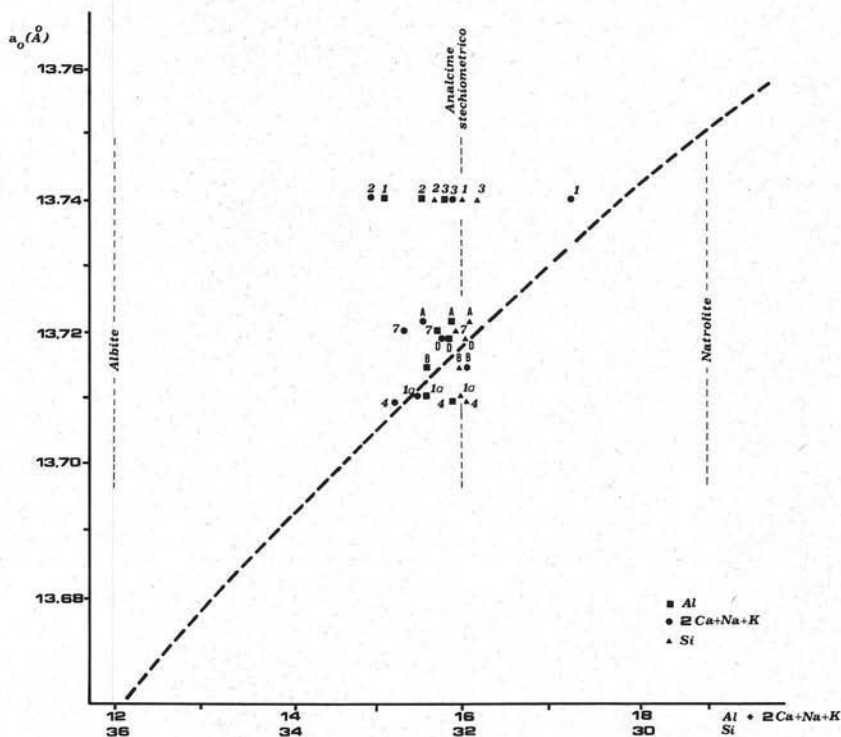


Fig. 6. — Diagramma  $a_0$  (Å) - Si, Al, 2Ca+Na+K (F.A.). I numeri relativi ai punti sopra riportati sono stati ricavati dai dati di tabella 3.

dell'intervallo di variazione del chimismo degli analcimi si può utilizzare il diagramma Si—Al+Fe<sup>+3</sup>—Na+K+2Ca riportato in fig. 7. In questo sono anche trascritti i punti rappresentativi di NaAlSi<sub>1.5</sub>O<sub>8</sub>·0,75H<sub>2</sub>O (natrolite), NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O (analcime), NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·1,5H<sub>2</sub>O (albite idrata) inseriti per segnalare il campo di variazione delle soluzioni solide nell'analcime sintetico (SAHA, 1959). Si può constatare come i punti che si ottengono dai valori delle frequenze atomiche di Tabella 3 cadano nell'intorno della congiungente Na-Anl-Ab, molto prossimi al punto rappresentativo dell'analcime stechiometrico e senza una distribuzione preferenziale verso uno dei due termini estremi.

Il quadro sostanzialmente uniforme che si ricava dalle analisi rappresentative degli individui cristallini globalmente considerati è, tuttavia, la media di chimismi abbastanza variabili da punto a punto, come si può agevolmente rilevare sempre dal diagramma di fig. 7 dove è anche riportato — a titolo orientativo — un intervallo di variazione tipico dei campioni analizzati. Il tipo di disomogeneità chimica che emerge da analisi di dettaglio lungo traverse equatoriali effettuate sui diversi campioni non sembra legato a zonature dal bordo al nucleo o viceversa (fig. 8). Dall'esame dell'andamento delle traverse stesse appare che il tipo di variazione chimica puntuale osservabile nello stesso cristallo non è nemmeno da ricollegare

