

VANNA MINGUZZI *, NORIS MORANDI *,
M. CARLA NANNETTI *, ROSSANA PIRANI *

ASSOCIAZIONI DI SILICATI DI Ca IN UN'AUREOLA DI CONTATTO DEL LAGO DELLE SELLE (M.TI MONZONI)**

RIASSUNTO. — Nel quadro di uno studio mineralogico e geochimico delle paragenesi di contatto dell'area Predazzo-Monzoni, si prende in esame uno skarn individuato tra il rifugio Taramelli e il Lago delle Selle. Le mineralizzazioni dello skarn risultano prodotte dal metamorfismo di contatto tra un calcare del Ladinico e una monzodiorite a struttura porfirica intergranulare sfumante, a distanza di due-tre metri, in monzogabbro. Lo skarn risulta poi interessato da apofisi filoniane e da intrusioni lentiformi di una pirossenite di origine cumulitica. Nell'area del contatto sono state individuate e schematizzate numerose paragenesi mineralogiche, costituite in prevalenza da silicati di Ca, di Ca ed Mg e di Mg, accompagnati spesso da brucite e subordinatamente da calcite. Accurate separazioni e indagini chimiche e roentgenografiche hanno permesso di definire i caratteri cristallografici dei seguenti minerali: granati ed idrogranati da grossularitici a granditici, idrogranati ad elevata componente pirlaspitica e a diverso grado di idratazione, vesuviane a contenuto particolarmente alto di Mg, clorite, serpentino del tipo lizardite alluminifera e infine smectite diottaedrica ricca in ferro.

ABSTRACT. — Within the mineralogical and geochemical research program on the parageneses of the contact rocks from Predazzo-Monzoni area, we have considered a skarn identified near Rifugio Taramelli walking to Lago delle Selle. The skarn is the result of metamorphic contact produced in ladinic limestone by a monzodiorite, linked to the more common monzogabbro, and is crossed by veins or lenses of cumulitic pyroxenite. In the contact area we have identified several parageneses of Ca, Ca and Mg, Mg high temperature silicates accompanied by brucite and calcite. The optical, chemical, crystal-chemical and X-ray analyses showed different types of minerals: granditic garnets, grossularitic garnets and hydrogarnets, highly pyralispitic hydrogarnets with different hydration degree, high Mg-content vesuvianite, chlorite, lizardite-type serpentine and dioctahedral Fe-rich smectite. The compositional details of garnets and hydrogarnets, the unusual Mg content of vesuvianites and the peculiarity of the observed mineralogical parageneses ascribe to the pyroxenite a leading role to produce the examined skarn.

Introduzione

Questo studio si inserisce in una serie di lavori nei quali si affrontano con sistematicità le paragenesi mineralogiche prodotte, in una vasta area di metamorfismo di contatto della ben nota provincia petrografica Predazzo-Monzoni, tra masse intrusive di composizione variabile e rocce carbonatiche incassanti.

* Istituto di Mineralogia dell'Università, piazza San Donato 1, Bologna. ** Ricerca condotta nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia di Bologna con i contributi finanziari del C.N.R. (n. 78.00302.05 e 78.00318.05).

In questa sede si prende in esame un grosso affioramento posto a metà strada tra il rifugio Taramelli e il Lago delle Selle (M.ti Monzoni). Tale affioramento ha richiamato la nostra attenzione per la molteplicità delle associazioni di silicati di calcio che vi si riconoscono, per le conseguenti variazioni di chimismo, per la palese sovrapposizione di fenomeni, come il metamorfismo termico, il metamorfismo pneumatolitico e l'idrotermalismo che hanno concorso alla formazione di un'interessante e vasta aureola di contatto.

In fig. 1 sono schematizzati i rapporti giacitureali del contatto tra le rocce che costituiscono lo skarn e quelle responsabili dei prodotti delle reazioni metamorfiche.

