

BRUNO DI SABATINO*, EUGENIO BARRESE*,
CIRIACO GIAMPAOLO*, MAURIZIO MARIOTTINI**

IL SISTEMA $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ - KAlSi_2O_6
PRIMI RISULTATI SPERIMENTALI SULLA ESISTENZA DI
UNA NUOVA FASE MINERALE NELL'AMBITO DEL
SISTEMA PETROGENETICO RESIDUALE: $(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_2\text{O}_6$ s.s. **

ABSTRACT. — Based on previous experimental results (DI SABATINO and GIAMPAOLO, 1975 a, 1975 b), the possibility of a primary segregation of analcite in equilibrium with a melt had been ruled out both in hypoabyssal environments and under volcanic conditions.

Under the latter conditions, the thermal limits of analcite stability in the presence of potassium molecules were checked through tests conducted on the leucite-analcite joining at 1 atm. and under saturated vapor conditions.

The results evidenced that, already at 300° C, have synthesis of a new anhydrous mineralogic phase takes place that is different from leucite and analcite. This species gives rise to large solid solutions, restricting the stability range of analcite to hypersodic concentrations (> 90 % in Anl), while the time required for its synthesis is well within that for cooling of lavas. The new phase, however, can hardly be found in nature; indeed, when exposed to air, it turns into analcite + leucite over time, while in contact with water vapor at temperatures lower than 200° C, it instantaneously or rapidly (in one day at 60° C) turns into analcite.

From experimental results, the « primary » formation of analcite thus appears as present only in abyssal exceptional hypersodic melts. Surfacing of these melts can hardly be supposed, owing to thermobaric conditions or to particular chemisms (saline component rocks) and at very low melting temperatures (400-600° C).

It follows that the analcitic basalts, the analcite-bearing basanites of Montiferru (Sardinia), like all other alkaline-potassic occurrences with « primary analcite » should be interpreted as original leucite-bearing lithotypes. In particular, the lithotype with red analcite of Crowsnest (Canada) should not be considered of sodic origin, but as a product of potassic origin with original leucite, as corroborated by the paragenesis (DI SABATINO et al., 1976). Consequently, its formation environment is not abyssal, as hypothesized by ROUX and HAMILTON ($P > 8$ kb and temperatures of 600-610° C and very high H_2O contents), but hypoabyssal, as shown by the abundant leucite segregation (high temperatures and low H_2O contents).

RIASSUNTO. — Sulla base di risultati sperimentali precedenti (DI SABATINO e GIAMPAOLO, 1975 a, 1975 b) era stata esclusa la possibilità di segregazione diretta primaria dell'analcime in equilibrio con un fuso sia in ambienti ipoabissalitici che in regime vulcanico.

Per verificare in quest'ultimo i limiti termici di stabilità dell'analcime in presenza di molecole potassiche sono state effettuate esperienze sul giunto leucite-analcime ad 1 atm. ed in saturazione di vapore.

I risultati hanno messo in evidenza che già a 300° C si ottiene la sintesi di una nuova fase mineralogica, anidra, ben distinta sia dalla leucite che dall'analcime. Tale specie costruisce ampie soluzioni solide, restringendo il campo di stabilità dell'analcime a concentrazioni ipersodiche (> 90 % in Anl), mentre i tempi necessari alla sua sintesi rientrano ampiamente in quelli competenti al raffreddamento delle lave. La nuova fase, tuttavia difficilmente potrà essere reperita in natura, poichè quando esposta all'aria si trasforma nel tempo in analcime+leucite, mentre

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università degli Studi di Roma. ** Ricerca coordinata nell'ambito del Gruppo Informale Mineralogia, Petrologia e Geochimica sperimentali del C.N.R., contributo n. « CTB » 78.00256.05.

a contatto con vapore acqueo, a temperature inferiori ai 200° C, si trasforma istantaneamente o rapidamente (in un giorno a 60° C) in analcime.

Dai risultati sperimentali la formazione « primaria » dell'analcime appare quindi del tutto eccezionale e realizzabile solo in fusi ipersodici abissalitici, per i quali è ben difficile, date le condizioni termobariche, ipotizzare una risalita a giorno, oppure per chimismi del tutto peculiari (rocce a componenti saline) e a bassissima temperatura di fusione (400-600° C).

Ne consegue che i basalti analciticici, le basaniti ad analcime del Montiferru (Sardegna), come tutte le altre manifestazioni alcaline potassiche ad « analcime primaria », vanno interpretate come litotipi ad originaria leucite. In particolare il litotipo ad analcime rosso di Crowsnest (Canada) non va considerato di stirpe sodica, ma come un prodotto di stirpe potassica ad originaria leucite come confermato dalle paragenesi (DI SABATINO ed altri, 1976). Il suo ambiente di formazione pertanto non è quello abissalitico come ipotizzato da ROUX ed HAMILTON (1976) ($P > 8$ kb e temperature di 600-610° C ed elevatissimi contenuti in H_2O), ma quello ipoabissalitico come documentato dall'abbondante segregazione di leucite (temperature elevate e bassi contenuti in H_2O).

Introduzione

Gli studi petrologici sperimentali sul giunto Ne-Ab sono indubbiamente numerosi, dettagliati e sufficientemente concordi così da offrire un ampio e documentato quadro per le ricostruzioni genetiche delle rocce eruttive sottosature spiccatamente sodiche e per la determinazione dei limiti termobarici della stabilità dell'analcime.

I risultati sperimentali sul giunto Ne-Ab- (H_2O) di YODER (1954), GRIGGS e KENNEDY (1956), FYFE e VALPY (1959), GREENWOOD (1961), PETERS ed altri (1966), MORSE (1968), NEWTON e KENNEDY (1968), BOETTCHER e WYLLIE (1969), MANGHNANY (1970), LIOU (1971), KIM e BURLEY (1971) ed in particolare quelli di estremo dettaglio di ROUX ed HAMILTON (1976), sembrerebbero, a prima vista, giustificare la possibilità di segregazione primaria di analcime ($Ne_{50}Ab_{50}$) in equilibrio con fusi estremamente sodici tra 600°-635°-645° C circa, e pressioni maggiori di 5-8 kb H_2O e quindi in ambientazioni francamente abissalitiche (> 18 km di profondità).