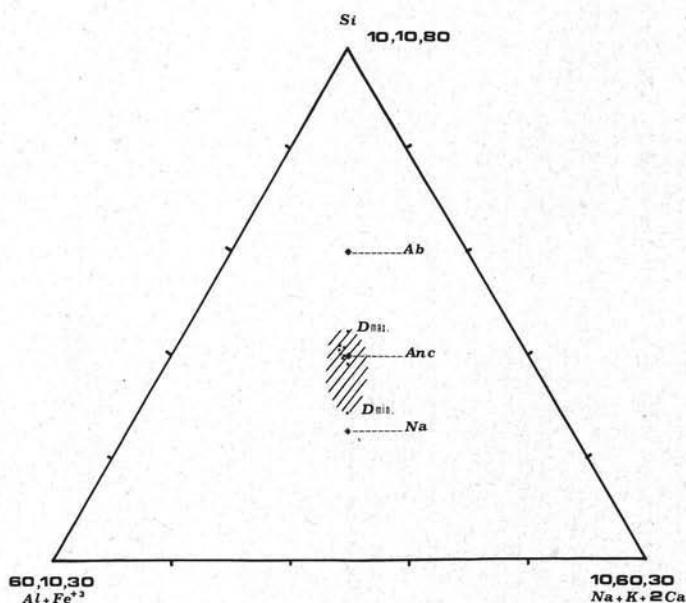


Fig. 7. — Settore del diagramma  $Si - Al + Fe^{+3} - 2Ca + Na + K$  (F.A.). I punti compresi nell'area tratteggiata si riferiscono alle analisi chimiche riportate in tabella 2.

alla presenza determinante di fasi incluse o smescolate (come ad es. accade in C) ma, piuttosto, sembra riportabile a deboli gradienti di concentrazione in diversi settori riferibili, forse, a più nuclei di accrescimento confluiti poi tra di loro (figg. 9 e 10).

### c) Analisi per spettrometria Mössbauer

Al fine di evidenziare lo stato di ossidazione e la coordinazione del ferro presente nell'analime, sono stati sottoposti a spettrometria Mössbauer i campioni A, B, C e D finemente polverizzati (200 mesh). Le misure sono state eseguite con una sorgente di  $Co^{57}$ , in rame, di 10 mC. Per ciascun campione sono stati conteggiati almeno  $10^6$  impulsi. I valori di Isomer-Shift (I.S.) riportati sono riferiti a sodio-nitroprussiato.

