

LUCIANO CORTESOGNO *, GABRIELLA LUCCHETTI **, ANNA MARIA PENCO **

ASSOCIAZIONI A ZEOLITI NEL « GRUPPO DI VOLTRI »: CARATTERISTICHE MINERALOGICHE E SIGNIFICATO GENETICO ***

RIASSUNTO. — Vengono studiati i minerali delle associazioni a zeoliti presenti in fratture di una massa di metagabbro inclusa in serpentinoscisti del « Gruppo di Voltri », mediante determinazioni diffrattometriche, ottiche, chimiche e termodifferenziali.

Tali mineralizzazioni sono state depositate nelle fratture ad opera di soluzioni calde circolanti, durante fasi successive che evidenziano una evoluzione retrograda delle temperature, comprese approssimativamente tra i 250° C ed i 100° C.

Le associazioni mineralogiche riscontrate nelle vene sono:

- prehnite, mesolite e natrolite;
- natrolite, thomsonite, apofyllite, tobermorite l.s. e saponite l.s.;
- thomsonite, chabasite, gismondina, phillipsite e saponite l.s..

Tali mineralizzazioni sono spesso accompagnate da carbonati e talvolta opale.

Sono segnalati fenomeni di epitassia di thomsonite su natrolite e di phillipsite su gismondina.

Vengono infine discusse le condizioni genetiche delle associazioni a zeoliti anche in funzione dell'assetto tettonico del « Gruppo di Voltri ».

ABSTRACT. — The minerals of zeolitic associations have been studied by X-ray diffraction, optical, chemical and D.T.A. methods.

These minerals have been formed in a metagabbroic mass of the serpentine schists of the « Gruppo di Voltri ».

The minerals were deposited by warm water solutions circulating in the rock over a period of time with decreasing temperatures in the range 250° C - 100° C.

The minerals that have been found are as follows:

- prehnite, mesolite, natrolite;
- natrolite, thomsonite, apophyllite, tobermorite l.s., saponite l.s.;
- thomsonite, chabasite, gismondine, phillipsite, saponite l.s..

Carbonates and opal have also been found.

Epitaxial growth phenomena have controlled the growth of thomsonite on natrolite and of phillipsite on gismondine.

A discussion of the genesis of the above minerals in connection with the tectonic aspect of the « Gruppo di Voltri » is presented.

Nella zona Nord Occidentale del « Gruppo di Voltri », tra Rossiglione, Sassello e la valle dell'Erro, è possibile riconoscere la sovrapposizione di due diverse

* Istituto di Petrografia dell'Università di Genova.

** Istituto di Mineralogia dell'Università di Genova.

*** Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

unità di rocce ofiolitiche: la nomenclatura delle unità tettoniche è quella adottata da CHIESA et al. (1975).

Quella superiore (Falda dell'Erro) è costituita da rocce ultrabasiche a carattere generalmente lherzolitico, più o meno serpentinizate. Queste ultrabasiti, che presentano paragenesi relitte ad olivina, orto e clinopirosseno, $\pm$ spinelli, $\pm$ plagioclasti ed una paragenesi secondaria a lizardite, crisotilo, $\pm$ brucite, magnetite, $\pm$ cloriti, $\pm$ carbonati e solo raramente antigorite, appaiono sovrascorse su un'unità tettonica costituita da serpentinoscisti antigoritici con inclusi di lenti eclogitiche e di metagabbri ad onfacite e granato (Unità di S. Luca).

Questa seconda unità appoggerebbe su calcescisti ed associate metabasiti (Unità di Ortiglieto) che si suppongono ricoprire rocce del cristallino (CHIESA et al., 1975).

Il piano di scorrimento della falda dell'Erro presenta un andamento suborizzontale, sia pure frequentemente disturbato da faglie e dislocazioni più tardive, ed affiora soprattutto in corrispondenza delle più profonde incisioni vallive.

In prossimità del contatto azioni deformative piuttosto intense si traducono in un clivaggio anche marcato, soprattutto nelle più plastiche rocce serpentinosi, ed in diffusi fenomeni di clastesi con formazione di fasce di cataclasiti e localmente miloniti.

Nelle ultrabasiti tali deformazioni possono essere accompagnate da sviluppo di rara antigorite lungo i piani di clivaggio, mentre nelle fratture, e come impregnazione delle brecce, vengono depositati minerali fibrosi del gruppo del serpentino, deweylite, brucite, calcite, calcedonio e quarzo.

I sistemi di fessurazione delle rocce basiche sono invece interessati dallo sviluppo di associazioni a zeoliti accompagnate da silicati idrati di diversa natura e da carbonati.

Scopo di questo lavoro è lo studio di queste associazioni a zeoliti e la caratterizzazione, in funzione dei parametri chimici e termodinamici, delle condizioni genetiche.

È stata presa in esame una massa di metagabbro inclusa, assieme a lenti minori di eclogiti a struttura blastomilonitica, nei serpentinoscisti ed affiorante, in prossimità della zona di contatto tra le unità sopra citate, lungo il corso del Rio Pian del Foco, affluente del torrente Olbicella tra l'omonimo abitato e Tiglieto.

Le strutture primarie del gabbro sono localmente abbastanza riconoscibili nonostante la sovraimposizione di una foliazione piuttosto marcata; la paragenesi mostra uno spiccato carattere polimetamorfico.

I relitti di una più antica paragenesi, presumibilmente coalpina, sono rappresentati da pirosseno onfacitico verde chiaro, granato a composizione di prevalente almandino, e rutilo. Pirosseno e granato sono parzialmente sostituiti da una paragenesi più tardiva con anfibolo tremolitico-attinolitico, albite, clorite e titanite. Zoisite ed una clinozoisite a basso contenuto in Fe^{III} coesistono e sembrano compatibili con entrambe le associazioni paragenetiche descritte.

Durante i fenomeni di fratturazione questi minerali subiscono ulteriori processi di trasformazione, in gran parte legati a trasporto di materia da parte di fluidi circolanti. In particolare, lungo superfici di frizione, i minerali finemente fratturati subiscono processi di avanzata cloritizzazione, contemporaneamente ad una diffusa blastesi di carbonati e prehnite. I minerali femici, e soprattutto il granato, sono largamente sostituiti da un fillosilicato intensamente colorato in verde bluastro identificato come celadonite. Anche l'albite risulta instabile e si opacizza per trasformazione in aggregati finissimi di zeoliti fibrose (natrolite e mesolite) ed analcime.

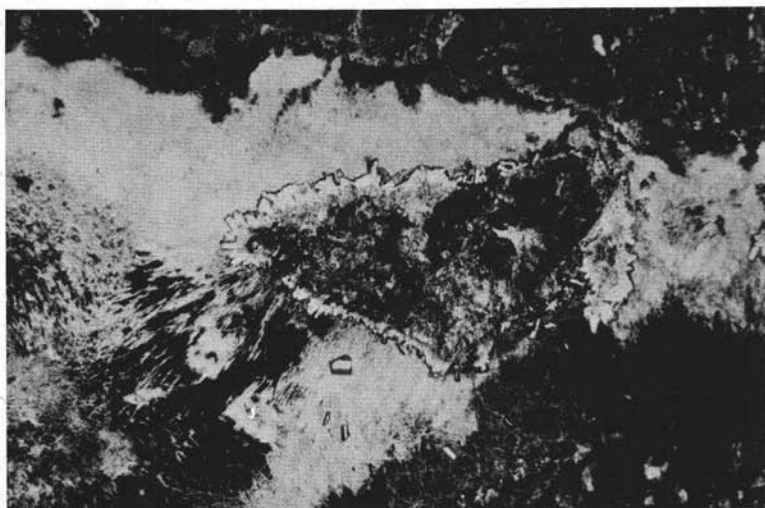


Fig. 1. — Frammento di roccia in gran parte calcitizzato, circondato da prehnite in piccoli individui appiattiti, entro ad una vena di mesolite fibrosa. Solo polarizzatore. Ingrand. lineare 30 X.

Anche fenomeni di dissoluzione selettiva sono assai attivi e producono un notevole grado di alterazione dei minerali che perdono gradualmente le loro caratteristiche fisiche fino a trasformarsi in aggregati polverulenti.

In concomitanza con questi processi alterativi si hanno fenomeni di deposizione in fratture, da parte delle soluzioni circolanti, di nuove associazioni mineralogiche.

I reciproci rapporti di intersezione delle diverse famiglie di fratture da cui è interessata la roccia e la rispettiva distribuzione delle mineralizzazioni permettono di distinguere un processo, prolungatosi lungo un arco di tempo abbastanza definito, di graduali variazioni delle condizioni fisiche e della natura delle soluzioni.

La prima fase di fratturazione (Fig. 1) è caratterizzata dalla presenza di prehnite, sia in aggregati monomineralici a struttura pavimentosa, sia accompagnata da mesolite e talvolta natrolite. In questo caso la prehnite sviluppa individui

euedrali sulle pareti della frattura la cui parte centrale è riempita da prismi allungati di mesolite e natrolite.

Sono abbastanza frequenti dei carbonati, generalmente calcite, in grandi cristalli molto appiattiti ed in aggregati fibrosi concresciuti con la mesolite.

Queste vene a prehnite sono tagliate da un sistema di fratturazioni assai sviluppato e caratterizzato da mineralizzazioni in associazioni diverse e talvolta complesse.

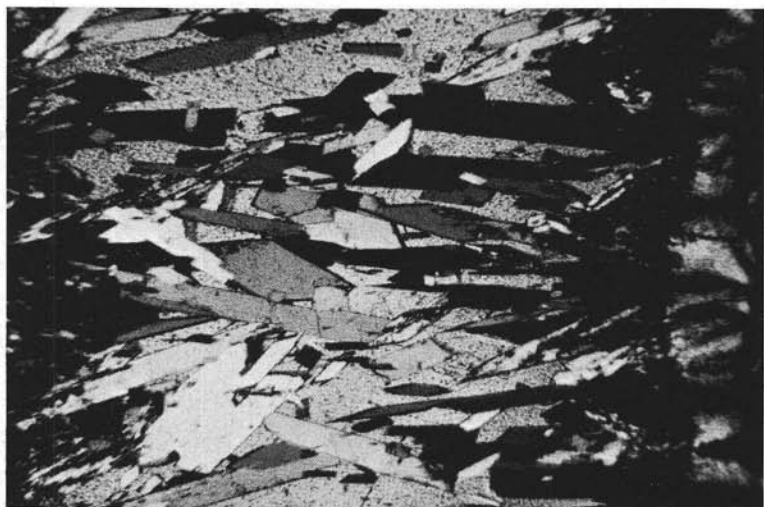


Fig. 2. — Natrolite in aggregati fibroso-raggiati (a destra nella foto) che si sviluppano verso il centro della frattura in grandi prismi con calcite interstiziale. Nicols incrociati. Ingrand. lineare 15 X.

Sono frequenti vene monomineraliche di natrolite, in aggregati fibroso-raggiati od in grandi prismi, talvolta accompagnata da quantità generalmente limitate di calcite (Fig. 2) o minerali affini alle saponiti (Fig. 3).

La mesolite compare in queste fasi molto raramente in accrescimenti sui prismi di natrolite.

In altri casi l'associazione mineralogica appare più complessa: sulle pareti della frattura si ha una prima cristallizzazione con scarsa prehnite lamellare e calcite in romboedri e in aggregati fibrosi. Nella parte centrale della frattura cristallizzano zeoliti, minerali del gruppo delle tobermoriti e delle saponiti, ancora con calcite. Le zeoliti sono rappresentate da natrolite in prismi isolati spesso circondati da thomsonite con caratteristici concrescimenti (Fig. 4).

Accanto a questi minerali può essere relativamente frequente apofillite in individui pressochè isotropi ($n = 1,529-1,535$), generalmente tozzi (Fig. 5).



Fig. 3. — Natrolite in aggregati fibroso-raggiati con minerali affini alle saponiti interstiziali (molto scuri nella foto). Nicols incrociati. Ingrand. lineare 20 X.

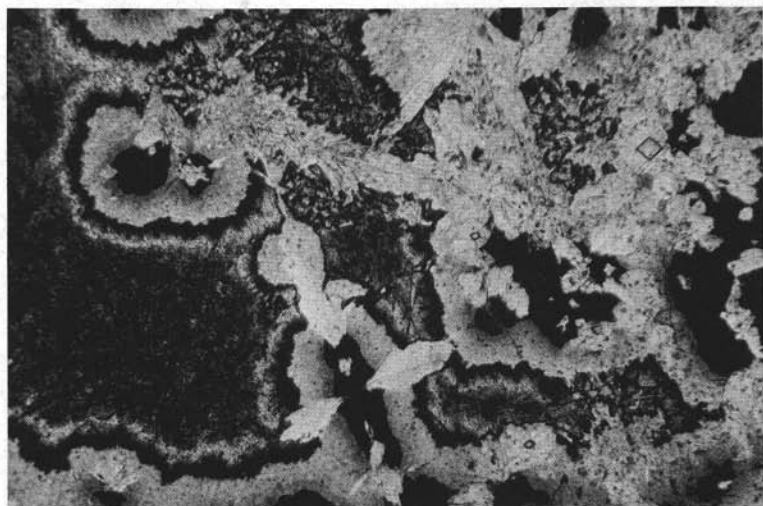


Fig. 4. — Plaghe di carbonati zeppi di microinclusioni fibrose non determinabili (scure nella foto) concresciuti con minerali del gruppo delle tobermoriti. Questi ultimi appaiono zonati con una parte centrale opaca ed una periferica limpida. Nella parte opaca sono sempre presenti cristalli prismatici di natrolite su cui si sviluppa epitatticamente thomsonite in accrescimenti paralleli che alle estremità divergono a formare aggregati fascicolato-raggiati. Alcune sezioni trasversali a questi concrescimenti mostrano il nucleo costituito da un prisma ben sviluppato di natrolite. Solo polarizzatore. Ingrand. lineare 40 X.