Tuttavia la composizione ipersodica dei fusi, gli elevati contenuti in H_2O , l'estrema differenziazione, lo scarso intervallo termico di cristallizzazione, l'assenza di CaO, MgO e di altri cationi, pur rappresentando condizioni decisamente ottimali alla genesi dell'analcime, offrono ancora pochissimo margine alla possibilità di segregazione primaria del minerale, anche in ambienti abissalitici. La presenza di silicati di Na, NaCl (sodalite) ed NaF potrebbe determinare una vistosa diminuzione della temperatura di fusione e potrebbe incrementare l'intervallo termico e barico di segregazione primaria dell'analcime; ma in natura tali componenti appaiono del tutto eccezionali per cause chimiche.

È noto inoltre che in fusi naturali è altamente improbabile la possibilità di conseguire dei differenziati estremamente sodici e del tutto esenti da potassio e da altri cationi. Le composizioni « fonolitiche » che rappresentano i differenziati estremi di fusi sottosaturi prevedono allo stadio finale un rapporto $NaAlSi_2O_8/KAlSi_2O_8$ pari a 55/45 circa, e le rocce nelle quali l'analcime è stata interpretata di genesi primaria contengono sempre valori anche sensibili di K_2O .

Appare ovvio quindi che la stabilità dell'analcime in fusi naturali va pertanto controllata non solo sul giunto Ne-Ab ma anche, e soprattutto, sul giunto Lc-Anl, al di sotto dei 650° C.

I pochi risultati sperimentali finora acquisiti su tale giunto (sistema petrogenetico residuale) sono quelli di HAMILTON e MACKENZIE (1960) relativi ad equilibri con fusi « fonolitici » e sodici ad 1 kb_{H₂O}, oltre ai dati di TAYLOR e MACKENZIE (1975) a 2 kb_{H₂O}; studi sperimentali da 900° C a 650° C ad 1 kb_{H₂O} sono stati effettuati da FUDALI (1963) nelle aree potassiche del giunto Lc-Anl.

I risultati sperimentali di DI SABATINO e GIAMPAOLO (1975 b) relegano la formazione dell'analcime a temperature < 440° C ad 1 kb_{H₂O} in rocce potassiche e, quindi, in regime magmatico, relativi a stadi tardivi, su rocce già completamente solide. Sono anche i soli dati esistenti sul giunto Lc-Anl al di sotto dei 600° C.

PETERS ed altri (1966) constatano sperimentalmente, ma con tempi molto brevi, che la partecipazione della componente leucitica determina un incremento del limite termico superiore di stabilità dell'analcime. Tale innalzamento termico consentirebbe, secondo tali AA., la segregazione primaria del minerale in fusi « fonolitici » già a 2-3 kb_{H₂O}. I risultati indicherebbero che l'analcime s.s. è stabile ad 1 kb sotto i 610° C e a 2 kb sotto i 640° C; la temperatura del minimo fonolitico è di 730° C ad 1 kb, 665° C a 2 kb e 645° C a 3 kb; tuttavia tali dati non sono stati diagrammati dai suddetti AA..

MORSE (1968) utilizza tali risultati ipotizzando a 5 kb_{H₂O} un incremento nella segregazione di analcime primaria in rispondenza di composizioni fonolitiche.

Considerati, tuttavia, i risultati che limitano al 2 % la solubilità del potassio nell'analcime, come riscontrato da FUDALI (1963) e anche da PETERS ed altri (1966), il massimo valore termico di dissociazione o fusione dell'analcime verrebbe a trovarsi lontano dalla stechiometria della fase stessa: *situazione non riscontrata sinora per alcuna fase cristallina*.

Appaiono quindi molto più coerenti le estrapolazioni operate da ROUX ed HAMILTON (1976), che propongono valori di 5 kb_{H₂O} e 640° C, sul giunto Ne-Ab, per quel punto invariante che presuppone la coesistenza di nefelina, albite, analcime, fuso e vapore; mentre sono necessari valori di circa 8 kb a 605-610° C per quello relativo alla coesistenza invariante di nefelina s.s., analcime, feldspato alcalino, fuso e vapore quando la composizione è fonolitica; su quest'ultima interpretazione, tuttavia, vanno avanzate le riserve e le considerazioni relative al presente lavoro.

Metodologie e risultati sperimentali

Nel presente studio si riportano i risultati di minerosintesi, conseguite ad 1 atm. ed in presenza di fase vapore sul giunto Lc-Anl, ed operate nell'intento di ripetere le condizioni di raffreddamento di lave ed ignimbriti, nell'arco di temperatura di 640-300° C.