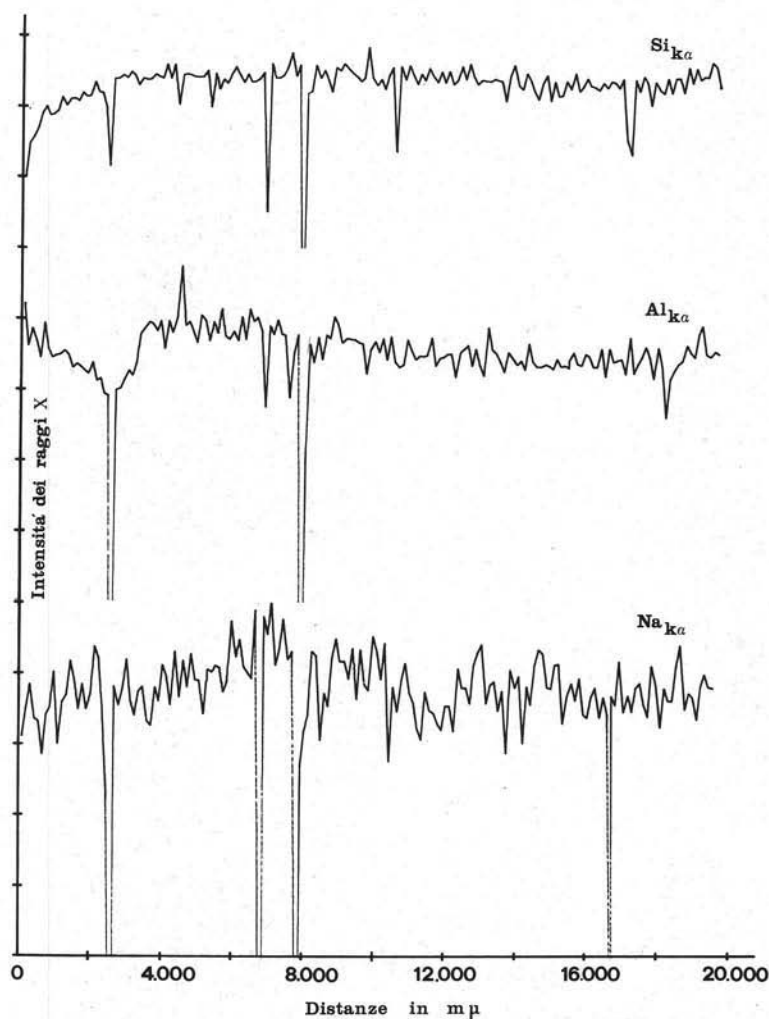


Fig. 8. — Traversa pseudoequatoriale effettuata dal bordo al nucleo di un cristallo prelevato dal campione di analcime B. Il profilo è stato ottenuto raccordando poco meno di 200 punti di analisi. L'andamento delle intensità di Si, Al, Na lungo la traversa, mette in evidenza variazioni che pure rientrando in quelle riconosciute per l'analcime in soluzione solida, sono ben lungi da quelle compatibili in un cristallo chimicamente omogeneo.

Un esame comparativo degli spettri dei quattro campioni riportati in fig. 11 evidenzia la presenza della stessa fase, il cui basso contenuto in ferro è deducibile dai valori dell'assorbimento osservato, in accordo con le percentuali in ferro rilevate dall'analisi chimica. Tali righe, che si collocano intorno allo zero di velocità, sono

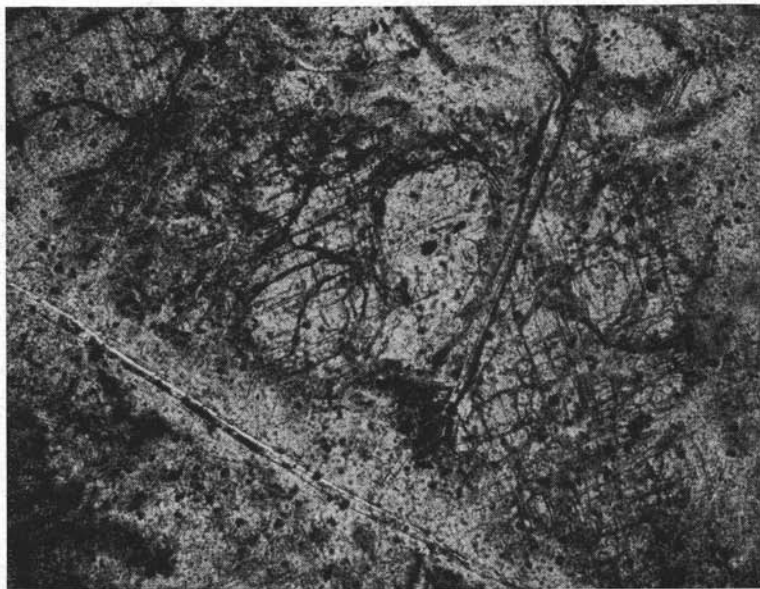


Fig. 9. — Particolare di un cristallo di analcime. Il settore centrale, caratterizzato da una evidente sfaldatura e da un rilievo accentuato ha un chimismo sempre riferibile a quello dell'analcime anche se significativamente diverso da quello delle zone circostanti. L'analisi alla microsonda elettronica ha messo, inoltre, in evidenza deboli gradienti di concentrazione al passaggio dal settore a maggiore rilievo a quelli adiacenti. Solo pol. X160.