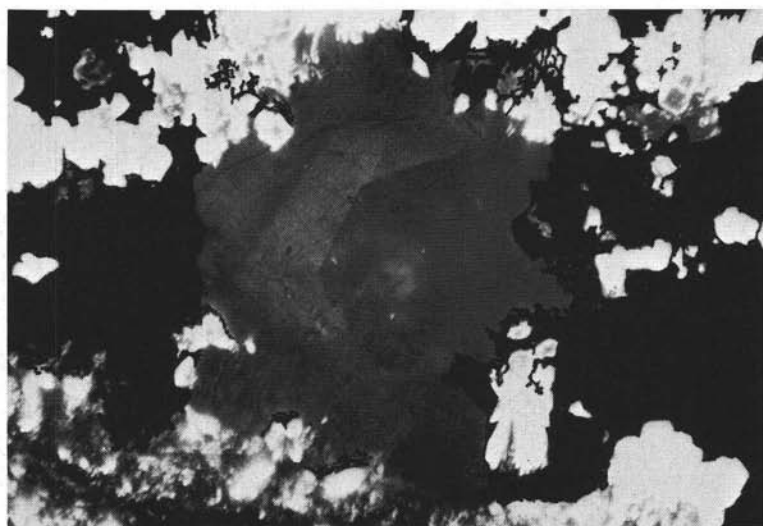


Fig. 5. — Apofillite nettamente zonata, immersa in una matrice isotropa di tacharanite. Sono visibili sezioni basali di natrolite circondata da thomsonite in accrescimenti epitattici. Nicols incrociati. Ingrand. lineare 65 X.



Fig. 6. — Natrolite completamente sostituita da thomsonite e opale. Solo polarizzatore. Ingrand. lineare 40 X.

Talvolta (Fig. 6) aggregati di natrolite sono sostituiti pseudomorficamente da thomsonite accompagnata da opale. Questa sostituzione può essere dovuta ad un aumento della concentrazione del calcio nelle soluzioni, con conseguente sostituzione dei cationi, deposizione della silice in eccesso ed allontanamento del sodio.

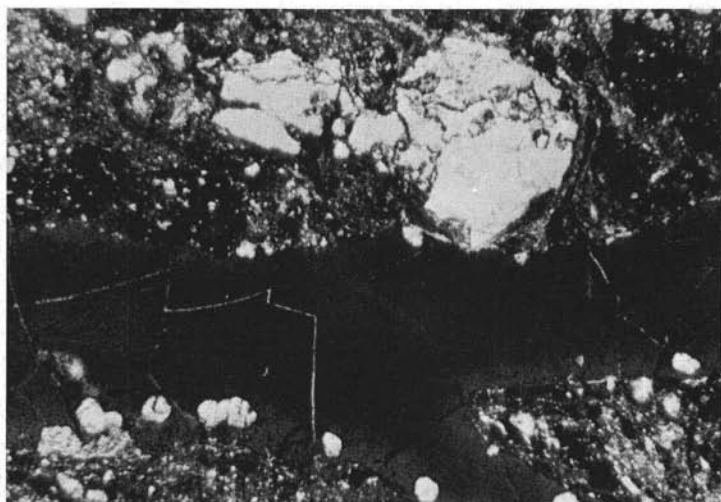


Fig. 7. — Vena a tacharanite che attraversa una precedente vena molto smembrata a natrolite. All'interno della tacharanite sono visibili sferule di natrolite. Microfessure ad andamento segmentato presenti nella tacharanite sono cementate da un carbonato, probabilmente pistomesite. Solo polarizzatore. Ingrand. lineare 35 X.



Fig. 8 - Grande frattura a natrolite attraversata da una vena a thomsonite con gismondina (in alto a sinistra). Nicols incrociati. Ingrand. lineare 25 X.

A questo sistema di fratture appartengono grosse vene mineralizzate a tacharanite accompagnata da altri minerali del gruppo delle tobermoriti e da sferulette di gyrolite, natrolite e thomsonite. La tacharanite presenta frequenti microfratture con un carbonato verde-giallastro (Fig. 7).



Fig. 9. — Thomsonite di diverse generazioni: la prima costituisce sferule ben sviluppate e limpide sulle pareti della frattura; la seconda, che forma aggregati di cristalli aciculari finemente concresciuti con gel di silice, è ricca di impurezze diverse che le conferiscono aspetto semiopaco. Solo polarizzatore. Ingrand. lineare 25 X.

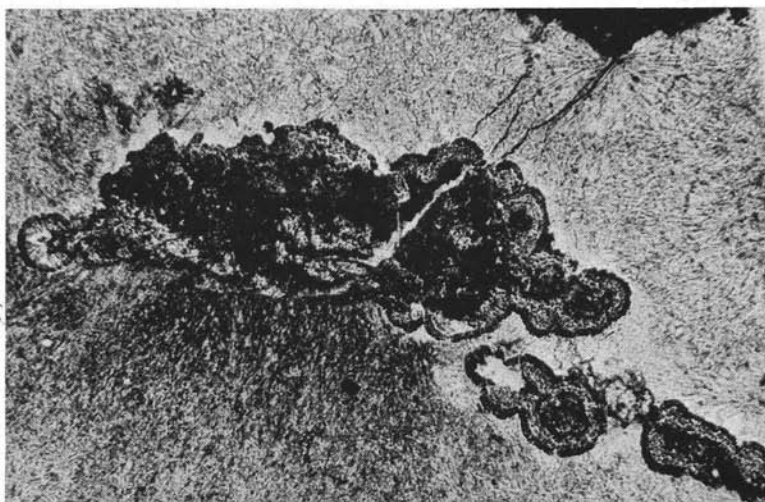


Fig. 10. — Sferule zonate di opale sviluppatosi attorno a granuli di calcite all'interno di una vena a thomsonite. Solo polarizzatore. Ingrand. lineare 30 X.

Un sistema di fratture più tardivo comprende fessurazioni spesso molto estese e talvolta beanti ed è caratterizzato da mineralizzazioni in cui la thomsonite è largamente prevalente (Fig. 8).

In queste fratture si distinguono due generazioni di thomsonite: la prima è cristallizzata in sferule compenstrate costituite da individui appiattiti e poco allungati; la seconda forma sfere assai più grandi e spesso zonate o talvolta aggregati coralloidi (Fig. 9).

Accanto a questa seconda generazione si ha deposizione di gismondina (Fig. 8), talvolta con accrescimenti epitattici di phillipsite.

Abbastanza frequente è anche la presenza di opale in sferule fibroso-raggiate zonate (Fig. 10) od in aggregati fibrosi interstiziali.

Tra queste ultime fasi possono localmente depositarsi abbondante calcite e rara chabasite; mentre la calcite è ubiquitaria, chabasite e gismondina non sono state mai rinvenute associate.

I minerali delle vene

Prehnite

La prehnite si sviluppa in aggregati con carbonati, cloriti e celadoniti, oppure tappezza fratture la cui parte interna è riempita da mesolite e da quantità minori di carbonati e natrolite.

Compare molto raramente anche in alcune vene della seconda fase di fratturazione assieme a numerosi altri minerali.

I lati della cella elementare ($a_0 = 4,622 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,481 \text{ \AA}$, $c_0 = 18,463 \text{ \AA}$) e le proprietà ottiche ($n_\alpha = 1,612 \pm 0,001$, $n_\beta = 1,620 \pm 0,001$, $n_\gamma = 1,634 \pm 0,001$, $n_\gamma - n_\alpha = 0,024$, $2V_\gamma = 65^\circ \pm 1^\circ$) corrispondono a quelli di un termine a basso contenuto in ferro.

Minerali affini alle saponiti

Per quanto non sia stato approfondito uno studio volto alla loro specifica identificazione, sono stati riferiti al gruppo delle saponiti, per una certa affinità chimica e strutturale, dei silicati talvolta associati a natrolite o più raramente a thomsonite, ma che più spesso costituiscono vene monomineraliche.

Talvolta queste vene possono presentare una zonatura per cui la parte periferica ha aspetto traslucido con lucentezza cerosa e dopo una lunga esposizione all'aria mostra una certa tendenza a sfaldarsi in scaglie lamellari (campione S1). La parte interna, invece, si presenta compatta con colorazione lattiginosa e, dopo una breve esposizione all'aria, presenta fenomeni di ritiro con fessurazioni su piani ortogonali (campione S2). In alcune vene il minerale si distingue per la colorazione rosa salmone (campioni S3-S4).

I risultati dell'esame roentgenografico (Tab. 1) hanno mostrato una certa analogia strutturale tra questi diversi termini ⁽¹⁾.

(1) L'esame roentgenografico dei minerali studiati in questo lavoro è stato eseguito sia mediante spettri di polvere che di Gandolfi registrati su pellicola. Il calcolo dei d_{hkl} è stato eseguito determinando il diametro della camera come suggerito da Straumanis (AZAROFF e BUEGER, 1958), ogni volta che erano presenti i retrorifratti.

TABELLA 1

Minerali affini alle saponiti

campione S1		campione S2		campione S3		campione S4	
d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I
4.518	ff	4.518	ff	4.564	d	4.575	dd
4.171	dd	—	—	4.133	d	4.123	d
—	—	—	—	3.785	dd	3.842	dd
—	—	3.215	m	—	—	—	—
3.023	m	3.008	m	3.028	ff	3.013	ff
—	—	—	—	2.840	dd	2.849	dd
2.599	f	—	—	2.589	md	2.585	dd
—	—	2.525	f	2.505	md	2.498	md
2.287	d	2.284	md	2.335	m	2.281	m
2.080	d	2.089	md	2.089	m	2.096	m
1.901	dd	1.925	d	1.908	m	1.924	m
1.862	dd	1.879	dd	1.871	m	1.881	m
1.734	d	1.728	d	1.719	d	—	—
—	—	—	—	—	—	1.635	dd
—	—	—	—	1.603	md	1.608	md
1.523	ff	1.526	ff	1.519	f	1.520	m
—	—	—	—	—	—	1.472	dd
—	—	—	—	—	—	1.451	dd
—	—	—	—	1.437	dd	1.420	dd
1.310	m	1.318	md	1.318	dd	1.295	dd
—	—	—	—	—	—	1.235	dd
—	—	—	—	—	—	1.181	dd
—	—	—	—	—	—	1.155	d
—	—	0.990	dd	—	—	—	—
—	—	0.881	dd	—	—	—	—
—	—	—	—	0.787	m	0.787	d
—	—	—	—	0.784	d	0.784	dd

TABELLA 2

Minerali affini alle saponiti: analisi chimiche

	Campione S1	Campione S2	Campione S3	Campione S4
SiO ₂	44.44	42.20	50.97	47.05
Al ₂ O ₃	4.94	3.42	1.09	0.39
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—
MgO	24.51	28.53	30.13	34.93
CaO	2.58	7.77	1.49	0.64
Na ₂ O	0.71	1.00	0.87	0.37
K ₂ O	—	—	0.25	—
H ₂ O ⁺ }	13.83	11.39	9.76	9.71
H ₂ O ⁻ }	8.78	5.26	4.99	6.71
	<u>99.79</u>	<u>99.57</u>	<u>99.55</u>	<u>99.80</u>

Al microscopio questi minerali si presentano in fibre estremamente fini, ad estinzione subretta ed allungamento positivo, talvolta incolori, talvolta con pleocroismo da incolore a bruno. I valori della rifrazione, assai difficilmente determinabili e molto variabili anche in relazione all'impossibilità di ottenere individui sicuramente orien-

tati, risultano comunque attorno a valori di: $n_p = 1,51$, $n_g = 1,52$, con birifrangenza attorno a 0,015.

Il peso specifico di ciascun campione è risultato: S1 = 2,034, S2 = 2,365, S3 = 2,379, S4 = 2,379.

In tabella 2 vengono riportate le analisi chimiche (2). Mentre il campione S1 mostra una buona corrispondenza dal punto di vista del chimismo con le saponiti, gli altri tre se ne discostano in maniera sensibile, soprattutto per un eccesso del contenuto in magnesio ed un deficit dell'alluminio. Il campione S2 mostra inoltre un elevato tenore in calcio.