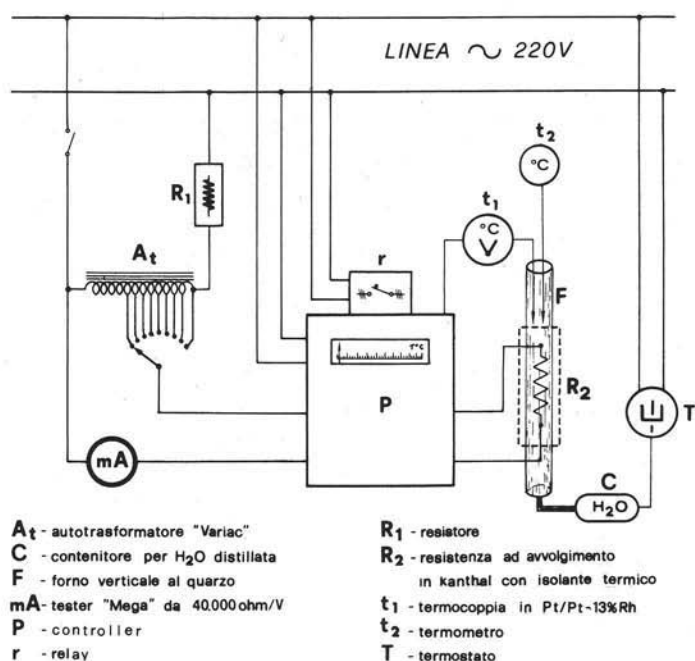
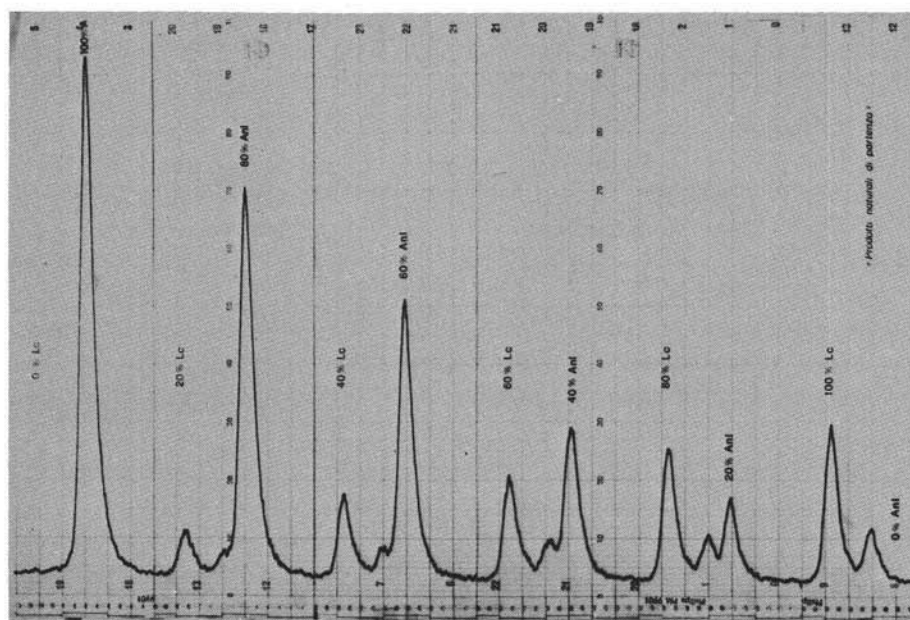


Fig. 1. — Schema dell'apparecchiatura assemblata per i fini del presente lavoro.

Fig. 2. — Diffratogrammi parziali (2θ $CuK\alpha$ $15^\circ \pm 16^\circ 50'$: $1/4^\circ$ al min) di alcune composizioni di prodotti naturali di partenza.

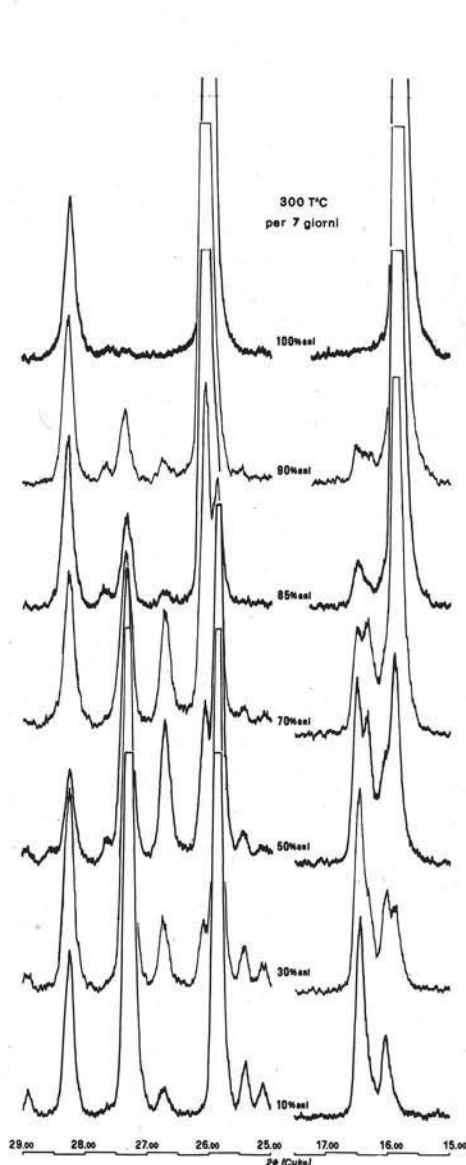


Fig. 3. — Risultati delle esperienze effettuate ad 1 atm. (satura in vapore di H_2O). Trasformazione parziale di alcuni prodotti di partenza nella nuova fase.

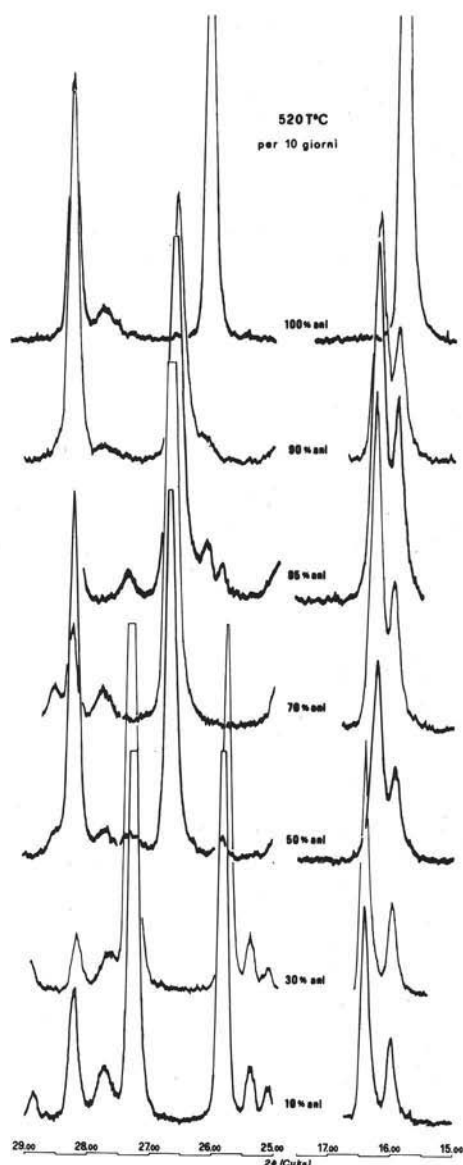


Fig. 4. — Risultati delle esperienze effettuate ad 1 atm. (satura in vapore di H_2O). Trasformazione totale nella nuova fase cristallina dei prodotti di partenza compresi tra le composizioni 30 % Anl-70 % Lc e > 90 % Anl-10 % Lc.