La massa intrusiva che ha determinato il contatto termico è un monzogabbro in facies tipica e comune a vaste aree dei M.ti Monzoni. Nella porzione vicina al

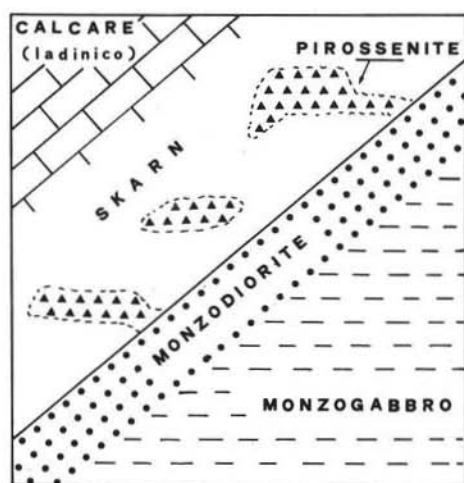


Fig. 1. — Rappresentazione schematica dei rapporti di giacitura dei litotipi osservati nell'area di contatto tra Rif. Taramelli e Lago delle Selle (M.ti Monzoni).

contatto, per uno spessore di due-tre metri, il monzogabbro sfuma progressivamente in una monzodiorite a struttura porfirica intergranulare in cui si osservano grossi individui di plagioclasio alterati, a zone concentriche e con bordi di accrescimento di K-feldspato, immersi in una matrice più minuta a plagioclasio e pirosseni. Gli accessori principali sono apatite e rutilo; fra gli opachi, agli ossidi si associano anche solfuri sotto forma di maserelle. La composizione del plagioclasio risulta in media intorno ad An_{50} ; quella del clinopirosseno, rappresentato da una percentuale entro il 15 %, non è ben definibile, comunque compresa nella serie diopside-hedenbergite.

Al contatto con la monzodiorite si osserva, per uno spessore di diversi metri,

il calcare del Ladinico, profondamente metamorfosato con produzione delle tipiche associazioni degli skarns a prevalenti silicati di Ca, di Ca ed Mg e di Mg.

All'interno dell'area occupata dallo skarn (fig. 1) si osservano apofisi filoniane o ammassi pseudo-globulari o lentiformi di una roccia nera, a grana minuta, che è definibile chiaramente solo al microscopio come una pirossenite di origine cumulitica. Questa è costituita per oltre l'85 % da clinopirosseni zonati, moderatamente colorati al bordo e di composizione salitica; contiene inoltre rari cristalli di biotite associata a minerali opachi a morfologia scheletrica. In posizione intergranulare, si trovano piccole quantità di plagioclasio, quarzo, mica chiara di composizione approssimativamente flogopitica, oltre a piccole quantità di materiali di trasformazione dei minerali costituenti stessi.

TABELLA 1
Analisi chimiche

	Monzodiorite	Pirossenite
SiO ₂	52,08	40,41
Al ₂ O ₃	19,84	13,36
TiO ₂	0,49	1,38
Fe ₂ O ₃	6,29	12,08
FeO		
MnO	0,03	0,14
MgO	2,55	7,60
CaO	8,58	22,58
Na ₂ O	5,01	0,66
K ₂ O	2,21	0,29
H ₂ O ⁺	1,85	1,09
H ₂ O ⁻	0,83	0,63
	99,77	100,22

Le analisi chimiche ⁽¹⁾ della monzodiorite e della pirossenite (tab. 1) confermano le osservazioni al microscopio e sono coerenti con le composizioni riferite per questi litotipi in studi sulla petrografia delle intrusioni dei M.ti Monzoni (DEL MONTE et al., 1967; GALLITELLI e SIMBOLI, 1970 e 1971; FERRARA et al., 1974; BONDI et al., 1976-77; FABBRI et al., 1976-77; CASTELLARIN et al., 1976-77, per citare alcuni). La semplice osservazione delle percentuali analitiche denuncia con tutta evidenza la natura quasi monomineralica delle due rocce.

Nell'affioramento non sono chiaramente visibili i rapporti giaciturali tra la pirossenite stessa e lo skarn. Le mineralizzazioni in tutta la zona dello skarn si presentano sotto forma di lingue, ammassi fusiformi e globulari, filoncelli, vene, ramificazioni di colore dal giallo al grigio, immerse in una matrice bianco-rosata.

La ricostruzione delle paragenesi nello skarn è risultata complessa, per la variabilità delle associazioni riscontrate, per la diffusione disomogenea dei costituenti che prevalgono l'uno sull'altro in maniera caotica e discontinua, per la granulometria spesso assai ridotta delle singole fasi mineralogiche, per le ampie variazioni compositive di queste, riconoscibili anche nel campione a mano sulla base di marcate differenze di colore.