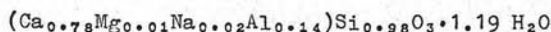
TABELLA 3
Tacharanite

Esame roentgenografico:

d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I
12.904	ff	3.564	d	2.186	dd
8.385	dd	3.414	dd	2.117	dd
7.109	md	3.048	f	2.049	dd
5.644	d	2.894	md	2.006	dd
5.215	md	2.790	md	1.947	dd
4.928	dd	2.429	d	1.823	d
4.757	dd	2.374	dd	1.732	dd

Esame chimico:

% ossidi		calcolo degli ioni in base a 3 0	
SiO ₂	44.40	Si	0.98
Al ₂ O ₃	5.52	Al	0.14
Fe ₂ O ₃	—	Fe ⁺³	—
FeO	—	Fe ⁺²	—
MgO	0.41	Mg	0.01
CaO	32.99	Ca	0.78
Na ₂ O	0.55	Na	0.02
K ₂ O	—	K	—
H ₂ O	16.12	H ₂ O	1.19
	99.99		



* Contrariamente a quanto riportato da Sweet et al. (1961) non è stata osservata la trasformazione della tacharanite in tobermorite e gyrolite.

(2) Le analisi chimiche riportate in questo lavoro sono state eseguite da A. Mazzucotelli - Istituti di Mineralogia e Petrografia - Università di Genova.

Tacharanite

La tacharanite assieme ad altri minerali simili riferibili al gruppo delle tobermoriti, costituisce aggregati compatti, omogenei, di colore bianco latteo, a frattura concoide. Presenta spesso una microfessurazione con patine di un carbonato da giallo citrino fino a bruno verde, probabilmente pistomesite. Localmente vi sono associate sferule di natrolite, thomsonite e forse di gyrolite.

Otticamente risulta isotropa o assai debolmente birifrangente con $n = 1,534 \pm 0,004$; il peso specifico è risultato 2,215. I risultati dell'esame roentgenografico e l'analisi chimica (Tab. 3) risultano in buon accordo con la tacharanite di SWEET et al. (1961), rispetto alla quale quella da noi studiata presenta un tenore inferiore in magnesio.

Mesolite

La mesolite si presenta assieme a prehnite e natrolite soltanto nelle fratture più antiche dove costituisce aggregati irregolari di grandi cristalli prismatici spesso con geminazioni polisintetiche e generalmente con birifrangenza molto bassa fino a quasi isotropi. Il β_c , variabile da 5° a 8°, presenta il valore maggiore negli individui più limpidi e maggiormente birifrangenti.

Natrolite

La natrolite cristallizzata nella prima fase di fratturazione associata a prehnite e scolecite forma grandi prismi lunghi fino a 2-3 centimetri appoggiati alle pareti della frattura secondo lo spigolo [001] del prisma. Tali prismi sono in realtà geminati polisintetici con piano di geminazione (110) (Fig. 11).

Dopo la seconda fase di fratturazione la natrolite raggiunge il massimo sviluppo formando generalmente aggregati fibroso-raggiati, con prismi lunghi fino a 1-2 centimetri associati a calcite e minerali del gruppo delle saponiti. Raramente questi prismi possono passare bruscamente, verso l'estremità esterna dell'aggregato, a mesolite od anche essere circondati da finissime lamelle di scolecite. Ciò può essere imputato ad un aumento della concentrazione del calcio nelle soluzioni verso la fine dell'episodio di cristallizzazione.

Talvolta la natrolite si presenta anche in prismi isolati ben sviluppati immersi in una massa omogenea costituita da minerali del gruppo delle tobermoriti. In questo caso i prismi di natrolite sono costantemente accompagnati da concrescimenti di thomsonite che può svilupparsi sulla natrolite o formando aggregati raggiati impiantati sulle superfici dei prismi (Fig. 12) oppure, più frequentemente, formando degli accrescimenti paralleli di tipo epitattico (Fig. 4) dove la (110) della natrolite è messa a contatto con la (100) della thomsonite. Tale epitassia viene schematizzata in figura 13.



Fig. 11. — Natrolite in associazione con mesolite. Le sezioni basali al centro della foto mostrano la caratteristica geminazione polisintetica di questi cristalli. Nicols incrociati. Ingrand. lineare 40 X.

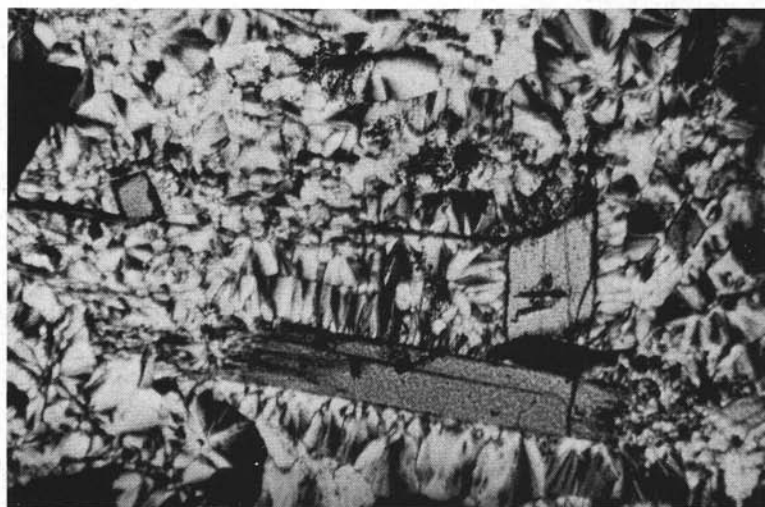


Fig. 12. — Thomsonite sviluppata in aggregati fascicolati su prismi di natrolite. Nicols incrociati. Ingrand. lineare 45 X.

Verso la fine di questa fase di cristallizzazione la natrolite sembra divenire instabile e può essere sostituita in piccola parte da mesolite o assai più frequentemente da thomsonite. In qualche caso si possono avere pseudomorfosi pressochè complete da parte di thomsonite ed opale. In questo caso sembra evidente che

TABELLA 4
Natrolite

d_{hkl}	l	hkl
6.535	ff	220
5.867	f	111
4.646	mf	040
4.575	m	400
4.374	f	131,311
4.142	f	240
4.105	mf	420
3.267	d	440
3.186	mf	151
3.153	mf	511
3.100	m	022,202
2.940	m	260,222
2.862	ff	351
2.844	f	531
2.571	md	460,422
2.445	md	171
2.411	md	711
2.321	d	442,080
2.287	d	800,371
2.259	d	280,062,731
2.194	d	262
2.176	md	660,622
2.056	dd	840,313
1.961	dd	191,333
1.877	dd	513,391
1.824	d	1000,2100
1.796	d	533,711,020
1.755	dd	482
1.738	dd	842,591
1.726	d	951,4100
1.702	d	1040
1.647	dd	004
1.634	dd	1111,373880
1.622	dd	0102,733
1.601	dd	224,862,1002
1.576	dd	1022,791
1.470	dd	444
1.461	d	393,882
1.437	dd	264,1080
1.385	dd	464,953
1.306	dd	793

l'instabilità della natrolite sia da attribuirsi soprattutto ad una variazione delle condizioni chimiche e presumibilmente ad un notevole aumento dell'attività del calcio.

La natrolite studiata (Tabb. 4-5) forma aggregati raggiati in vene pressochè monomineraliche.

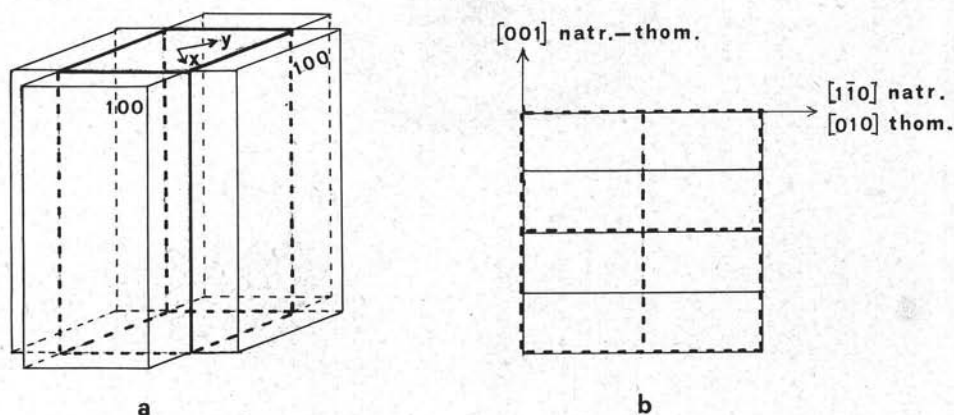
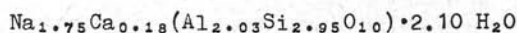


Fig. 13. — a) Epitassia di thomsonite su natrolite: sulle facce del prisma $\{110\}$ della natrolite si accrescono pinacoidi $\{100\}$ di thomsonite. b) Piani reticolari (110) della natrolite (a tratto continuo) e (100) della thomsonite (a tratteggio).

TABELLA 5

Natrolite: dati chimici, roentgenografici e fisici

% ossidi		calcolo degli ioni in base a 80 O	
SiO ₂	46.32	Si	23.60
Al ₂ O ₃	27.00	Al	16.21
Fe ₂ O ₃	-	Fe ⁺³	-
MgO	0.02	Mg	-
CaO	2.69	Ca	1.47
Na ₂ O	14.19	Na	14.02
K ₂ O	-	K	-
H ₂ O+}	9.90	H ₂ O+}	16.82
H ₂ O-}		H ₂ O-}	
100.12			



a_0	$= 18.301 \text{ \AA}$
b_0	$= 18.626 \text{ \AA}$
c_0	$= 6.587 \text{ \AA}$
D	$= 2.214$

n_a	$= 1.478 \pm .001$
n_β	$= 1.480 \pm .002$
n_γ	$= 1.489 \pm .001$
$n_\gamma - n_a$	$= 0.011$
$2V_\gamma$	$= 60^\circ \pm 2^\circ$
γ_c	$= 0^\circ - 3^\circ$

Il contenuto in calcio molto elevato, al limite del campo delle natroliti, è attribuito ad una duplice sostituzione del tipo $\text{CaAl} \rightarrow \text{NaSi}$ e $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}_2$ (FOSTER, 1965a-b).

Thomsonite

La thomsonite inizia a cristallizzare soltanto dopo la seconda fase di fratturazione. In queste mineralizzazioni la thomsonite compare soltanto sotto forma di piccole sferule sparse entro aggregati di minerali del tipo delle tobermoriti oppure forma concrescimenti epitattici su natrolite; in qualche caso si riscontrano anche fenomeni di sostituzione più o meno completa di thomsonite su natrolite.

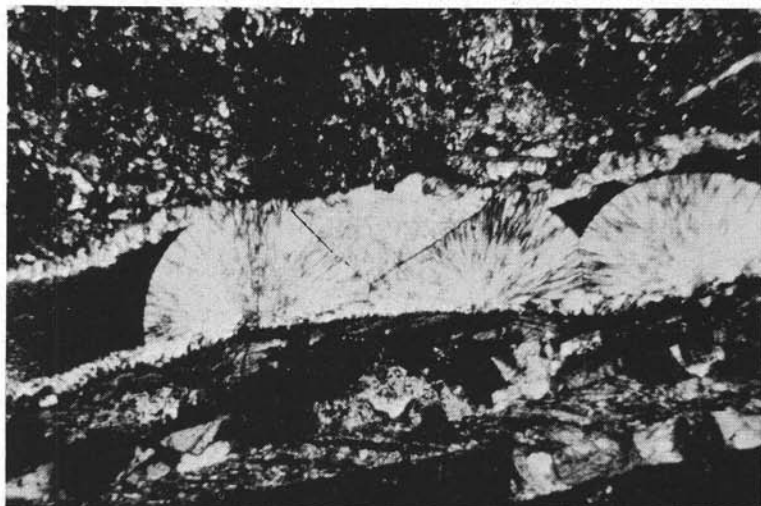


Fig. 14. — Thomsonite in aggregati raggiati ben sviluppati che al contatto presentano caratteristici punti tripli. A sinistra e a destra la vena è riempita da thomsonite in grandi aggregati finemente fibroso-raggiati di oltre 2 centimetri di diametro che appaiono pressochè isotropi, sia per la finezza delle fibre, che per l'abbondanza di sostanze colloidal concresciute. Nicols incrociati. Ingrand. lineare 20 X.

Dopo il terzo episodio di fratturazione la thomsonite diviene la fase minerale preponderante e si sviluppa in aggregati raggiati. In un primo momento questi aggregati danno origine ad incrostazioni piuttosto sottili (2-3 mm) costituite da sferule di pochi individui lamellari e fortemente saldati (campione T1) (Fig. 9).

In un secondo tempo, probabilmente in funzione di fenomeni di sovrassaturazione delle soluzioni, di variazioni della temperatura e della presenza di gel di silice, la thomsonite sviluppa grandi aggregati raggiati (Fig. 14) che possono raggiungere anche 2-3 centimetri di diametro e presentano spesso una struttura a strati concentrici (campione T2) (Fig. 15). Negli aggregati sferulitici di maggiori dimensioni la zonatura concentrica appare più volte ripetuta (campione T3) ed è dovuta a strati di thomsonite in piccoli cristalli appiattiti separati da sottili intercalazioni in cui la thomsonite è fibrosa ed è concresciuta con un materiale isotropo che risulta costituito da un aggregato irresolvibile di opale con minori quantità di calcite. La parte più esterna è costituita invece da thomsonite in individui lamellari ben sviluppati (Fig. 16). Su queste sfere, in qualche caso, poggiano piccoli romboedri di chabasite.