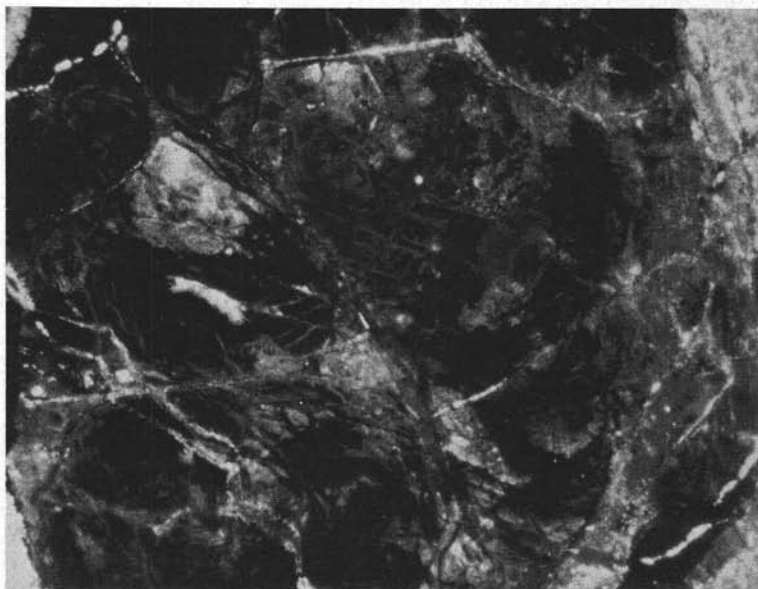


Fig. 10. — Sostituzione di ematite su analcime in zone preferenziali costituite da nuclei coalescenti.

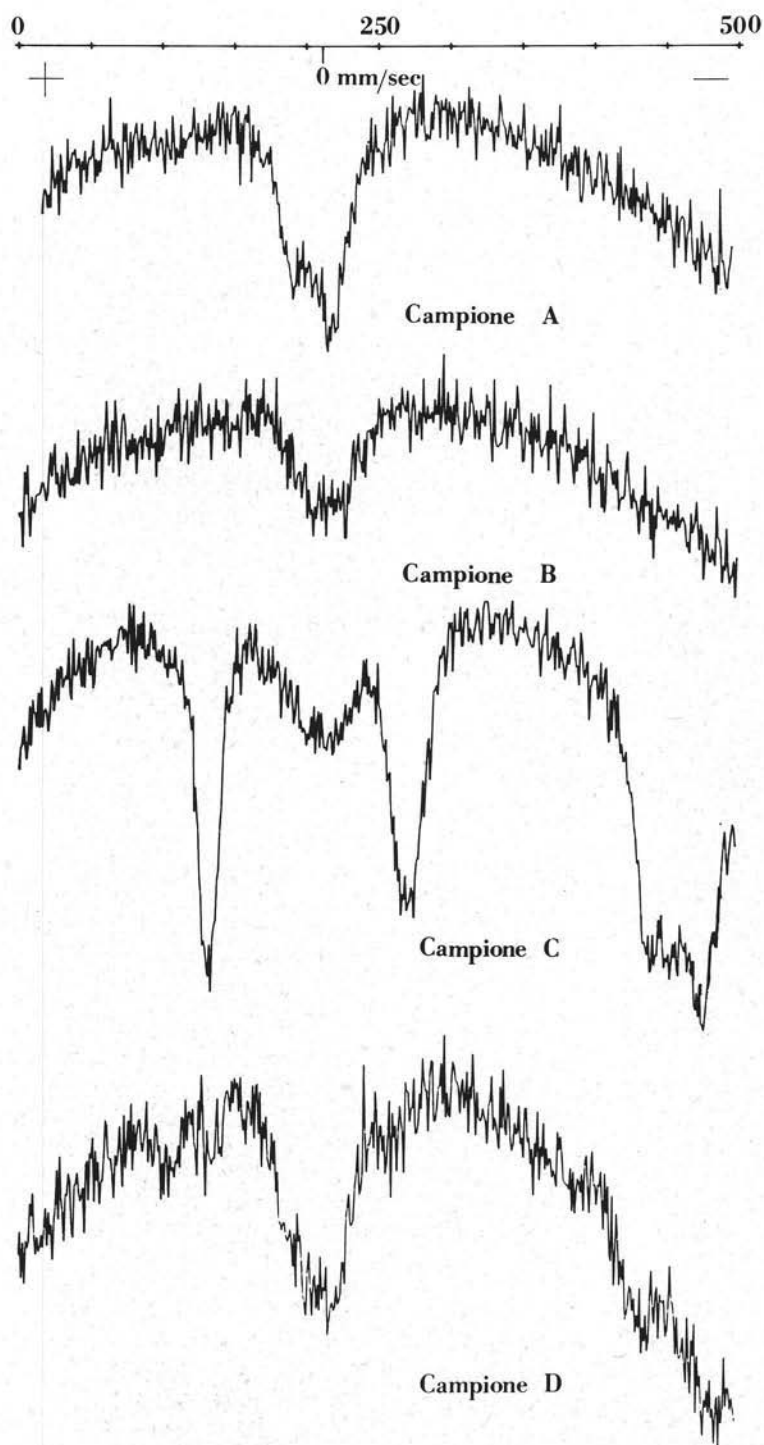


Fig. 11. — Spettri di assorbimento Mössbauer relativi ai campioni di analcime A, B, C, D.