È stato elaborato un particolare forno (fig. 1) per consentire la presenza della fase vapore, la cui variabile partecipazione nelle vulcaniti è comune.

Sono state ottenute undici composizioni (0-100 %) miscelando in proporzioni molecolari leucite pura ed analcime pura (fig. 2).

Nell'esperienza di partenza a 300° C, in 7 giorni, è già possibile cogliere una instabilità dell'analcime in concentrazioni potassiche e della leucite in settori sodici (fig. 3).

Ma più importante appare la presenza all'analisi diffrattometrica dei prodotti con apici a 16°,00'-16°,25'-26°,70' 2 θ $\text{CuK}\alpha$ e che si accentua nelle composizioni intermedie; i riflessi non possono essere riferiti nè a leucite, nè ad analcime, nè ad alcuna fase sodico-potassica, anidra od idrata, conosciuta.

La sintesi a 300° C è solo parziale (coesistenza di 3 fasi). A 365° C e a 400° C la nuova fase cristallina si incrementa, mentre la stabilità dell'analcime viene ad essere limitata e confinata alle composizioni con contenuti in $\text{Anl} > 90\%$, e quelle delle leuciti tra $\text{Anl} = 0$ e $\text{Anl} < 30\%$.

A 520° C e 10 giorni gli equilibri appaiono essere completati (fig. 4). Tra le composizioni 100% Lc e 70% Lc si ottiene la sintesi di una sola fase cristallina: la leucite s.s.; la presenza reticolare di molecola $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ nella leucite, però, a pressioni di 1 atm. (1), è attestata dalla variazione dei parametri a_0 (decrescente) e c_0 (leggero aumento del valore parametrico); la partecipazione reticolare di molecola analcitica anidra, sempre ad 1 atm., viene confermata inoltre dalla sensibile variazione termica della trasformazione di fase (analisi DTA): circa 620° C per leucite pura e $\sim 590^\circ$ per contenuti del 30% di analcime (presente nel prodotto di partenza).

L'analcime è limitata alla composizione $> 90\%$ Anl . L'analisi termogravimetrica mette tuttavia in evidenza che la disidratazione di tale fase si inizia a 200° C e si completa (in modo progressivo) a 500° C. Nel raffreddamento essa tende a riassorbire l' H_2O reticolare a partire da 400° C con il comportamento tipico delle zeoliti. Alla temperatura di 520° C (1 atm.) delle esperienze eseguite, dunque, l'analcime, pur perdendo l' H_2O , non distrugge il proprio reticolo cristallino nei *tempi brevi* delle esperienze e ciò è confermato dall'assenza di qualsiasi altra fase cristallina nei risultati degli esperimenti (2).

Tra la composizione $\text{Anl}_{90}\text{Lc}_{10}$ e $\text{Anl}_{30}\text{Lc}_{70}$ si coglie la sintesi di una sola nuova fase cristallina.

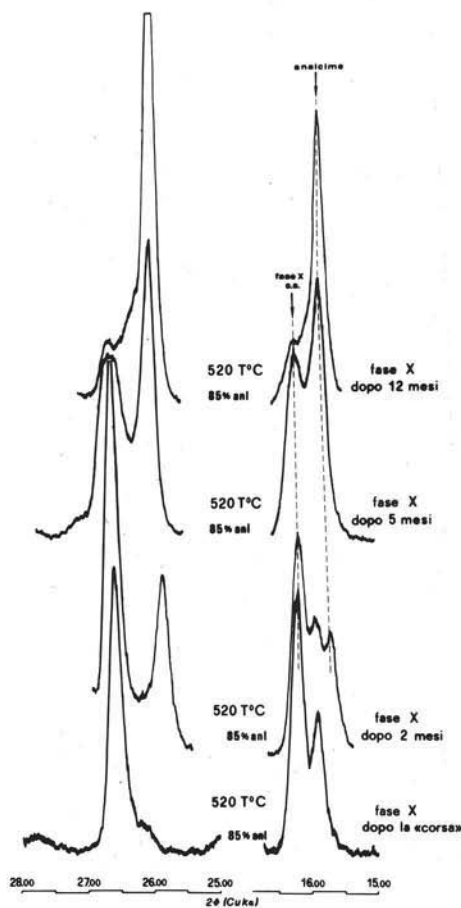
Che si tratti di soluzioni solide continue tra Anl_{30} ed Anl_{90} circa è attestato sia dall'assenza di ulteriori fasi cristalline sia dal leggero incremento del parametro a_0 con l'aumentare di molecola analcitica nel prodotto di partenza, ed intermedio tra quello dell'analcime e quello della leucite.

Rimane da stabilire se la fase sia idrata o meno. Il composto $\text{Anl}_{70}\text{Lc}_{30}$ è stato sottoposto a minerosintesi a temperatura di 520° C per più di 5 mesi.

(1) I risultati conseguiti ad 1 kb H_2O e per tempi superiori a 150 ore, inducono a considerare metastabili tali soluzioni solide.

(2) « L'analcime anidra » è da considerarsi metastabile. Ad 1 atm ed a 900° C occorrono più di 15 gg. per conseguire la sostituzione di analcime con feldspati/feldspatoidi stabili a tali condizioni. Nelle esperienze ad elevate pressioni occorrono quindi tempi più lunghi rispetto a quelli sinora utilizzati per verificare il limite termico superiore dell'analcime anche in composizioni estremamente sodiche.