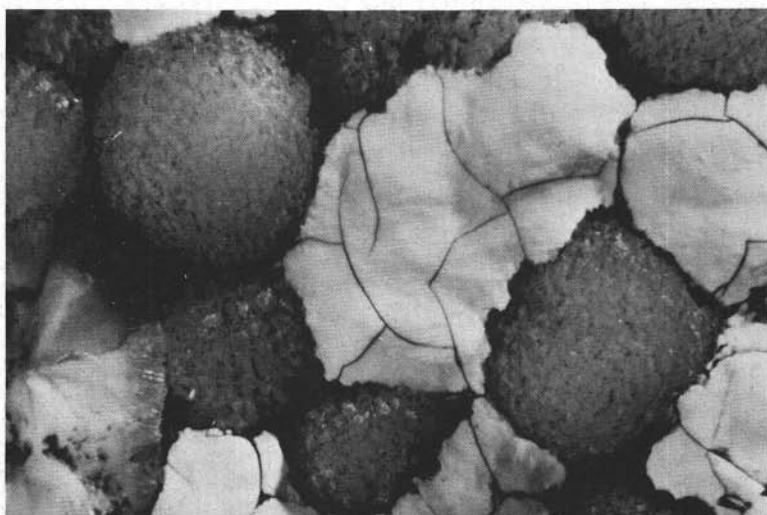


Fig. 15. — Aggregati raggiati di thomsonite zonata: la parte interna lattiginosa è costituita da concrescimenti di thomsonite con sostanze colloidali, mentre la parte esterna limpida è formata da individui ben sviluppati. La thomsonite è completamente immersa in una massa di opale biancastro. Ingrand. lineare 15 X.

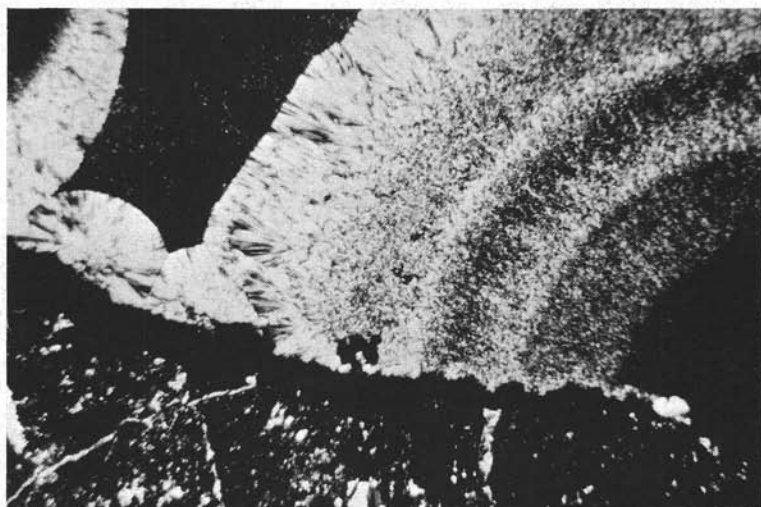


Fig. 16. — Aggregati raggiati zonati di thomsonite poggianti su una base sottile di tacharanite isotropa: il nucleo dell'aggregato (scuro nella foto), direttamente poggiato sulle pareti della frattura, è costituito da thomsonite torbida per finissime inclusioni e da notevole quantità di opale. Questo è ancora abbondante nelle prime zone concentriche assieme a thomsonite finemente fibrosa. L'ultima zonatura, contemporanea agli aggregati raggiati di più piccole dimensioni, è invece costituita da thomsonite lamellare in aggregati fascicolati. Nicols incrociati. Ingrand. lineare 15 X.

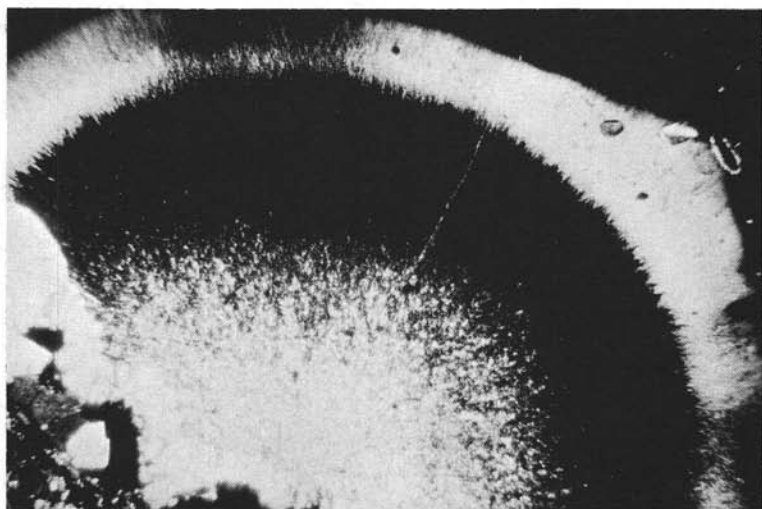


Fig. 17. — Grande aggregato fibroso-raggiato con thomsonite e opale (isotropo) finemente concresciuti. La parte più esterna è costituita invece da thomsonite concresciuta con minerali affini alle saponiti. Sono inoltre visibili piccoli romboedri di calcite. La base dell'aggregato è costituita da thomsonite di prima generazione poggiante a sua volta su calcite. Nicols incrociati. Ingrand. lineare 15 X.

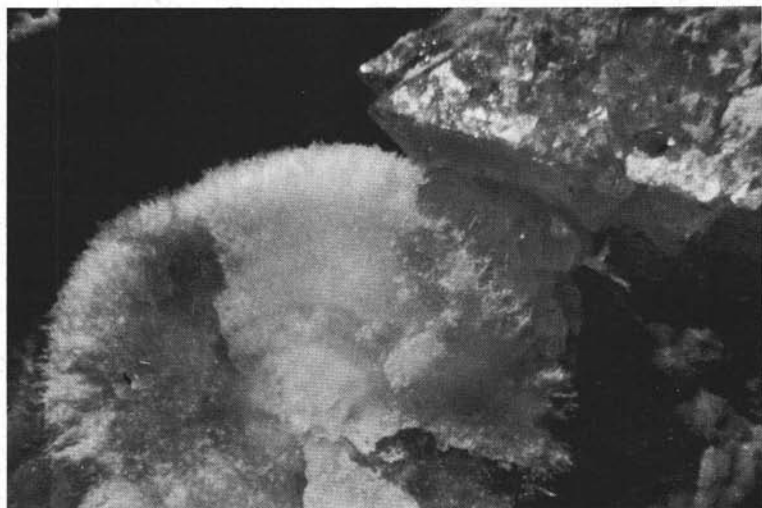


Fig. 18. — Grande aggregato zonato di thomsonite in cui la zonatura più esterna è costituita da un finissimo aggregato coralloide. A destra in alto si distingue un geminato di gismondina. Ingrand. lineare 15 X.

Talvolta, in fratture non completamente occluse, si sviluppano aggregati fibroso-raggiati che possono raggiungere 0,5-2 centimetri di diametro (campione T4). Nella parte centrale essi sono costituiti da un intimo concrescimento di thomsonite in fibre raggiate finissime con un materiale semiopaco di natura colloidale che risulta

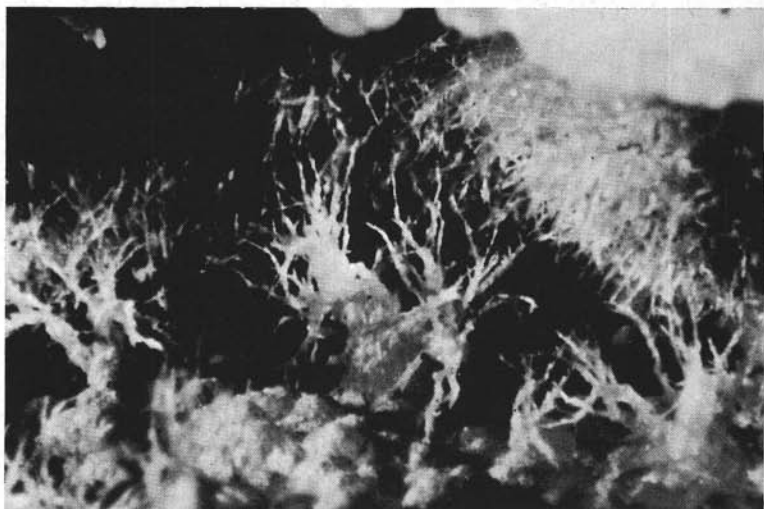


Fig. 19. — Thomsonite in aggregati coralloidi. Ingrand. lineare 20 X.



Fig. 20. — Particolare della parte basale degli aggregati coralloidi: il microscopio elettronico evidenzia una struttura finemente lamellare. Ingrand. lineare 1100 X.

avere un elevatissimo contenuto in alluminio e silicio; si tratta probabilmente di una miscela di opale ed allofane. La parte esterna di queste sferule, dello spessore di circa un millimetro, risulta molto tenera e si distingue nettamente dalla parte

centrale per una colorazione giallognola. Essa è costituita da fibre di thomsonite immerse in un minerale a bassa birifrangenza che chimicamente sembra avere affinità con le saponiti. Su questo orlo sono spesso impiantati romboedri di calcite addossati l'uno all'altro, con l'asse ternario parallelo al raggio della sfera (Fig. 17).

Spesso, inoltre, la thomsonite, in associazione con gismondina e phillipsite, dà luogo ad accrescimenti dendritici che sviluppano forme coralloidi talvolta riunite in aggregati raggiati (Figg. 18-19). Tali strutture, esaminate al microscopio elettronico risultano costituite da individui lamellari nelle parti basali (Fig. 20) e fibrosi nelle parti terminali (Fig. 21).



Fig. 21. — Particolare della parte terminale degli aggregati coralloidi che risulta costituita da individui fibrosi. Ingrand. lineare 1000 X.

Nelle tabelle 6 e 7 vengono riportati i risultati dell'esame roentgenografico ed ottico di tutti i campioni descritti. In tabella 8 è riportata l'analisi chimica del solo campione T1, poichè è l'unico di cui è stato possibile ottenere materiale puro.

Apofillite

Si presenta in cristalli nettamente zonati (Fig. 5), di dimensioni fino a 0,5 millimetri, tozzi oppure poco appiattiti secondo (001).

Le caratteristiche ottiche risultano variabili in conseguenza della zonatura. La birifrangenza è estremamente debole con tinte anomale variabili da brune a blu; il $2V\gamma$ è compreso tra 76° e 90° ; l'indice di rifrazione misurato varia da 1,529 a 1,535. Il peso specifico è risultato 2,83.

TABELLA 6
Thomsonite

	campione T1		campione T2		campione T3		campione T4	
hkl	d _{hkl}	l	d _{hkl}	l	d _{hkl}	l	d _{hkl}	l
110	9.214	md	9.261	dd	9.261	dd	9.289	d
002	—	—	6.559	m	6.607	mf	6.583	f
200,020	6.535	f	—	—	—	—	—	—
102,012	5.887	m	5.894	d	5.960	m	5.914	m
112	5.373	dd	—	—	—	—	5.388	d
022,202,220	4.623	ff	4.634	f	4.646	f	4.634	f
122,212	4.375	m	4.383	md	4.396	m	4.385	m
130,310	4.133	f	4.139	m	4.152	m	4.142	m
222	3.794	dd	—	—	—	—	3.801	dd
132,312	3.507	f	3.506	m	3.513	mf	3.513	f
040,400	3.279	d	3.278	d	3.278	d	3.288	d
232	—	—	—	—	—	—	3.209	d
322	3.176	mf	3.181	md	3.186	md	3.186	md
330,411	3.090	dd	3.090	dd	—	—	—	—
133	—	—	3.038	dd	—	—	—	—
240,420	2.941	mf	2.945	m	2.950	m	2.954	m
042,402	—	—	2.926	d	—	—	—	—
142,412	2.858	ff	2.858	f	2.867	f	2.867	f
332	2.793	d	2.797	d	2.792	d	2.797	d
242,422	2.675	f	2.679	mf	2.679	m	2.687	mf
134,314	2.575	d	2.579	d	2.581	d	2.585	md
520,250	2.430	d	2.430	d	2.439	d	2.434	d
440	2.313	dd	—	—	—	—	—	—
225	2.279	dd	2.284	dd	—	—	2.289	dd
305,035	2.252	d	2.254	d	2.254	d	2.254	md
600,060	2.176	mf	2.181	mf	2.183	md	2.181	md
253,325	2.125	d	2.125	dd	2.127	dd	2.127	dd
260,620,514	2.063	d	2.069	d	—	—	2.065	dd
425,254	1.957	d	1.955	dd	1.953	dd	—	—
444	—	—	—	—	—	—	1.888	dd
702,072	1.812	md	1.816	d	1.817	dd	1.812	d
355	1.717	d	1.719	md	—	—	1.717	d
108,018	1.625	dd	—	—	—	—	—	—
554,714,714	1.616	dd	1.616	d	1.616	dd	1.616	dd
820,280	1.573	dd	1.574	dd	—	—	1.573	dd
735,375	1.463	md	1.462	d	1.464	d	1.464	d

TABELLA 7

Thomsonite: dati roentgenografici e fisici

	Campione T1	Campione T2	Campione T3	Campione T4
a ₀ = 13.097 Å	13.101 Å	13.122 Å	13.105 Å	
b ₀ = 13.098 Å	13.101 Å	13.119 Å	13.107 Å	
c ₀ = 13.205 Å	13.163 Å	13.144 Å	13.181 Å	
D = 2.288	2.319	2.304	2.298	
n _α = 1.518 ± .001	1.523 ± .001	1.520 ± .001	1.525 ± .001	
n _β = 1.522 ± .002	1.526 ± .002	1.524 ± .002	1.529 ± .002	
n _γ = 1.531 ± .001	1.534 ± .001	1.533 ± .001	1.539 ± .001	
n _γ - n _α = 0.013	0.011	0.013	0.014	
2V _γ = 62° ± 2°	63° ± 1°	60° ± 2°	n.d.	