Mediante l'esame ottico di molte sezioni sottili, che ha consentito di concentrare l'attenzione sulle porzioni significative dei campioni, attraverso sistematiche operazioni su granuli, isopiconometriche e isodinamiche, opportunamente combinate e fatte seguire da pazienti controlli al microscopio stereoscopico degli arricchimenti monomineralici ottenuti, si è giunti alla separazione di:

- 1) sette tipi di granato ed idrogranato (G₁ - G₂ - G₃ - G₄ - G₅ - G₆ - G₇);
- 2) quattro tipi di vesuviana (V₁ - V₂ - V₃ - V₄) — fasi minerali che si differenziano per colore, composizione e, spesso, per la giacitura —;

⁽¹⁾ Le analisi chimiche delle rocce e dei minerali sono state eseguite utilizzando prevalentemente metodologie spettrofotometriche di emissione, di assorbimento e di assorbimento atomico; Fe²⁺ è stato dosato per via potenziometrica (Bocchi et al., 1971). Il valore di H₂O⁺ equivale alla perdita in peso a 850° C per i granati, a 1000° C per le vesuviane.

3) clorite, serpentino, brucite e smectite, oltre alla calcite che, in quantità subordinata, permea alcune porzioni dello skarn.

Lo schema di fig. 2 ci sembra utile per mettere in evidenza sia l'eterogeneità delle associazioni anche in aree estremamente ridotte, sia le relazioni più significative tra le fasi nelle mineralizzazioni all'interno dello skarn.

In sezione sottile, i granati, che differiscono in composizione da variamente granditici a variamente grossularitici (G_1 , G_2 , G_3), sfumano per il colore da nero-marrone nelle zone centrali delle fasce di mineralizzazione, a biancastro nelle zone più periferiche. A fasce di questo tipo, con granato prevalente, si alternano fasce a granato bianco o rosa-pallido (G_4 , G_5) associato a vesuviana colorata in giallo-pallido fino a giallo-arancio carico, scarsamente trasparente (V_1 , V_2) e in

rapporti quantitativi assai diversi, distribuita ora in plaghe di grossi individui, ora frammista senza soluzione di continuità al granato stesso. Le variazioni di colore non indicano sempre chiaramente cambiamenti definiti di fase, verificandosi probabilmente il caso di trasformazioni incomplete fra i due minerali al seguito di variazioni multiple e rapide di fattori genetici: vesuviana e granati infatti hanno notoriamente marcate somiglianze di composizione, struttura e cristallografia (WARREN e MODELL, 1931; McCONNEL, 1939).

Quella che può indicarsi come matrice, è talora microcristallina specie nelle associazioni a idrogranato (G_6) prevalente; è caratterizzata invece da una grana più grossa, quando è la vesuviana il costituente predominante nell'associazione: in questo secondo caso, la vesuviana (V_3) si presenta in individui di forma

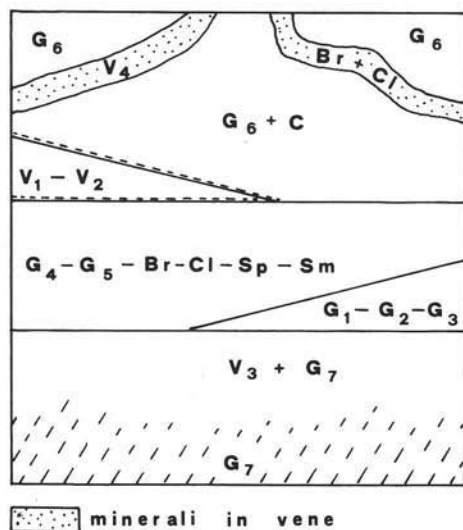


Fig. 2. — Rappresentazione schematica delle principali associazioni paragenetiche osservate nello skarn dell'area di contatto tra Rif. Taramelli e Lago delle Selle (M.ti Monzoni). - G = granati; V = vesuviana; C = calcite; Br = brucite; Cl = clorite; Sp = serpentino; Sm = smectite.

ma insolita, in prismi tetragonali assai tozzi, di colore giallo-miele, di scarsa trasparenza e associata a un granato bianco microcristallino che costituisce chiaramente una pseudomorfo più o meno completa della vesuviana stessa. Nelle aree ad idrogranato si verifica quasi di regola la presenza di calcite in situazioni interstiziali, a riempimento degli spazi derivati dall'arrotondamento di bordi di cristalli ospiti, o sotto forma di spalmature. In qualche caso, nella trama della roccia, all'osservazione del campione a mano, si rilevano vene macroscopiche a sola vesuviana (V_4): questa appare nettamente diversa dalle precedenti descritte, per limpidezza, dimensioni minori degli individui cristallini, morfologia accentuata da sfaldabilità prismatic netta, colore assai pallido. È, con tutta evidenza, di più bassa temperatura.