La fase non ha mostrato alcuna variazione strutturale, nè associazione con ulteriori fasi. Il prodotto dell'esperienza sottoposto a calcinazione ha rivelato una perdita di peso pari allo 0,35 %; valori di quest'ordine di grandezza che si ottengono per qualsiasi fase cristallina anidra; dovrebbe quindi trattarsi di una soluzione solida anidra tra la molecola KAlSi_2O_6 e $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (molecola analcitica anidra).



◀ Fig. 5. — Diffattogrammi della « Fase X » nel tempo in corrispondenza della composizione 85 % Anl - 15 % Lc.

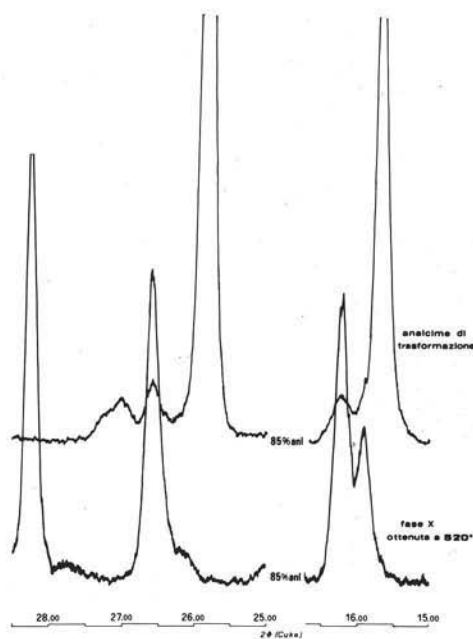


Fig. 6. — Trasformazione pressochè completa in Anl della « Fase X » sintetizzata a 520° C (10 gg.) conseguita per trattamento con H_2O distillata (pH = 5), a 60° C per 1 giorno (soluzione residua: pH = 7-8).

La fase « stabile » tra 600°-650° C e 300° C appare essere la Fase X ⁽³⁾ soluzione solida, qualora il raffreddamento tra 600° C e 300° C sia dell'ordine di tempo superiore ai 7-10 giorni.

Rimane da spiegare perchè tale Fase X soluzione solida non sia conosciuta e presente in rocce naturali (vulcaniti ed eventualmente proietti ed ipoabissaliti) nelle quali il chimismo è facilmente idoneo alla sua formazione, ed il raffreddamento è conseguito in tempi sufficienti alla sua sinterizzazione anche per processi conseguenti ad interazione con fasi volatili.

(3) Per Fase X si intende la nuova fase oggetto del presente studio.

La risposta più idonea è che tale fase cristallina è altamente instabile a basse temperature (condizioni naturali).

Nelle nostre esperienze, si è operato in sistema chiuso ed in presenza di H_2O . In natura le condizioni a sistema aperto e la presenza di sali nell'acqua e nei fluidi presenti nelle vulcaniti accelerano in maniera esponenziale gli stessi processi. In particolare il processo di analcimizzazione (DI SABATINO e GIAMPAOLO, 1975 b), velocissimo su leuciti, e probabilmente ancora maggiore su tale fase X, risulta funzione diretta, con altre variabili, del contenuto in Na di partenza. Inoltre i tempi lunghi ($> 7-10$ gg.) che occorrono per la sinterizzazione delle leuciti sodiche presuppongono valori di molto superiori a quelli necessari alla trasformazione completa in analcime, quando la temperatura nel raffreddamento perviene a valori inferiori ai $300^\circ C$.

I prodotti di sintesi (conservati in ambiente chiuso) analizzati dopo 4 mesi, denunciano un vistoso decadimento della Fase X in analcime + leucite.

Il composto $An_{85}-Lc_{15}$, dopo 12 mesi rivela una trasformazione pressochè completa in analcime (e tracce di leucite) (fig. 5). Lo stesso composto dopo sintesi e trasformazione nella Fase X ottenuta a $520^\circ C$, se lasciato a $60^\circ C$ in H_2O distillata per un giorno mostra una trasformazione pressochè totale in analcime (fig. 6).

Risulta quindi evidente che, in condizioni naturali, tale fase cristallina non ha alcuna possibilità di persistenza già quando il raffreddamento perviene a termalità $< 300^\circ C$, per il processo di analcimizzazione intenso e veloce che si sviluppa su queste fasi al di sotto di tali temperature (in presenza di volatili).

Qualora l' H_2O sia completamente assente, il tempo determinerebbe il decadimento di tale fase (sistema chiuso) in analcime + leucite.

Conclusioni

La constatazione più vistosa che si può trarre dai risultati sperimentali ottenuti ad un'atmosfera ed in presenza di fase vapore, è che il limite termico superiore di formazione dell'analcime in vulcaniti va relegato a valori inferiori almeno ai $300^\circ C$, anche per composizioni chimiche estremamente sodiche (90-95 % Anl).

Anche i risultati ad 1 kb_{H_2O} che limitano, in rispondenza di composizioni fonolitiche, la formazione dell'analcime a temperature $< 440^\circ C$, sono notevolmente discoste da quelle proposte da PETERS ed altri (1966).

Inoltre la rapida costruzione dell'analcime, rispetto ai tempi lunghi necessari al raggiungimento degli equilibri Na-feldspatoide/feldspati alcalini, consiglia di operare almeno un controllo con tempi di esperienza più lunghi rispetto a quelli sinora utilizzati e pone in dubbio anche la possibilità di formazione abissalitica dell'analcime « primaria » quando venga prevista la partecipazione di altri cationi, e di K_2O e CaO in particolare (fusi naturali).

Appare quindi non solo confortata, ma rafforzata, l'ipotesi avanzata per la prima

volta da noi e cioè che la partecipazione dell'analcime nelle vulcaniti deve essere interpretata sempre come risultato di processi secondari su rocce ad originaria leucite.

Molteplici sono le applicazioni petrografiche e petrogenetiche che ne conseguono da tale assunto.

Le fonoliti, tefriti, basaniti ad analcime, quali quelle del Montiferru (Sardegna), del Forez (Francia) e di altre località, vanno ricondotte a litotipi che prevedono un'originaria partecipazione di leucite.