TABELLA 8

Thomsonite (campione T1): dati chimici

% ossidi		calcolo degli ioni in base a 80 O	
SiO ₂	37.68	Si	20.34
Al ₂ O ₃	31.55	Al	20.07
Fe ₂ O ₃	—	Fe ⁺³	—
MgO	0.05	Mg	0.04
CaO	13.02	Ca	7.53
Na ₂ O	3.15	Na	3.29
H ₂ O+ }	14.41	H ₂ O+ }	25.94
H ₂ O- }		H ₂ O- }	
99.86			

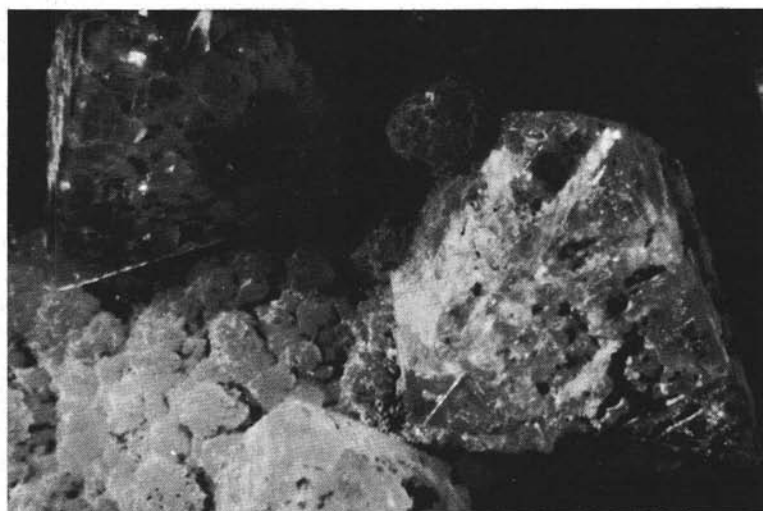
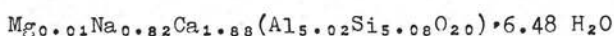


Fig. 22. — Geminati di gismondina su thomsonite di prima generazione. A destra è ben visibile un angolo rientrante del geminato. Ingrand. lineare 15 X.

Data la sua zonatura sono stati eseguiti diffrattogrammi Gandolfi di vari frammenti del minerale, di cui però non è stato possibile localizzare la relativa posizione nel cristallo. I risultati di tale esame sono riportati in tabella 9.

Gismondina

La gismondina si presenta soltanto in cavità beanti come ultimo prodotto di cristallizzazione. Incolore e trasparente, si sviluppa solitamente in geminati ad abito pseudottaedrico di dimensioni variabili da 0,3 a 1 centimetro (Fig. 22). Le forme

TABELLA 9
Apofillite

hkl	d _{hkl}	l	d _{hkl}	l	d _{hkl}	l
002,101	8.117	md	7.935	f	7.694	m
110	—	—	6.259	dd	—	—
103	—	—	4.484	m	4.495	m
200	4.461	dd	—	—	—	—
004,202,211	3.667	d	3.917	m	3.842	md
212	3.534	dd	3.562	mf	3.527	m
114	3.363	dd	3.345	d	3.332	dd
213,220	3.153	dd	3.198	dd	3.159	dd
105	3.018	ff	2.969	ff	3.013	ff
301,310	2.935	dd	2.840	d	2.889	d
312	—	—	2.679	d	—	—
006	—	—	—	—	2.637	dd
313,320	2.488	f	2.491	ff	2.491	ff
323,206	2.276	m	2.335	d	2.273	d
216,107	—	—	—	—	2.191	dd
410,305	—	—	2.176	dd	—	—
324,315	2.089	m	2.101	f	2.092	f
413,420	1.995	md	2.004	mf	1.991	mf
136	—	—	1.933	dd	—	—
414	1.910	m	1.908	d	1.905	d
423	1.870	m	1.881	d	1.871	d
218,317,510	1.762	d	1.778	md	1.773	d
228,520	—	—	1.665	d	—	—
521,336	1.657	dd	—	—	1.647	dd
318,514	1.618	dd	—	—	—	—
219	1.604	dd	1.595	md	1.591	md
328	1.551	dd	1.557	dd	1.551	dd
427,319,060	—	—	1.501	d	—	—
525,602	1.471	dd	1.477	d	1.481	md
612	1.435	dd	—	—	1.446	dd
526,620	1.415	dd	1.423	dd	1.424	dd
517,540	—	—	1.398	dd	1.397	dd
543,623,419	—	—	1.366	dd	—	—
257,360,165	—	—	1.347	dd	1.340	dd
632	1.334	dd	1.331	dd	—	—
616	1.288	dd	1.288	dd	1.290	dd
701,710,550	—	—	—	—	1.278	dd
626	—	—	1.249	d	1.251	d
547	—	—	1.191	dd	1.178	dd
645	1.151	dd	1.154	d	1.150	md
646	—	—	1.125	md	1.120	dd
—	—	—	0.924	d	—	—
—	—	—	0.895	dd	—	—
—	—	—	0.856	md	0.854	dd
—	—	—	0.845	md	0.843	dd
—	—	—	0.827	dd	0.830	dd
—	—	—	0.814	d	0.815	dd
—	—	—	0.802	d	0.803	m
—	—	—	0.799	dd	0.794	dd
—	0.786	md	0.787	md	0.788	dd
—	0.785	dd	0.784	d	—	—
—	—	—	0.778	d	—	—

presenti nei cristalli singoli sono: il prisma {011} ed i pinacoidi {101} e {10 $\bar{1}$ }. La geminazione secondo i piani (110) e (1 $\bar{1}$ 0) dà origine a geminati ad abito pseudo-ottaedrico costituiti da quattro cristalli in cui le (011) hanno massimo sviluppo

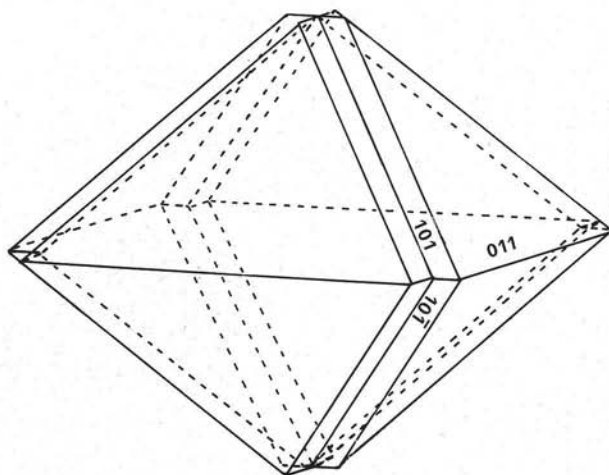


Fig. 23. — Geminato di gismondina costituito da quattro individui in ciascuno dei quali sono presenti il prisma $\{011\}$ avente massimo sviluppo e i pinacoidi $\{101\}$ e $\{1\bar{0}1\}$.

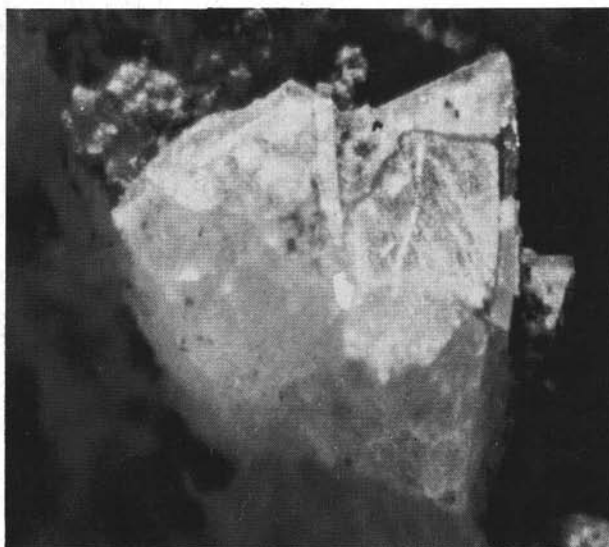


Fig. 24. — Accrescimenti epitattici di phillipsite su gismondina. A destra è stato asportato un frammento di phillipsite per porre in evidenza la presenza di gismondina. Ingrand. lineare 40 X.

mentre i pinacoidi sono estremamente ridotti e non sempre presenti (Fig. 23). In sezione sottile le forme che costituiscono tale geminato risultano a loro volta costituite da individui molto appiattiti geminati polisinteticamente.

Dalla decifrazione di spettrogrammi Gandolfi (Tab. 10) sono stati calcolati i lati della cella elementare che, assieme alle altre proprietà della gismondina, sono riportate in tabella 11.

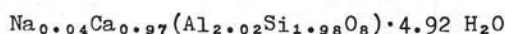
TABELLA 10
Gismondina

d_{hkl}	l	hkl
7.284	mf	110
5.965	dd	$\bar{1}11$
5.753	d	111
4.997	dd	200
4.914	m	002
4.646	d	021
4.439	d	012
4.256	f	$\bar{1}21$
4.181	m	$\bar{2}11$
4.049	d	211
3.597	d	022
3.420	d	122,202
3.351	md	130,300
3.325	d	031
3.175	f	310
3.121	mf	013
2.988	d	$\bar{2}22$
2.865	d	032
2.738	mf	$\bar{3}21,312$
2.706	m	302,213
2.687	m	$\bar{2}1\bar{3}$
2.642	mf	040
2.625	dd	312
2.549	dd	140,041
2.508	d	232,400
2.455	dd	004
2.398	d	033,223
2.344	dd	240,411,042,313
2.329	d	$\bar{3}13$
2.259	d	$\bar{1}42$
2.243	d	313
2.194	md	402,233,124
2.148	dd	214
2.096	d	323,242
2.040	dd	151
2.029	d	$\bar{1}43$
1.965	dd	$\bar{3}33$
1.906	d	511,115,413
1.848	d	512,234
1.819	md	440,440,324
1.799	d	125,512,441
1.778	md	215,343
1.752	d	153
1.669	d	352
1.615	dd	611
1.600	dd	504
1.497	dd	036,444
1.434	dd	453,064,551
1.412	d	604,711,236
1.392	d	046,435,017

TABELLA 11

Gismondina: dati chimici, roentgenografici e fisici

% ossidi		calcolo degli ioni in base a 64 O	
SiO ₂	32.40	Si	15.88
Al ₂ O ₃	27.95	Al	16.14
Fe ₂ O ₃	—	Fe ⁺³	—
MgO	0.10	Mg	0.07
CaO	14.81	Ca	7.78
Na ₂ O	0.37	Na	0.35
K ₂ O	—	K	—
H ₂ O+}	24.09	H ₂ O+}	39.37
H ₂ O-}		H ₂ O-}	
	99.72		



a ₀	=	10.027 Å
b ₀	=	10.594 Å
c ₀	=	9.843 Å
β	=	92°33'
D	=	2.224

n _α	=	1.532 ± .001
n _β	=	1.540 ± .001
n _γ	=	1.548 ± .001
n _γ - n _α	=	0.016
2V _α	=	82° - 90°

Il bassissimo tenore in sodio e l'assenza di potassio sono in accordo con gli elevati valori della rifrangenza e della birifrangenza (WALKER, 1962). Di notevole interesse è la completa assenza di potassio al contrario della maggior parte delle gismondine riportate in bibliografia. Riteniamo che ciò sia da porre in relazione con un tenore molto basso di potassio nelle soluzioni in accordo con la composizione chimica dei metagabbri in cui si trovano queste mineralizzazioni.

Phillipsite

Sulle facce (011) della gismondina è stato a volte possibile osservare un accrescimento epitattico di individui trasparenti molto appiattiti di phillipsite ($n_{\alpha} = 1,504 \pm 0,002$, $n_{\beta} = 1,505 \pm 0,002$, $n_{\gamma} = 1,508 \pm 0,002$, $n_{\gamma} - n_{\alpha} = 0,004$).

In base a considerazioni ottiche e strutturali si ritiene che tale accrescimento (Fig. 24) metta a contatto le (011) della gismondina con le (001) della phillipsite.

Chabasite

La chabasite si presenta in rari cristalli romboedrici di ridotte dimensioni (inferiori al millimetro), raramente geminati, poggianti sugli aggregati sferulitici zonati di thomsonite (Fig. 25).