da attribuirsi a ioni  $\text{Fe}^{+3}$  i cui parametri Mössbauer sono: I.S. 0,58 mm/sec. e Q.S. 0,54 mm/sec. Tenuto conto del fatto che l'analisi diffrattometrica, eseguita sugli stessi campioni usati per gli spettri di risonanza gamma, ha rilevato la presenza di una fase monometrica corrispondente all'alcime, gli assorbimenti presenti negli spettri Mössbauer sono quindi da attribuirsi senz'altro a tale fase.

I campioni C e D mostrano, oltre le righe attribuite alla fase sopra citata, altre bande dovute all'effetto di un assorbimento diverso e caratterizzato, per di più, da un maggior contenuto in ferro. Il numero e la posizione di tali bande rivelano lo « splitting » Zeeman caratteristico dell'ematite, la cui presenza potrebbe essere il fattore responsabile del colore, tendente al rosso, di questi campioni. La percentuale maggiore di ematite si ritrova nel campione C. Negli spettri di C e D, riportati in fig. 11, sono presenti solo le bande più interne dello « splitting » Zeeman dell'ematite (velocità +1,5 e -1,1 mm/sec.).

I parametri Mössbauer delle bande di assorbimento prodotte dall'alcime suggeriscono che in esso la coordinazione dello ione  $\text{Fe}^{+3}$  debba ritenersi tetraedrica, in accordo con il basso valore di I.S. dedotto dagli spettri di risonanza gamma e con un contenuto in Al e Si, sostanzialmente deficitario, messo in luce dall'analisi chimica. Lo « splitting » di quadrupolo, invece, mostra un valore apparentemente ambiguo per una coordinazione tetraedrica qualora non si tenga debito conto della deformazione che ciascun tetraedro subisce a causa della sostituzione Si-Fe. Una tale sostituzione infatti, dato il basso contenuto in ferro, agisce soprattutto a livello locale inducendo una deformazione nei singoli tetraedri interessati. Uno sguardo alle distanze e agli angoli di legame dei vari poliedri di coordinazione riconoscibili nell'alcime (FERRARIS ed Al., loc. cit.) ed il ruolo giocato dai dipoli relativi alle molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  — in quantità variabile, forse, anche da punto a punto — forniscono un quadro strutturale d'insieme che non smentisce, in definitiva, la presenza di tetraedri irregolari.

### Discussioni sui risultati e conclusioni

Dal panorama dei dati sopra illustrati appare come gli alcimi delle blairmoriti della formazione vulcanica di Crowsnest siano caratterizzati da un chimismo abbastanza uniforme, cui però non fa riscontro una uguale omogeneità su piccola scala nei singoli cristalli. I risultati diffrattometrici, se da un lato hanno fornito valori del tutto simili delle costanti reticolari  $a_0$ , tuttavia hanno reso possibile la distinzione degli alcimi in due tipi, in accordo anche con le indagini al microscopio. Dalle ricerche eseguite è apparso che il carattere più appariscente, e cioè il colore, non sembra di regola legato a valori particolari di  $a_0$  nè a tenori medi anomali dei suoi componenti chimici fondamentali. Il colore può infatti collegarsi, almeno per quanto riguarda la varietà rossa e quella verde, alla presenza di fasi estranee incluse nel minerale, quali rispettivamente l'ematite

ed il termine cloritico. Per la varietà bruna la tonalità della colorazione potrebbe essere condizionata da altri fattori quali il contenuto puntuale in  $H_2O$ , la presenza di elementi in tracce come lo ione  $Fe^{+3}$ , centri di colore ecc. È ancora una volta da sottolineare il fatto che la varietà bianca e quella verde si riscontrano solo in rocce profondamente alterate dagli agenti esogeni e nelle parti superficiali di quelle meno alterate.