Ciò risulta certamente valido anche per le blairmoriti di Crowsnest (Canada), che per molti anni hanno costituito il supporto favorito degli interpreti fautori di una genesi « primaria » dell'analcime.

Già in un precedente lavoro — DI SABATINO, BARRESE, GIAMPAOLO (1976) — avevamo messo in evidenza come, solo l'associazione paragenetica può, in molti casi, consentire di cogliere molteplici indicazioni circa l'originaria estrazione potassica di litotipi ad iniziale leucite che hanno subito processi di analcimizzazione secondaria; in particolare solo la leucite, per comportamento zeolitico, scambia totalmente il potassio con il sodio; se il processo di sostituzione è molto lento, l'analcime assume tutte le caratteristiche dell'originaria leucite tetragonale, talora anche la birifrangenza e l'aspetto primario; le strutture e tessiture della roccia, di riflesso, vengono conservate e non possono consentire quindi di risalire all'origine potassica della magmatite; a tal fine neppure il chimismo può essere di aiuto in quanto la roccia assume un carattere sodico tanto più marcato quanto maggiore era l'incidenza iniziale della leucite rispetto ad altre fasi potassiche (sanidino).

A parte i risultati sperimentali acquisiti, l'associazione paragenetica può consentire di risalire in molti casi, ed in particolare nel caso delle blairmoriti di Crowsnest, alla natura potassica dei litotipi ad analcime.

Considerando per assurdo che la genesi dell'analcime di Crowsnest sia « primaria », essa, secondo le estrapolazioni di ROUX ed HAMILTON (1976) dovrebbe essere possibile a pressioni superiori agli 8 kb (cioè a profondità superiori ai 25-30 km), in ambiente ricco di volatili, e con un margine di soli 1-5° C di temperatura, prima della consolidazione totale, quando la composizione globale è francamente « fonolitica ».

La partecipazione di fenocristalli di sanidino zonati (Or_{90-65}), pone già serie difficoltà a tale ipotesi. Limitandoci a considerazioni essenziali, alle temperature di 605-610° C e pressioni superiori ad 8 kb, si dovrebbe segregare ortoclasio e non la fase di alta temperatura (sanidino); a tali condizioni termobariche non sono possibili soluzioni solide così estese per la considerevole diminuzione della solubilità della molecola albitica nel reticolo cristallino del feldspato potassico.

L'abbondante partecipazione di molecole calciche, quali il pirosseno, dovrebbero assicurare « l'effetto plagioclasio » del Bowen prima e durante la segregazione di analcime con formazione di oligoclasio, invece si constata un'abbondante segregazione di « analcime » come fenocristalli e « analcime » e pirosseno in pasta di fondo.

La composizione « fonolitica » (sienitica alcalina) del fuso quando inizia la segregazione dell'analcime, comporta una partecipazione minima di femici (minore di 3-5 %) mentre in tali litotipi all'abbondante segregazione di analcime come « fenocristalli » fa seguito un'abbondante partecipazione di pirosseni in pasta di fondo.

L'elevato contenuto in volatili necessario per consentire la segregazione « primaria » dell'analcime, non si accorda però con l'assenza di fasi ossidrilate quali l'anfibolo, nonostante l'abbondante partecipazione di pirosseni e le basse termalità.

Considerati margini termici minori di 3-5° C, a causa dell'iniziata segregazione (fenocristalli), degli elevati tenori in H₂O necessari, dell'ordine di grandezza delle pressioni necessarie (> 8 kb), tali fusi non avrebbero alcuna possibilità di pervenire a giorno, perchè qualsiasi variazione delle condizioni sopra riportate comporterebbe una loro precoce e rapidissima consolidazione.

Le paragenesi sono invece del tutto consone a rocce di estrazione potassica ad abbondante leucite sottoposte a successivi e lenti processi secondari di analcimizzazione.

Anche l'interpretazione genetica che ne consegue è sostanzialmente antitetica.

L'abbondante segregazione di fenocristalli di leucite indica basse pressioni, considerevolmente inferiori agli 8 kb; le termalità sono decisamente maggiori (sanidino), la P_{H₂O} decisamente contenuta. L'ambiente di formazione dei fenocristalli non è quindi quello abissalitico proposto dai fautori della genesi « primaria » della analcime, ma quello ipoabissalitico di fusi alcalino-potassici.

Ringraziamenti. — Si ringrazia il Prof. GIANCARLO NEGRETTI per la lettura critica del dattiloscritto.

BIBLIOGRAFIA

- AMES L. L. jr. (1966) - *Cation exchange properties of wairakite and analcime*. Am. Mineral., 51, 903-909.
- AURISICCHIO C., DE ANGELIS G., DOLFI D., FARINATO R., LORETO L., SGARLATA F., TRIGILA R. (1975) - *Sull'analcime di colore rosso nelle vulcaniti del complesso alcalino di Crowsnest (Canada): notizie preliminari*. Rend. Soc. It. Min. Petr., vol. 31, 653-671.
- BARRER R. M., BAYNHAM J. W. (1956) - *The idrotermal chemistry of the silicates. Part VII. Synthetic potassium aluminosilicates*. Journ. Chem. Soc., 2882.
- BARRER R. M. (1957) - *Some researches on silicates: mineral synthesis ad metamorphoses*. Trans. Brit. Ceram. Soc., 56, 155.
- BEATTIE I. R. (1954) - *The structure of analcite and ion-exchanged form of analcite*. Acta Cryst., 7, 357.
- BOETTCHER A. L., WYLLIE P. J. (1969) - *Phase relationships in the system NaAlSi₃O₈-SiO₂-H₂O to 35 kilobars pressure*. Am. J. Sci., 267, 875-909.
- CALLERI M., FERRARIS G. (1964) - *Struttura dell'analcime: NaAlSi₃O₈ · H₂O*. Atti Acc. Sci. di Torino, 98, 821-845.
- CAMPBELL A. S., FYFE W. S. (1965) - *Analcime-albite equilibria*. Am. J. Sci., 263, 807-816.
- DEER W., HOWIE R. A., ZUSMANN J. (1967) - *Rock forming minerals*. Vol. 4, Longmans, London.