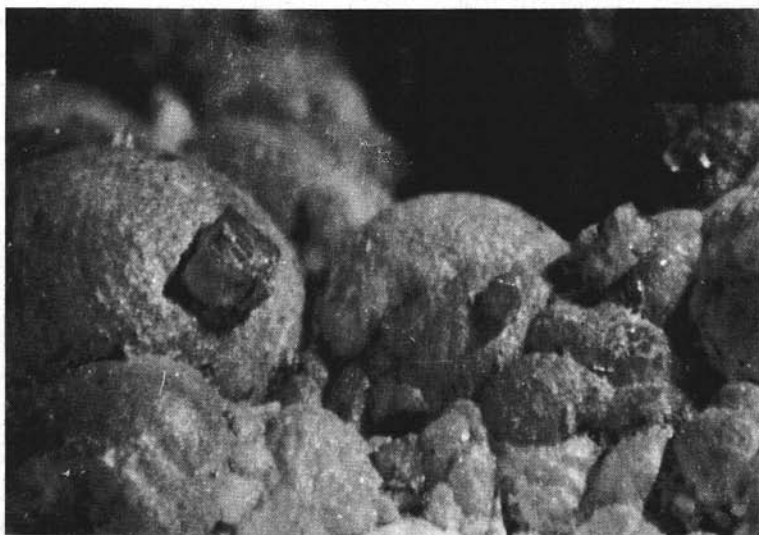


Fig. 25. — Chabasite su thomsonite di seconda generazione. Ingrand. lineare 40 X.

Dalla decifrazione di spettrogrammi Gandolfi (Tab. 12) sono state calcolate le costanti reticolari:

$$a_0 = 13,762 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 14,931 \text{ \AA}$$

Gli indici di rifrazione sono risultati:

$$n_w = 1,478 \pm 0,002$$

$$n_e = 1,483 \pm 0,002$$

$$n_e - n_w = 0,005$$

Il peso specifico è 2,05.

Da tali dati la chabasite in esame risulta un termine ricco in sodio (PASSAGLIA, 1970).

Sostanze colloidali

Tra gli ultimi prodotti di deposizione della seconda e della terza fase di fratturazione compare opale, talvolta finemente fibroso; esso si presenta in masse biancastre a volte compatte od anche con aspetto terroso, più raramente limpide a frattura concoide.

La rifrangenza è molto bassa, approssimativamente attorno a valori di $n = 1,458 - 1,460$; il peso specifico è circa 1,90.

L'opale si presenta generalmente frammisto a calcite talvolta in aggregati irrisolvibili; inoltre saggi chimici hanno messo in evidenza, in questi materiali colloidali, percentuali molto variabili di allumina; probabilmente sotto forma di allofane.

TABELLA 12
Chabasite

d_{hkl}	l	hkl
6.862	dd	11 $\bar{2}$ 0
5.556	d	02 $\bar{2}$ 1
4.955	d	0003
4.301	f	21 $\bar{3}$ 1
4.067	dd	11 $\bar{2}$ 3
3.858	dd	12 $\bar{3}$ 2
3.597	dd	10 $\bar{1}$ 4
3.420	md	22 $\bar{4}$ 0
3.215	d	13 $\bar{4}$ 1
3.053	ff	31 $\bar{4}$ 2
2.898	ff	10 $\bar{1}$ 5, 21 $\bar{3}$ 4
2.734	dd	20 $\bar{2}$ 5
2.596	m	41 $\bar{5}$ 0
2.478	m	12 $\bar{3}$ 5
2.290	m	33 $\bar{6}$ 0, 50 $\bar{5}$ 2
2.092	m	33 $\bar{6}$ 3
2.010	dd	05 $\bar{5}$ 4
1.916	m	52 $\bar{7}$ 0
1.868	m	51 $\bar{6}$ 4
1.805	md	16 $\bar{7}$ 1, 31 $\bar{4}$ 7
1.726	md	44 $\bar{8}$ 0
1.679	dd	0009
1.643	md	62 $\bar{8}$ 1
1.601	dd	53 $\bar{8}$ 3, 52 $\bar{7}$ 5
1.555	d	60 $\bar{6}$ 6, 61 $\bar{7}$ 5
1.518	md	14 $\bar{5}$ 8, 25 $\bar{7}$ 6, 54 $\bar{9}$ 1
1.485	dd	80 $\bar{8}$ 1, 80 $\bar{8}$ 0
1.446	dd	72 $\bar{9}$ 1, 62 $\bar{8}$ 5, 43 $\bar{7}$ 7
1.430	dd	08 $\bar{8}$ 3, 72 $\bar{9}$ 2
1.398	dd	17 $\bar{8}$ 5, 18 $\bar{9}$ 0, 72 $\bar{9}$ 3, 36 $\bar{9}$ 4
1.369	dd	81 $\bar{9}$ 2, 64 $\bar{1}$ 0, 55 $\bar{1}$ 01
1.330	md	07 $\bar{7}$ 7, 80 $\bar{8}$ 5, 71 $\bar{8}$ 6, 53 $\bar{8}$ 7
1.271	dd	80 $\bar{8}$ 6
1.237	dd	74 $\bar{1}$ 0, 26 $\bar{8}$ 8
1.196	dd	83 $\bar{1}$ 2, 82 $\bar{1}$ 0, 5, 64 $\bar{1}$ 06
1.157	d	08 $\bar{8}$ 8

Esame termodifferenziale

È stata eseguita l'analisi termodifferenziale di alcuni dei minerali studiati (Fig. 26).

Minerali affini alle saponiti

Le curve D.T.A. dei campioni S2, S3, S4 sono perfettamente coincidenti e presentano due netti picchi endotermici di deidrossilazione a 160° e 860° C (curva A). Tali curve sono in ottimo accordo con quelle riportate in bibliografia per le saponiti (KOSTOV, 1968; MACKENZIE, 1957).

Il campione S1, invece, oltre a due picchi endotermici a 180° e 860° C, ne presenta un altro endotermico a 840° C ed uno esotermico a 850° C (curva B).

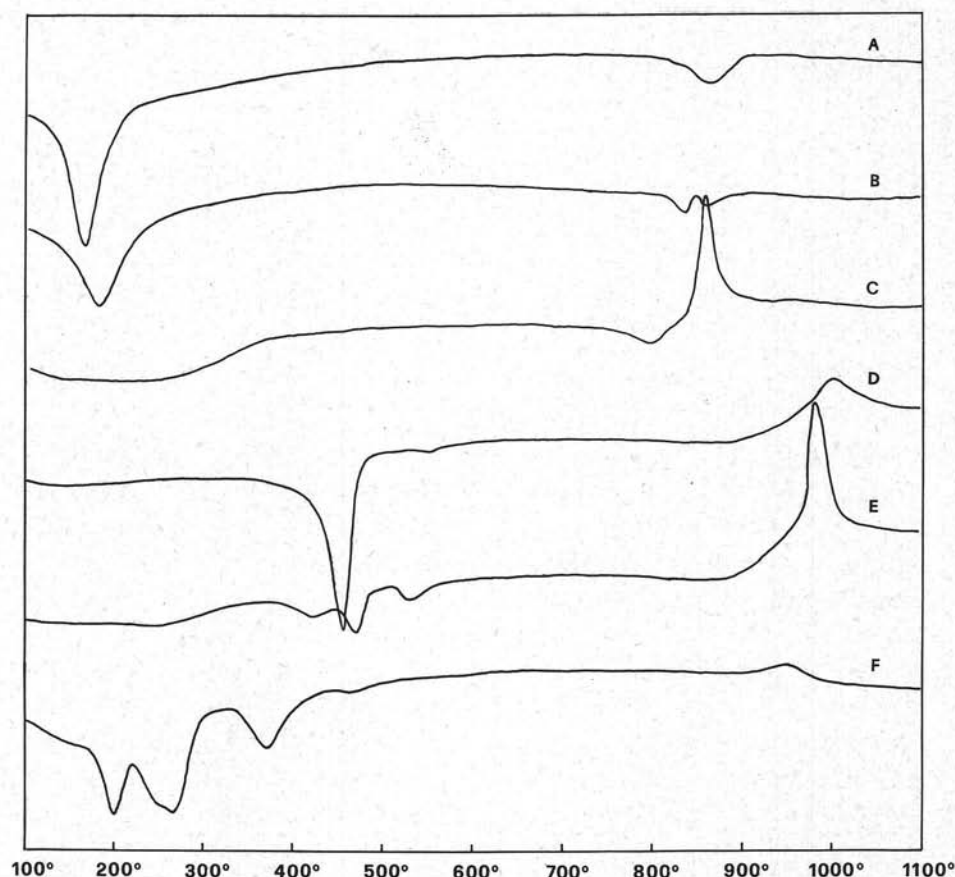


Fig. 26. — Curve D.T.A. - A: minerali affini alle saponiti (campioni S2, S3, S4); B: minerali affini alle saponiti (campione S1); C: tacharanite; D: natrolite; E: thomsonite; F: gismondina.

Tutti e quattro i campioni dopo riscaldamento a 1100° C sono risultati trasformati in enstatite.

Tacharanite

La tacharanite da noi studiata presenta un'ampia curva endotermica nell'intervallo 110°-370° C, un picco endotermico a 800° C ed uno esotermico a 860° C (curva C).

La curva di disidratazione riportata da SWEET et al. (1961) per una tacharanite di Portre, Isle of Skye, evidenzia inoltre un secondo intervallo di disidratazione tra 400° e 600° C.

Il prodotto di ricristallizzazione è risultato wollastonite.

Natrolite

La curva D.T.A. (curva D) presenta un netto e sottile picco endotermico a 450° C dovuto alla perdita delle due molecole d'acqua, ed un picco esotermico a

1000° C. Appena accennato risulta un secondo picco endotermico a 550° C che secondo Peng (1955) corrisponde a trasformazione in metanatroilite.

Il prodotto di ricristallizzazione è risultato nefelina.

Thomsonite

La curva D.T.A. presenta tre picchi endotermici a 420° - 470° - 520° C ed un pronunciato picco esotermico a 980° C (curva E). Dei tre picchi endotermici cui si attribuisce la perdita d'acqua, i primi due risultano non perfettamente coincidenti con quelli riportati da KOIZUMI (1953) e ABBONA (1970) che li indicano rispettivamente a 358° - 428° - 523° C e 350° - 400° - 520° C.

I prodotti di trasformazione sono stati identificati come nefelina più un plagioclasio di tipo labradoritico in accordo con PECST-DONATH (1968).

Gismondina

La curva D.T.A. della gismondina studiata presenta un primo picco endotermico a 200° C, un secondo sdoppiato a 240° e 260° C, un terzo a 370° C ed infine uno appena accennato a 460° C. È presente inoltre un debole picco esotermico a 940° C (curva F).

A tali picchi endotermici si ritiene di poter attribuire la perdita d'acqua del minerale, in accordo con la struttura riportata da FISCHER (1963). Secondo l'autore, infatti, una delle quattro molecole d'acqua presenti nella cella elementare della gismondina si trova ad una minor distanza dal calcio (2,35 Å) rispetto alle altre tre (2,40 Å); inoltre ne è ipotizzata una quinta a distanza ancora maggiore (2,60 Å). Alla perdita di quest'ultima, la cui presenza sembrerebbe confermata dall'analisi chimica della gismondina da noi studiata, potrebbe essere attribuito il picco a 200° C, mentre quelli successivi potrebbero essere dovuti alla perdita delle restanti molecole d'acqua.

Dopo riscaldamento a 1100° C si è ottenuto un plagioclasio calcico la cui componente anortitica è stata determinata (GOODYEAR e DUFFIN, 1953) intorno al 70-90 %.

Considerazioni generali

L'attuale potenza della falda dell'Erro raggiunge, nella zona in esame, un valore massimo di 400-500 metri.

Anche ammettendo uno smantellamento oligocenico sui materiali di tale falda, e di eventuali elementi strutturali più elevati, dell'ordine di 300-400 metri, a nostro avviso non discordante coll'entità dell'erosione, i processi di zeolitizzazione descritti si svilupparono a profondità non superiori a un chilometro circa.

Ciò permette una prima valutazione del regime barico; infatti, valutando mediamente circa 2,8 il peso specifico delle serpentiniti e lherzoliti costituenti la falda dell'Erro, si può considerare una pressione nella roccia solida compresa tra 140 e 280 bars; la presenza di fratture relativamente abbondanti, attraverso le masse di copertura, può far supporre abbassamenti locali della pressione dei fluidi fino a valori pari a quelli della pressione idrostatica.

Per condizioni di $P_s \gg P_f$ è possibile che nelle vene vengano depositi minerali più anidri di quelli formati all'interno della roccia compatta. Ciò non è stato tuttavia da noi riscontrato; infatti, contemporaneamente allo sviluppo nella roccia compatta di prehnite, analcime, zeoliti fibrose, clorite e celadonite, le stesse fasi mineralogiche, tranne l'analcime, vengono depositate nelle fratture.

La successione temporale delle associazioni mineralogiche, determinata attraverso le relazioni di reciproca intersezione delle fratture (Fig. 27), mostra una evoluzione retrograda della temperatura delle soluzioni.