Sul problema della genesi degli analcimi di Crowsnest due sono le opinioni finora espresse dai vari AA.: la prima che considera senz'altro tali analcimi di genesi primaria (KNIGHT, 1904; MACKENZIE, 1914; PEARCE, 1970; PETERS et Al., 1966), la seconda che propone invece un'origine del minerale per pseudomorfosi su leucite (PIRSSON, 1915; JOHANSEN, 1938). Nel considerare inizialmente la prima ipotesi possiamo utilizzare le indicazioni che ci vengono dallo studio dei sistemi Ne-Ab- $H_2O$  ed in genere da quello di tutto il sistema petrogenico residuale. La cristallizzazione diretta di analcime da un fuso è senz'altro possibile al di sopra dei 4,5-5 Kbar su un ristretto campo di temperature (intorno ai 650° C) come dimostrato da PETERS et Al. (1966) con lo studio sul sistema Ne-Ab- $H_2O$ .

L'intorno barico viene però abbassato a circa 2 Kbar se al sistema si aggiunge potassio. In tal caso l'analcime in equilibrio con il fuso arriva a contenere fino al 2 % di  $K_2O$ .

Sostanzialmente d'accordo su tale valore si trova anche FUDALI (1963) che stima a circa 1,7 % il tenore massimo in  $K_2O$  degli analcimi sintetizzati sul giunto An-Lc a 4 Kbar. Ulteriori ricerche di KIM KI-TAE et Al. (1971) sul sistema Ne-Ab- $H_2O$  nell'intervallo di pressioni fra 5-10 Kbar stabiliscono che la composizione dell'analcime in equilibrio con il liquido, relativa al massimo termico per  $P=5$  Kbar,  $T=635^\circ C$  è vicina a quella stechiometrica ( $Ne_{73}Ks_2Qz_{25}$ ). Questa dovrebbe quindi rappresentare la composizione dell'analcime di genesi magmatica.

Il quadro viene però a complicarsi se si considera operante la variazione di chimismo del minerale nella regione subsolidus, cioè in quel campo dei valori termobarici in cui esso viene a trovarsi dal momento della scomparsa dell'ultima traccia di fuso (alla fine del processo di consolidazione magmatica) a quello in cui cessa la sua capacità di mettersi in equilibrio con le altre fasi del sistema. In questa regione il minimo termico nel campo di stabilità dell'analcime è stato localizzato (KIM KI-TAE et Al., loc. cit.) a  $150^\circ C \pm 50^\circ C$  a 2-5 Kbar per una sua composizione quasi stechiometrica. Poichè le velocità di reazione diminuiscono fortemente con l'abbassarsi della temperatura, gli stessi AA. suggeriscono che la variazione del chimismo nella regione subsolidus, si concluda a circa 400° C. In tali circostanze il minerale sarebbe metastabile e la sua composizione, relativamente prossima a quella stechiometrica, viene ad accordarsi con quella dei termini naturali, sia che provengano dalla consolidazione di liquidi pressochè saturi, che da quella di liquidi decisamente sottosaturi. In conclusione, la composizione dell'analcime di genesi ignea corrisponde a quella che si ottiene per condizioni all'equilibrio intorno ai 400° C caratteristiche anche di alcune ambientazioni metamorfiche.

Alle stesse conclusioni si può pervenire anche considerando l'intervallo di variazione che caratterizza il chimismo degli analcimi naturali di sicura origine magmatica. Dell'argomento si è occupato, a più riprese, WILKINSON. Tale A. dopo aver ricostruito in un primo tempo (1965) — relativamente ad alcuni termini della serie di differenziazione magmatica olivin-teralite ad analcime, tinguaita ad analcime — uno spettacolare collegamento tra la variazione di composizione del minerale e quella del fuso da cui cristallizza, successivamente (1968) prendendo in considerazione una casistica più ampia e variata era pervenuto alla conclusione che il chimismo degli analcimi di genesi magmatica è, in realtà, abbastanza uniforme e prossimo a quello stechiometrico.

Altre indagini dello stesso Wilkinson sul significato del rapporto Na/K nel minerale, il cui valore sarebbe stato in linea di principio dipendente da quello del fuso genitore, non hanno portato alla identificazione di una qualche correlazione in tale senso. L'A. conclude, in definitiva, che per motivi legati alla struttura dello analcime il valore del rapporto Na/K non subisce variazione in funzione della posizione del minerale nella sequenza di cristallizzazione, delle ambientazioni chimiche e della temperatura di cristallizzazione.