- DI SABATINO B., GIAMPAOLO C. (1975 a) - *Sulle origini delle pseudoleuciti*. Rend. Soc. It. Min. Petr. 31, 457-465.
- DI SABATINO B., GIAMPAOLO C. (1975 b) - *Campi di stabilità di analcimi primarie e secondarie*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 31, 631-640.
- DI SABATINO B., BARRESE E., GIAMPAOLO C. (1976) - *Processi secondari su leuciti: l'analcimizzazione a sistema aperto in alcuni prodotti lavici del settore meridionale del sistema Vulcanico Sabatino*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 33, 157 (Riassunto).
- EDGAR A. D. (1964 a) - *Phase equilibrium relations on the system nepheline-albite-water at 1,000 Kg/cm²*. J. Geol., 72, 448-460.
- EDGAR A. D. (1964 b) - *Phase equilibrium relations in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside)- $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (nepheline)- $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (albite)- H_2O at 1,000 Kg/cm² water vapor pressure*. Am. Mineral., 49, 573-85.
- EDGAR A. D. (1973) - *Experimental basic petrology; principles and techniques*. Oxford Clarendon Press, 1973, 217 p.
- EDGAR A. D., NOLAN J. (1966) - *Phase relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite)- $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (nepheline)- $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ (acmite)- $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside)- H_2O and its importance in the genesis of alkaline undersaturated rocks*. Indian Miner., J.M.A., 176 (riassunto).
- FAUST G. T. (1963) - *Phase transition in synthetic and natural leucite*. Schweiz. Min. Petr. Zurich, 43, 165.
- FERRARIS G., JONES D. W., YERKES J. (1972) - *A neutron-diffraction study of the crystal structure of analcime, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$* . Zeit. Kristal., 135, 240-252.
- FYFE W. S., VALPY G. W. (1959) - *The analcime-jadeite phase boundary: some indirect deductions*. Am. J. Sci., 257, 316.
- FORNASERI M., PENTA A. (1959) - *Elementi alcalini minori negli analcimi e loro comportamento di analcimizzazione della leucite*. Per. Mineral., 20, 85.
- FOSTER W. R. (1942) - *The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSiO}_3\text{-NaAlSi}_2\text{O}_6$* . J. Geol., 50, 158.
- FUDALI R. F. (1963) - *Experimental studies bearing on the origin of pseudoleucite and associated problems of alkalic rock system*. Bull. Geol. Soc. Am., 74, 1101.
- GREENWOOD H. J. (1961) - *The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ -argon: total pressure and water pressure in metamorphism*. J. Geophys. Res., 66, 3923 (diagr.).
- GREIG J. W., BARTH J. F. W. (1938) - *The system $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (nepheline, carnegieite)- $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (albite)*. Am. J. Sci., 354, 93 (diagr.).
- GIAMPAOLO C. (1974) - *Sui campi di stabilità della leucite alla luce dei risultati sperimentali*. Tesi di laurea, Ist. di Mineralogia e Petrografia, Roma, a.a. 1973-74.
- GILBERT M. C. (1966-67) - *X-Ray properties of jadeite-acmite pyroxenes*. Rep. Dir. Carn. Inst. Wash. Y.B., 66, 374.
- GOTTARDI G. (1971) - *I Tettosilicati*. Rend. Soc. It. Min. Petr., vol. 31, 512.
- GRIGGS D. T., KENNEDY G. C. (1956) - *A simple apparatus for high pressures and temperatures*. Am. J. Sci., 254, 722.
- GUYER A., INEICHEN M., GUYER P. (1957) - *Über die Herstellung von Künstlichen Zeolithen und ihre Eigenschaften eis Molekolsiebe*. Helvetia Chim. Acta, 40, 1603.
- HAMILTON D. L. (1960) - *Nepheline as crystallization temperature indicators*. J. Petrol., 1.
- HAMILTON D. L. (1972) - *The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Ab)- $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (Ne)- H_2O at 8 and 13 kilobars*. N.E.R.C. Progress in experimental petrology, 2, 24.
- HAMILTON D. L., MACKENZIE W. S. (1960) - *Nepheline solid solution in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_2\text{O}_6\text{-SiO}_2$* . J. Petrol., 1, 56.
- KADIK A., DAVID H., EGGELER (1974-75) - *Melt-vapor relations on the join $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O-CO}_2$* . Rep. Dir. Carn. Inst. Wash., Y.B., 74, 479.
- KÄSTNER F. (1931) - *Über die Kristallstruktur des Analcims*. I. Zeit. Krist., 16, 1169.
- KIM K. T., BURLEY B. J. (1971) - *Phase equilibria in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}$ with special emphasis on the stability of analcite*. Can. J. Earth Sci., 8, 311.
- KIM K. T., BURLEY B. J. (1971) - *Phase equilibria in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}$ up to 15 kb; a theoretical discussion*. Can. J. Earth Sci., 8, 549.
- KIM K. T., BURLEY B. J. (1971) - *The solubility of water in melts in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}$* . Can. J. Earth Sci., 8, 558.