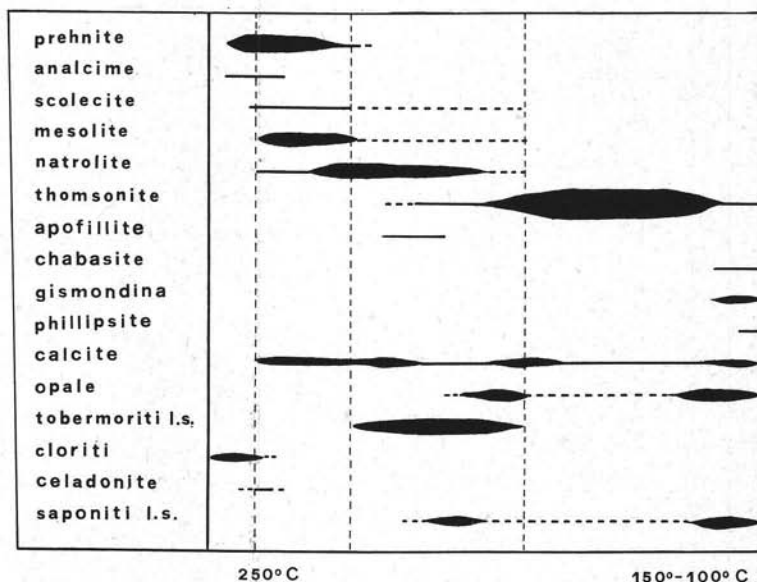


Fig. 27. — Rapporti tra episodi di fratturazione e deposizione delle mineralizzazioni. La distanza tra le linee tratteggiate verticali, che graficamente rappresentano gli episodi di fratturazione, è approssimativamente proporzionale al volume complessivo delle rispettive famiglie di fratture; le tracce orizzontali indicano le fasi di sviluppo dei singoli minerali e lo spessore verticale della traccia è proporzionale alla percentuale relativa dei minerali all'interno delle vene.

Benchè le associazioni mineralogiche presenti nelle fratture non possano essere considerate come espressione di un raggiunto equilibrio paragenetico e nonostante le limitazioni dovute a fattori quali concentrazione e natura delle soluzioni, la comparsa e la coesistenza di alcune fasi minerali risulta sufficientemente indicativa del regime termico esistente all'atto della deposizione come dimostrato dall'esplorazione profonda delle aree termicamente attive.

Durante le prime fasi di trasformazione la coesistenza di prehnite con scolecite e natrolite è compatibile con un intervallo di temperatura compreso tra i 300° C ed i 150° C (STRENS, 1968; MIYASHIRO e SHIDO, 1970; LIOU, 1971 *a* e *b*).

Per la comparsa di cloriti SIGVALDASON (1962) riporta valori minimi di 210° ± 20° C, ma a SALTON SEA (California) e WAIRAKEI (Nuova Zelanda) compaiono rispet-

tivamente Mg-cloriti a temperature minime di 130°-165° (MUFFLER e WHITE, 1969) e Fe-cloriti già a temperatura di circa 100° C (STEINER, 1967).

Sembra comunque verosimile una valutazione delle temperature in questa prima fase attorno a 200°-250° C.

Le successive associazioni risultano stabili a temperature decrescenti fino a valori attorno ai 100° C e comunque inferiori ai 150° C compatibili con la deposizione di gismondina, phillipsite e chabasite.

Particolarmente significativa risulta la distribuzione dell'analcime, che compare infatti nelle prime fasi a più alta temperatura assieme a prehnite, natrolite e cloriti, come prodotto di una diffusa trasformazione dell'albite.

La stabilità dell'analcime rispetto all'albite a temperature intorno ai 200°-250° C secondo la reazione: $\text{albite} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{analcime} + \text{SiO}_2$ è controllata ancor più che dal carattere debolmente sottosaturo della roccia, dalla massiccia desilicizzazione della stessa in atto ad opera delle soluzioni fluide.

L'analcime non compare invece tra i minerali delle vene dove, a queste temperature, la sua stabilità risulta fortemente limitata dalla elevata attività della silice espressa dalla deposizione di opale.

Tuttavia a più basse temperature, in vene molto tardive riscontrate in località del « Gruppo di Voltri » diverse da quella descritta, ma interessate da processi di zeolitizzazione del tutto analoghi, l'analcime compare abbondante e spesso associato ad opale.

Ammettendo, sulla base delle precedenti considerazioni, temperature massime dell'ordine dei 200°-250° C ad una profondità massima di un chilometro circa, i gradienti termici che ne risultano possono essere compatibili soltanto con aree di elevato flusso termico.

Le mineralizzazioni depositate nelle fratture dimostrano un trasporto di materia ad opera di soluzioni calde circolanti.

Fenomeni di questo tipo non sono limitati all'area studiata, ma, sulla base di numerose osservazioni sul terreno, appaiono largamente diffusi nel « Gruppo di Voltri » e generalmente connessi alle stesse posizioni strutturali.

La presenza di queste soluzioni calde ad un livello più superficiale di quanto comporterebbero i gradienti termici del metamorfismo alpino e la loro tendenza a risalire alla superficie, implica l'attività di un paleosistema geotermico con trasporto di calore e materia da parte di soluzioni circolanti; esso si è sviluppato nei momenti successivi alla messa in posto della falda dell'Erro.

Poichè la messa in posto di tale falda è da considerarsi posteriore allo sviluppo del metamorfismo in scisti verdi delle unità sottostanti, l'attività geotermica può essere considerata cronologicamente tardiva rispetto agli ultimi sviluppi del metamorfismo alpino nel « Gruppo di Voltri ».

Il limite cronologico superiore può essere situato nell'oligocene medio e superiore sulla base di osservazioni condotte su mineralizzazioni analoghe per composizione e giacitura nel settore occidentale del « Gruppo di Voltri ».

In questa zona infatti il contatto suborizzontale del sovrascorrimento della falda dell'Erro è tagliato e disarticolato da faglie subverticali ad andamento NE-SW e N-S che interessano altresì le sovrastanti breccie di Costa Cravara (oligocene inferiore), mentre non sembrano interessare i sedimenti dell'oligocene medio e superiore.

Queste faglie tagliano e disarticolano le mineralizzazioni a zeoliti, ma sono esse stesse in parte interessate da deposizione di analcime, thomsonite, opale, quarzo e calcedonio. L'attività di queste soluzioni giunge talvolta ad impregnare le breccie di Costa Cravara.

Sembra ovvio che le temperature relativamente poco elevate che sono all'origine dei fenomeni descritti non possano aver indotto in metamorfiti già riequilibrate in condizioni di scisti verdi processi di disidratazione tali da fornire un apprezzabile apporto di acqua.

Si ritiene quindi che, analogamente a quanto riscontrato per la maggior parte dei sistemi geotermici descritti (CRAIG, 1963), l'acqua delle soluzioni circolanti sia esclusivamente di origine meteorica, penetrata in profondità lungo discontinuità tettoniche sia preesistenti che sviluppatesi durante la messa in posto della falda dell'Erro.

La sorgente di calore capace di innalzare la temperatura di queste acque fino ad innescare i movimenti di risalita può essere ricercata nella permanenza, nei terreni interessati dai processi metamorfici alpini, di centri di termicità residua.

L'osservazione di campagna mostra che la permeabilità e quindi il grado di fratturazione della roccia, è tra i principali fattori che controllano l'alterazione, ad opera delle soluzioni calde circolanti, dei minerali della roccia stessa.

Inoltre la natura femica od ultrafemica della roccia sembra giuocare non solo un ruolo di primaria importanza per quel che riguarda i processi di alterazione dei minerali preesistenti, ma anche avere una funzione notevolmente selettiva sulla natura delle mineralizzazioni depositate ad opera delle soluzioni stesse.

Le breccie di frizione presenti al contatto tra le due unità sono costituite pressochè esclusivamente da rocce ultrafemiche e possiedono una buona permeabilità pellicolare negli interstizi tra gli elementi brecciati. Tuttavia l'azione di dissoluzione è notevole soltanto sulla magnetite presente sulle superfici degli elementi; i minerali del serpentino mostrano per contro una scarsa reattività all'azione delle soluzioni e subiscono solo limitate sostituzioni da parte di carbonati o trasformazioni in minerali del gruppo delle saponiti.

In queste breccie si ha deposizione da parte delle soluzioni di carbonati con zeoliti subordinate, mentre possono comparire rari solfuri.

Nei serpentinoscisti, a causa del carattere relativamente plastico della roccia e della capacità dei minerali del serpentino di cicatrizzare le fessurazioni minori, la permeabilità risulta limitata ad alcune famiglie di fratture lungo le quali si riscontrano fenomeni in parte analoghi a quelli descritti per le breccie di frizione, ma con assoluta prevalenza dei processi di deposizione dei carbonati, benchè vi possa comparire rara thomsonite.

Non molto diverse sono le condizioni riscontrate nelle sovrastanti serpentiniti lherzolitiche dove la permeabilità è ancor più drasticamente limitata ai piani di frattura; sono pressochè nulli i fenomeni che indichino una qualche aggressività delle soluzioni nei confronti della roccia, mentre si hanno abbondanti deposizioni di calcedonio, quarzo, carbonati e solfuri in funzione anche di una sensibile diminuzione delle temperature.

A differenza delle rocce ultrafemiche i metagabbri mostrano un grado di fratturazione spesso molto elevato (localmente il volume delle fratture mineralizzate o parzialmente beanti può raggiungere il 50 % della roccia totale), inoltre i processi di dissoluzione selettiva sui minerali della roccia sono frequentemente così energici da conferirle una notevole porosità portando ad un ulteriore incremento della permeabilità.

La figura 27 riporta la successione delle diverse associazioni mineralogiche. Il passaggio graduale verso associazioni formatesi a temperature decrescenti è evidente. È inoltre possibile riconoscere variazioni nel chimismo globale del materiale depositato, in funzione delle variazioni chimico-fisiche nelle soluzioni circolanti.

Nelle fratture del primo episodio i materiali depositi contengono notevoli quantità di calcio e percentuali anche abbastanza elevate di sodio, che va aumentando verso la fine di questa prima fase.

Il secondo episodio mostra ancora un elevato tenore in calcio che, concentrandosi soprattutto in minerali del gruppo delle tobermoriti, fa supporre un certo deficit di alluminio rispetto al silicio.

All'inizio dell'episodio è anche notevole la deposizione di sodio sotto forma di natrolite, ma successivamente la sostituzione di questa da parte di thomsonite, scolecite e mesolite sembra da attribuirsi ad un sensibile aumento dell'attività ionica del calcio rispetto al sodio.

In questa fase compare anche una prima deposizione di magnesio in minerali affini alle saponiti.

L'abbondanza dei carbonati mette anche in evidenza la presenza di CO_2 nelle soluzioni che si accompagna spesso a deposizione di silice colloidale.

Nella terza fase il rapporto sodio/calcio è ulteriormente ridotto, mentre in conseguenza di una maggior concentrazione di CO_2 diviene più frequente l'associazione carbonati-silice colloidale.

Anche in queste deposizioni tardive si hanno concentrazioni di fillosilicati ricchi in magnesio.

Lo studio petrografico dei metagabbri interessati da incipiente alterazione da parte delle soluzioni circolanti mostra che, sia pure in grado diverso, pressochè tutti i minerali della roccia sono interessati da processi di alterazione e dissoluzione. Soltanto rutilo e titanite sembrano relativamente esenti da alterazione; di conseguenza il titanio, contrariamente a quanto verificatosi nelle precedenti fasi del metamorfismo in scisti verdi, non sembra aver subito alcuna mobilitazione.

Un esame del chimismo complessivo delle mineralizzazioni depositate in vene mostra una sensibile analogia col chimismo di questi metagabbri, per quanto vi siano anche variazioni significative.

Il ferro, che pure è stato ceduto in quantità sensibili durante l'alterazione prevalentemente di magnetite, attinolute e granato, compare soltanto in quantità esigue in cloriti e celadoniti durante le primissime fasi del fenomeno; ciò porta a considerare che gran parte del ferro sia stata allontanata in soluzione e possa essere all'origine delle mineralizzazioni a solfuri che compaiono in vene assieme a quarzo e calcite in brecce tettoniche dell'unità dell'Erro, talvolta accompagnate anche da solfuri di rame (bornite, calcocite, covellina) e malachite.

I dati sperimentali (ALTHAUS e JOHANNES, 1969) mostrano che la capacità di mantenere il ferro in soluzione aumenta con la temperatura e la concentrazione salina.

La deposizione di solfuri nelle unità sovrastanti sarebbe quindi legata soprattutto alla brusca diminuzione delle temperature.

Il rapporto sodio/calcio riscontrato nelle mineralizzazioni appare assai variato a favore del calcio rispetto alla composizione del gabbro stesso; ciò è probabilmente dovuto alla possibilità di mantenere in soluzione forti quantità di sodio che verrebbe così ad essere sottratto al sistema in proporzioni assai maggiori rispetto al calcio.

Il magnesio viene fissato in quantità esigue durante le primissime fasi a cloriti che non sembrano subire ulteriori trasformazioni; compare successivamente in quantità limitate ma notevolmente concentrato in vene spesso monomineraliche sotto forma di minerali affini alle saponiti. La relativamente modesta mobilitazione può risultare in accordo con le basse concentrazioni di tale elemento nelle soluzioni acquose calde dei sistemi naturali (ELLIS, 1969) e con i dati sperimentali (ALTHAUS e JOHANNES, 1969).