Informazioni di maggiore valore diagnostico si possono forse ottenere considerando la sostituzione  $\text{Fe}^{+3}$  -  $\text{Al}^{+3}$ . Al riguardo non bisogna dimenticare che, come hanno messo in evidenza le indagini sperimentali, vi sono esempi in cui l' $\text{Fe}^{+3}$  contenuto in soluzione solida nel minerale, è solamente una parte di quello totale essendo la rimanente presente come ematite segregatasi sotto forma di granulazioni e lamelle microscopiche o in plaghe diffuse. Questo fatto chiarisce come, tenendo conto delle vicissitudini dell'analcime, l'attuale tenore in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  è rappresentativo di quello massimo che può essere contenuto in soluzione solida per l'ambientazione di tipo subsolidus. Indagini sperimentali sono tuttavia in corso per stabilire il livello di saturazione della molecola  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  nell'analcime sotto pressioni variabili di  $\text{H}_2\text{O}$  sia in equilibrio con il fuso che nella regione subsolidus. Dati di questo tipo sono già disponibili in relazione alla sostituzione  $\text{Fe}^{+3}$  -  $\text{Al}^{+3}$  nella leucite (FARINATO et Al., 1975, in corso di pubblicazione) ed al coefficiente di ripartizione della molecola ferrica in soluzione solida tra leucite e K-feldspato coesistenti (MACKENZIE et Al., 1974). Tali dati, oltre a chiarire il ruolo veramente limitato che ha la sostituzione di molecola ferrica a quella alluminifera nella leucite mettono anche in luce una netta « preferenza » dello ione  $\text{Fe}^{+3}$  per il K-feldspato. Il coefficiente di ripartizione  $K = (\text{Fe}_2\text{O}_3)/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Or}} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{Lc}}$  calcolato empiricamente dagli AA. sopracitati, per la coppia leucite/K-feldspato sulla base di analisi dei due minerali in rocce vulcaniche non alterate, ha fornito costantemente valori superiori a 2. Tale situazione dovrebbe, quindi, rimanere ancora valida qualora per l'analcime di Crownsnest si ammetta un'origine per esclusiva pseudomorfosi su leucite. Al contrario i valori del coefficiente K da noi ottenuti per la coppia analcime/K-feldspato relativi ai campioni A e D oscillano intorno all'unità, non evidenziando alcuna distribuzione preferenziale dell' $\text{Fe}^{+3}$  fra i due minerali. Considerando inoltre l'ema-

tite smescolata e non compresa nel dosaggio del ferro eseguito alla microsonda elettronica, si otterrebbero valori del coefficiente  $K$  ancora inferiori a quelli riscontrati, non compatibili con quelli relativi ad un tipo di analcime originatosi per esclusiva pseudomorfosi su leucite.

Quanto sopra illustrato conferma che le conclusioni fondate su dati concernenti il solo analcime non sono sufficienti a chiarirne le modalità genetiche poichè le modificazioni subite dal minerale nella regione del subsolidus tendono a mascherarne i caratteri primitivi anche nel caso di una origine ignea. Lo stesso tipo di disomogeneità chimica e strutturale riscontrato nei campioni da noi presi in esame, più che escludere l'origine magmatica del minerale potrebbe, quindi, essere indicativo di aggiustamenti selettivi susseguenti al processo di consolidazione.

Le relazioni tra l'analcime ed i minerali ad esso associati, come già si è accennato, possono fornire invece maggiori precisazioni circa la sua genesi. Tenendo quindi presente il tipo di paragenesi intratellurica, che per le blairmoriti è costituita da granato di tipo melanitico, clinopirosseno ferro-augitico e K-feldspato ( $Or \approx 85\%$ ) affine alla serie sanidino A.T.-albite A.T. e contenente in media circa il 2% di  $KFeSi_3O_8$  in soluzione solida, si possono subito trarne immediate considerazioni sulle condizioni di equilibrio termodinamico tra le varie fasi. Per i valori termobarici di stabilità dell'analcime in equilibrio con il fuso, gli studi sperimentali sul sistema basalto- $H_2O$  (YODER e TILLEY, 1962; WYLLIE, 1974) hanno mostrato che l'orneblenda è la fase femica sempre predominante e non il clinopirosseno come invariabilmente accade per le rocce da noi esaminate. Una tale situazione porterebbe ad escludere una origine magmatica per i fenocristalli di analcime inclusi nelle blairmoriti. A loro volta, le indagini diffrattometriche effettuate sui K-feldspati coesistenti con l'analcime hanno messo in evidenza uno stato strutturale anomalo del feldspato nella stragrande maggioranza dei campioni, il che testimonierebbe l'intervento di consistenti variazioni dei parametri ambientali agenti sul minerale dopo la sua cristallizzazione.