- KOIZUMI M. (1953) - *The differential thermal analysis curves and dehydration curves of zeolites*. Min. Journ. Japon., 1, 36.
- KUSHIRO J. (1964-65) - *Clinopyroxene solid solutions at high pressures*. Rep. Dir. Carn. Inst. Wash., Y.B., 64, 112.
- LARSEN E. S. (1941) - *Igneous rocks of the Highwood Mountains, Montana. Part II: the extrusive rocks*. Geol. Soc. Am. Bull., 52, 1733.
- LARSEN E. S., BUIE B. F. (1938) - *Potash analcime and pseudoleucite from the Highwood Mountains of Montana*. Am. Mineral., 23, 837.
- LARSEN E. S., HERBERT C. S. jr., GRIGGS D., BUIE B. F., BURGESS S. (1939) - *Igneous rocks of the Highwood Mts. of Montana*. Bull. Soc. Geol. Amer., 50, 104.
- LIU J. G. (1971) - *Analcime equilibria*. Lithos, 4, 389.
- LUTH W. C. (1969) - *The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$ and $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$ to 20 kb and the relationship between H_2O content $P_{\text{H}_2\text{O}}$ and P_{total} in granitic magmas*. Am. J. Sci., Schairer vol. 267A, 325.
- MACKENZIE W. S. (1954) - *The system $\text{NaAlSiO}_4\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$* , Rep. Dir. Carn. Inst. Wash. Y.B., no. 53, pag. 119.
- MANGHANI M. H. (1970) - *Analcime-jadeite phase boundary*. Phys. Earth. Planet. Int., 3, 456.
- MAO H. K. (1969-70) - *The system jadeite-anorthite at high pressure*. Rep. Dir. Carn. Inst., Wash. Y.B., 69, 163.
- MORSE S. A. (1957) - *The system water-nepheline-albite: a theoretical discussion*. Am. J. Sci., 255, 461.
- MORSE S. A. (1968) - *Feldspars*. Rep. Dir., Carn. Inst. Wash. Y.B., 67, 170.
- MORSE S. A. (1968) - *Syenites*. Rep. Dir. Carn. Inst. Wash. Y.B., 67, 112.
- MORSE S. A. (1969) - *Nepheline-kalsilite-silica at 5 kb $P_{\text{H}_2\text{O}}$* . Rep. Dir. Carn. Inst. Wash. Y.B., 68.
- MORSE S. A. (1970) - *Alkali feldspars with water at 5 kb pressure*. J. Petrol., 11, 221.
- NEL H. J. (1944) - *Pollucite from Karibib, South West Africa*. Am. Mineral., 99, 443.
- NEWTON R. C., KENNEDY G. C. (1968) - *Jadeite, analcite, nepheline and albite at high temperatures and pressures*. Am. J. Sci., 226, 728.
- ORVILLE P. M., GREENWOOD H. J. (1965) - *Determination of ΔH reaction from experimental pressure-temperature curves*. Am. J. Sci., 263, 678.
- PETERS T. J., LUTH W. C., TUTTLE O. F. (1966) - *The melting of analcites solid solutions in the system $\text{NaAlSiO}_4\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$* . Am. Mineral., 51, 736.
- RALPH W., WYLKOFF G. (1968) - *Crystal structures*. John Wiley & Sons, Inc., vol. 4, 399.
- ROBERTSON E. C., BIRCH F., MACDONALD G. J. F. (1957) - *Experimental determination of jadeite stability to 25 kb*. Am. J. Sci., 255, 115.
- ROQUES M. (1947) - *Edifices mimétiques et symétrie triclinique de l'analcime des îles de Los (Guinée française)*. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, vol. 225, 946.
- ROSENHAUER M., MAO H. K. (1974-75) - *Studies on the high pressure polymorphs of analcite by powder-X-Ray diffraction and differential thermal analysis methods*. Rep. Dir., Car. Inst. Wash., Y.B., 74, 413.
- ROUX J., HAMILTON D. L. (1976) - *Primary igneous analcite-an experimental study*. J. Petrol., 17.
- SAHA P. (1959) - *Geochemical and X-Ray studies of natural and synthetic analcites*. Am. Mineral., 44, 300.
- SAHA P. (1961) - *The system NaAlSiO_4 (nepheline)- $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite)- H_2O* . Am. Mineral., 46, 859.
- SAND L. B., ROY R., OSBORN E. F. (1957) - *Stability relations of some minerals in the $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system*. Ec. Geol., 52, 169.
- SCHAIER J. F., BOWEN N. L. (1956) - *The system $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$* . Am. J. Sci., v. 254, 681.
- STEINER A. (1955) - *Wairakite, the calcium of analcime, a new zeolite minor*. Min. Mag., 30, 691.
- TAYLOR W. H. (1930) - *The structure of analcite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$)*. Zeit. Kristall., 74, 1.
- TAYLOR R., MACKENZIE W. S. (1975) - *A contribution to the pseudoleucite problem*. Contr. Mineral. Petrol., 49, 321.
- THOMPSON A. B. (1971) - *Analcite-albite equilibria at low temperatures*. Am. J. Sci., 271, 79.
- THOMPSON A. B. (1973) - *Analcime: Free energy from hydrothermal data. Implications for phase equilibria and thermodynamic quantities for phase in $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$* . Am. Mineral., 58, 277.

- THUGUTT ST. J. (1946) - *Sur l'origine de l'analcime*. Arch. Min. Tow. Nauk. Warszaw, 16, 35.
- TISELIUS A. (1935) - *Sorption und diffusion von ammoniak in analcim*. Zeit. Physikal. Chem. Abs. A, 174, 401.
- VELDE D. (1975) - *Armalcolite-Ti-Phlogopite-Diopside-Analcime Bearing Lamproites from Smoky Butte, Garfield Country, Montana*. Am. Mineral., 60, 566.
- WASHINGTON H. S. (1914) - *The analcite basalts of Sardinia*. J. Geol., 22, 742.
- WEISBROD ALAIN (1968) - *Determination rapide des variations reactionelles d'entropie et d'enthalpie a partir des courbes experimentales d'equilibre; tracé rapide des courbes théorétiques d'equilibre*. Soc. Fr. Mineral. Cristall. Bull. 91, 444.
- WHERRY E. T. (1923) - *Volume isomorphism in the silicates*. Am. Mineral., 8, 1.
- WHETTEN J. T., COMB D. S. (1965) - *Composition of low Temperature analcite*. Trans. Amer. Geophys. Ver., 46, 181.
- YODER H. S. (1954) - *Zeolites analcite*. Rep. Dir. Carn. Inst. Wash., Y.B., 53, 121.
- YODER H. S., WEIR C. E. (1960) - *High-pressure form of analcite and free energy change with pressure of analcite reactions*. Am. J. Sci., 258-A, 420.