La scarsità di potassio nelle mineralizzazioni ed il comportamento geochimico di tale elemento nelle soluzioni calde dove il rapporto potassio/sodio in soluzione risulta proporzionale alle temperature (ELLIS, 1969; ALTHAUS e JOHANNES, 1969) porta ad escludere che la zona di provenienza delle soluzioni abbia potuto interessare in maniera apprezzabile le rocce del cristallino che si presume sottostante alle unità del « Gruppo di Voltri » (FORCELLA, MOTTANA, PASQUARÈ, 1973).

L'alto contenuto in silice presente nelle soluzioni, documentato dalla ripetuta deposizione di opale e soprattutto di calcedonio e quarzo, potrebbe provenire dalle quarziti e calcescisti della sottostante unità di Ortiglieto, dove le soluzioni potrebbero aver subito anche un arricchimento in CO₂. Tuttavia l'eccesso in silice nelle mineralizzazioni rispetto al chimismo del metagabbro può essere giustificato semplicemente anche dal carattere della dissoluzione, fortemente selettivo nei confronti della silice.

All'interno delle rocce ultrabasiche le mineralizzazioni a zeoliti sono interamente sostituite da deposizioni di carbonati e quarzo, se si esclude una zona limitata in prossimità dei contatti con le metabasiti.

Nel campo delle temperature in esame la stabilità dei silicati idrati di alluminio e calcio può essere fortemente depressa a favore dell'associazione carbonati + quarzo in funzione del rapporto $\mu\text{CO}_2/\mu\text{H}_2\text{O}$ (COOMBS, HORODYSKI e NAYLOR, 1970; ZEN, 1974). Nel caso descritto sembra tuttavia possibile che tale fatto sia da attribuirsi soprattutto allo scarso potere di trasporto delle soluzioni nei confronti dell'alluminio e al bassissimo tenore di tale elemento nelle ultrabasiti.

Le trasformazioni chimico-fisiche operate sul metagabbro dalle soluzioni dimostrano che i processi di dissoluzione risultano prevalenti sulle azioni di rideposizione.

La corrispondenza tra il chimismo complessivo delle mineralizzazioni ed il chimismo del metagabbro, anche in relazione alla natura dei processi alterativi, porta ad escludere che le soluzioni possano essersi originate su materiali molto diversi dal metagabbro stesso.

In particolare si può porre in evidenza la relazione tra il basso contenuto in potassio del metagabbro (K_2O compreso tra 0,10 e 0,30 % su campioni non interessati dall'azione delle soluzioni) e la scarsità di tale elemento nelle mineralizzazioni. Mancano infatti tra i prodotti di deposizione adularia e illiti, che sono i minerali ad alto contenuto in potassio stabili nelle condizioni descritte. È da rilevare inoltre che la gismondina studiata è pressoché priva di potassio e che questo si concentra soltanto nella phillipsite presente in quantità irrisoria.

Conclusioni

Le osservazioni riportate portano a configurare la presenza, in alcuni settori del « Gruppo di Voltri », di sistemi convettivi di acque termicamente attive, responsabili, nell'ambito di un evento genetico unitario, dei processi di deposizione delle mineralizzazioni a zeoliti nelle unità ofiolitiche sottostanti alla falda dell'Erro e, almeno in parte, delle mineralizzazioni a quarzo e solfuri all'interno di quest'ultima.

Sulla base della ricostruzione strutturale del « Gruppo di Voltri » proposta da CHIESA et al. (1975), e poichè, almeno nell'area studiata ed in altre a caratteri molto simili, il bassissimo contenuto in potassio delle soluzioni ne esclude la provenienza dal sottostante cristallino, le sorgenti di calore responsabili dei processi termali vanno localizzate all'interno delle unità ofiolitiche e quindi a profondità non molto elevate.

Poichè le principali azioni svolte dalle soluzioni circolanti risultano concentrate immediatamente al di sotto delle ultramafiti dell'Erro, mentre la circolazione ed il livello termico risultano assai ridotti all'interno di queste, ne risulta che la presenza di tale copertura poco permeabile ha condizionato uno sviluppo prevalentemente orizzontale di questi sistemi convettivi.

Il calore responsabile della circolazione di acque termali che hanno raggiunto temperature massime dell'ordine dei 250° C sembra da considerare come una manifestazione molto tardiva del metamorfismo alpino, ed il ciclo da esso innescato sembra essersi concluso, nelle vene dove è stato osservato, all'incirca verso l'oligocene medio-superiore.

Associazioni a prehnite od a zeoliti sono state riscontrate anche in altri settori del « Gruppo di Voltri », con caratteristiche ed in posizioni strutturali in qualche caso differenti da quelle descritte; riteniamo pertanto che lo studio di queste mineralizzazioni possa ulteriormente chiarire il quadro genetico proposto, oltre a fornire nuovi e più completi dati mineralogici.

Ringraziamenti

Desideriamo esprimere i nostri ringraziamenti al professor FUNICELLO e al dottor CAVARRETTA dell'Istituto di Geologia dell'Università di Roma per l'aiuto offertoci negli esami in microscopia elettronica.

BIBLIOGRAFIA

- ABBONA F., FRANCHINI ANGELA M. (1970) - *Sulla thomsonite di Saint-Vincent (Valle d'Aosta)*. Atti Acc. Sci. Torino, 104, 371-380.
- ALTHAUS E., JOHANNES W. (1969) - *Experimental metamorphism of NaCl-bearing aqueous solutions by reaction with silicates*. Am. J. Sci., 267, 87-98.
- AZAROFF L. V., BUERGER M. J. (1958) - *The powder method in X-ray crystallography*. McGraw-Hill Book Company, Inc.
- BROWNE P. R. L., ELLIS A. J. (1970) - *The Ohaki-Broadlands hydrothermal area, New Zealand. Mineralogy and related geochemistry*. Am. J. Sci., 269, 97-130.
- CHIESA S., CORTESOGNO L., FORCELLA F., GALLI M., MESSIGA B., PASQUARE G., PEDEMONTE G. M., PICCARDO G. B., ROSSI P. M. (1975) - *Assetto strutturale ed interpretazione geodinamica del Gruppo di Voltri*. Boll. Soc. Geol. Ital. (in corso di stampa).
- COOMBS D. S. (1971) - *Present Status of the Zeolite Facies*. *Advances in Chemistry serie N. 101*. « Molecular Sieve Zeolites - I », 317-328.
- COOMBS D. S., HORODYSKI R. J., NAYLOR R. S. (1970) - *Occurrence of prehnite-pumpellyite facies metamorphism in Northern Maine*. Am. J. Sci., 268, 142-156.
- CORTESOGNO L., LUCCHETTI G., PENCO A. M. (1973) - *Associazioni a zeoliti in litoclasti del gabbro di Costa Sopramare (Levanto-Appennino settentrionale)*. Ann. Mus. Civ. St. Nat. Genova, 79, 291-321.
- CORTESOGNO L., LUCCHETTI G., PENCO A. M. (1974) - *Associazione a laumontite, prehnite e apofillite in vene nelle anfiboliti di Ellera (Massicci cristallini della Liguria occidentale)*. Ann. Mus. Civ. St. Nat. Genova, 80, 58-80.
- CRAIG H. (1963) - *The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas, conference on nuclear geology in geothermal areas*. Spoleto, Italy, 17-53.
- ELLIS A. J. (1969) - *Present-day hydrothermal systems and mineral deposition: Commonwealth Mining and Metallurgy Conf., 9th, London, 1969, Mining and Petroleum Geology Sec. Paper 7, 1-30*.
- FISCHER K. (1963) - *The crystal structure determination of the zeolite gismondine $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* . Am. Min., 48, 664-672.
- FORCELLA F., MOTTANA A., PASQUARE G. (1973) - *Il massiccio cristallino interno di Valosio (Gruppo di Voltri, provincia di Alessandria)*. Mem. Soc. Geol. Ital., 12, 485-528.
- FOSTER M. (1965) - *Studies of the Zeolites. Composition of Zeolites of the Natrolite group*. Geol. Survey Prof. paper 504-D.
- FOSTER M. (1965) - *Studies of the zeolites. Compositional relations among Thomsonites, Gonardites and Natrolites*. Geol. Survey Prof. paper 504-E.
- FYFE W. S. (1974) - *Low-grade metamorphism: some thoughts on the present situation*. Can. Min., 12, 439-444.
- GALLI E., LOSCHI GHITTONI A. G. (1972) - *The crystal chemistry of phillipsites*. Am. Min., 57, 1125-1145.

- GHEENT E.D., MILLER B.E. (1974) - *Zeolite and Clay-Carbonate Assemblages in the Blairmore Group (Cretaceous), Southern Alberta Foothills, Canada*. Contr. Min. Petr., 44, n. 4.
- GOODYEAR J., DUFFIN W.J. (1953) - *The identification and determination of plagioclase feldspar by the X-ray powder method*. Min. Mag., 30, 306-326.
- GOTTARDI G., PASSAGLIA E. (1966) - *Tobermorite « non espandibile » di Pra da la Stua*. Per. Min., 35, 197-204.
- GOTTARDI G., PASSAGLIA E. (1967) - *Tobermorite « non espandibile » e Gyrolite del Monte Biaena (Trento)*. Per. Min., 36, 1079-1083.
- HELGESEN H.C. (1969) - *Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures*. Am. J. Sci., 267, 729-804.
- HOLLER H., WIRSCHING U., FAKHURI M. (1974) - *Experimente zur Zeolithbildung durch hydrothermale Umwandlung. Zur Entstehung von Chabasit, Phillipsit und Analcim aus den glasigen Bestandteilen der Bims-Staubtuffe des Laacher Vulkangebietes*. Contr. Min. Petr., 46, n. 1, 49-60.
- HOSS H., ROY R. (1960) - *Zeolite Studies III: On Natural Phillipsite, Gismondite, Harmotome, Chabazite and Gmelinite*. Beitr. Min. Petr., 7, 389-408.
- KOIZUMI M. (1953) - *The differential thermal analysis curves and dehydration curves of zeolites*. Min. J., Tokio, I, 36-47.
- KOSTOV I. (1968) - *Mineralogy*. Oliver and Boyd, Edinburgh and London.
- LIU J.G. (1971) - *Analcime equilibria*. Lithos, 4, 389-402.
- LIU J.G. (1971) - *P-T stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite, related minerals in the system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$* . J. Petr., 12, 372-411.
- LIVINGSTONE A. (1974) - *An occurrence of tacharanite and scawtite in the Huntly gabbro, Aberdeenshire*. Min. Mag., 39, 820-821.
- MACKAY A.L., TAYLOR H.F.W. (1953) - *Gyrolite*. Min. Mag., 30, 80-91.
- MACKENZIE R.C. (1957 b) - *Saponite from Allt Ribhein, Fiskavaig Bay, Skye*. Min. Mag., 31, 672-680.
- MAHON W.A.J. (1966) - *Silica in hot water discharged from drillholes at Wairakei, New Zealand*. N.Z. J. Sci., 9, 135-144.
- MCCONNEL J.D.C. (1954) - *The hydrates calcium silicates riversideite, tobermorite and plombierite*. Min. Mag., 30, 293-305.
- MİYASHIRO A., SHIDO F. (1970) - *Progressive metamorphism in zeolites assemblages*. Lithos, 3, 251-260.
- MUFFLER L.J., WHITE D.E. (1969) - *Active metamorphism of Upper Cenozoic sediments in the Salton Sea geothermal field and the Salton Trough, southeastern California*. Geol. Soc. Am. Bull., 80, 157-182.
- PASSAGLIA E. (1970) - *The crystal chemistry of chabazites*. Am. Min., 55, 1278-1301.
- PECSI-DONATH E. (1968) - *Some contribution to the knowledge of zeolites*. Acta Univ. Szegediensis, 18, 2, 127.
- PENG C.J. (1955) - *Thermal analysis study of the natrolite group*. Am. Min., 40, 834-856.
- SIGVALDASON G.E. (1962) - *Epidote and related minerals in two deep geothermal drillholes, Reykjavik and Hveragerdi, Iceland*. Geol. Survey Prof. Paper 450-E, 77-79.
- STEINER A. (1967) - *Clay minerals in hydrothermally altered rocks at Wairakei, New Zealand (abst.)*. Clays Clay Miner., 16th Conf., 31-33.
- STRENS R.G.J. (1968) - *Reconnaissance of the prehnite stability field*. Min. Mag., 36, 864-867.
- SWEET J.M., BOTHWELL D.T., WILLIAMS D.L. (1961) - *Tacharanite and other hydrated calcium silicates from Portree, Isle of Skye*. Min. Mag., 32, 745-753.
- VAN REEUWIJK L.P. (1971) - *The dehydration of gismondite*. Am. Min., 56, 1655-1659.
- WALKER G.P.I. (1962) - *Low-potash gismondine from Ireland and Iceland*. Min. Mag., 33, 187-201.
- ZEN E. An. (1974) - *Burial metamorphism*. Can. Min., 12, 445-455.