Questo è il quadro che il carattere preliminare dell'indagine ci ha consentito di sviluppare finora; dal complesso delle indicazioni disponibili, tuttavia, tenuto anche conto dell'età della formazione vulcanica, e delle sue vicissitudini geologiche, comincia a delinearsi un'ipotesi genetica dell'analcime (almeno per la sua varietà anisotropa) essenzialmente controllata da eventi di tipo metasomatico che solo una adeguata valutazione degli equilibri termodinamici locali e delle relazioni di fase nel sistema potrà infine precisare.

## BIBLIOGRAFIA

- COOMBS D. S. and WHETTEN J. T. (1967) - *Composition of analcime from sedimentary and burial metamorphic rocks*. Bull. Geol. Soc. Amer., 78, 269-282.
- FERRARIS G., JONES D. W. and YERKESS J. (1972) - *A neutro-diffraction study of the crystal structure of analcime,  $NaAlSi_3O_8 \cdot H_2O$* . Z. Kris., 135, 240-252.

- FOLINSBEE R. E., RITCHIE W. D. and STRANSBERRY G. F. (1957) - *The Crowsnest Volcanics and Cretaceous geochronology*. Acta Soc. Petrol. Geol., 7th Annual Field Conference, 20-26.
- FUDALI R. F. (1963) - *Experimental studies bearing on the origin of pseudoleucite and associated problems of alkalic rock system*. Geol. Soc. Am. Bull., 74, 1101-1126.
- JOHANNSEN A. (1938) - *Petrography of the igneous rocks*. 4. The University of Chicago Press, Chicago.
- KI-TAE KIM and 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*. Canadian J. Earth Sc., 8, n. 3, 311-337.
- KNIGHT C. W. (1904) - *Analcite-trachyte tuffs and breccias from South-West Alberta, Canada*. Can. Rec. Sc., 9, n. 5, 265-278.
- MACKENZIE J. D. (1914) - *The Crowsnest Volcanics*. Geol. Surv. Can. Museum Bull., n. 4, Geological Series, n. 20.
- MACKENZIE J. D. (1915) - *The primary analcite of the Crowsnest Volcanics*. Amer. J. Sc., 39, 571-574.
- MACKENZIE W. S., RICHARDSON D. M. and WOOD B. J. (1974) - *Solid solution of  $\text{SiO}_2$  in leucite*. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 97, 257-260.
- PEARCE T. H. (1970) - *The analcite-bearing volcanic rocks of the Crowsnest Formation, Alberta*. Canadian J. Earth Sc., 7, 46-66.
- PETERS T. J., LUTH W. C. and TUTTLE O. F. (1966) - *The melting of analcite solid solutions in the system  $\text{NaAlSiO}_4$ - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{H}_2\text{O}$* . Am. Mineral., 51, 736-753.
- PIRSSON L. V. (1915) - *Scientific intelligence*. II. *Geology and mineralogy*. 4 the Volcanics Crowsnest, Amer. J. Sc., 39, 222-223.
- SAHA P. (1959) - *Geochemical and X-ray investigation of natural and synthetic analcites*. Am. Miner., 44, 300-313.
- WILKINSON J. F. G. (1965) - *Some feldspars, nepheline and analcimes from the Square Top intrusion, Nundle, N.S.W.* J. Petrology, 6, 420-444.
- WILKINSON J. F. G. (1968) - *Analcimes from some potassic igneous rocks and aspects of analcime-rich igneous assemblages*. Contr. Mineral. and Petrol., 18, 252-269.
- WYLLIE P. E. (1974) - *The dynamic earth*. Wiley & Sons, New York.
- YODER H. S. JR. and TILLEY C. E. (1962) - *Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems*. J. Petrology, 3, 342-532.