Minerali che accompagnano vesuviana e granato nelle associazioni, di genesi manifestamente tardiva e disomogeneamente distribuiti, sono:

- brucite e clorite, quasi sempre coesistenti, in lamine anche ben sviluppate, talvolta arricchite in vene;
- serpentino in aggregati criptocristallini, incolori. I risultati roentgenografici consentono di attribuire questa fase a una lizardite alluminifera;
- fillosilicato a 14,5 Å, in aggregati criptocristallini di colore bruno-chiaro: ai raggi X ⁽²⁾ è risultato una smectite diottaedrica presumibilmente ricca in ferro;
- masserelle di solfuri: fra questi, solfuri di rame riconoscibili per la vivace iridescenza verde-bluastro.

Studio chimico e roentgenografico dei granati e delle vesuviane

Su granati e vesuviane si è concentrato lo studio sperimentale in maniera più particolareggiata e approfondita, sia perchè nelle loro variazioni forniscono indispensabili elementi per le ricostruzioni paragenetiche cui tende questo lavoro, sia perchè siamo interessati a una raccolta sistematica di dati sui minerali degli skarns ai fini di verifiche di tipo cristallografico.

Si sono studiati sette campioni di granato (G) (di cui solo cinque chimicamente) e quattro di vesuviana (V), così caratterizzati:

- G₁ - granato bruno-nero, in cristalli limpidi, mostranti frequentemente frattura concoide;
 - G₂, G₃ - di colore beige, di due tonalità diverse (più o meno carica), in frammenti trasparenti ed elevata lucentezza;
 - G₄ - bianco-latteo, in individui con scarsa trasparenza;
 - G₅ - rosa-pallido, in frammenti trasparenti sempre privi di indicazioni morfologiche;
 - G₆ - bianco, in frammenti irregolari e con lucentezza opaca fino a terrosa.
- G₁ - G₂ - G₃ - G₄ - G₆, provengono dallo stesso campione a mano e i primi quattro sono in paragenesi con vesuviana, serpentino alluminifero e smectite; l'ultimo spesso associato a calcite. G₅ proviene da un campione diverso ed è in paragenesi con vesuviana, brucite e clorite;
- G₇ - bianco, in individui di forma prismatica tozza a base quadrata e a lucentezza opaca. È associato a vesuviana (V₃) e deriva dalla sua trasformazione;
 - V₁ - vesuviana giallo-arancio, in frammenti irregolari e lucentezza opaca;
 - V₂ - giallo-pallida, in individui con lucentezza quasi opaca;

(2) Sia il serpentino che il fillosilicato a 14,5 Å sono stati separati per sedimentazione frazionata da porzioni precedentemente arricchite. Il loro studio roentgenografico è stato condotto con diffrattometro Philips su preparati orientati ed anche disorientati per la verifica delle costanti cristallografiche. I preparati orientati sono stati esaminati al naturale, dopo glicolazione e dopo riscaldamento a temperature prestabilite, ricorrendo all'apparato riscaldante proposto da MORANDI et al. (1976-77).

- V₃ - giallo-miele, in cristalli tabulari prismatici, sempre ben formati, con lucentezza da vitrea a translucida;
- V₄ - giallo-pallida, in cristalli piccoli, ma sempre morfologicamente definiti, con lucentezza da vitrea a quasi adamantina, e costituente le vene intersecanti lo skarn.

Nelle tabelle 2, 3, 4, 5, relative ai granati, si riportano rispettivamente le analisi chimiche ⁽¹⁾ espresse in percentuali degli ossidi, le ricostruzioni dei termini finali puri (RICKWOOD, 1968; HUGGINS et al., 1977 a), le formule cristallografiche calcolate sulla base di 24 ossigeni accettando il presupposto di una sostituzione $\text{Si} \rightleftharpoons 4 \text{OH}$ per i termini idrati (BELYANKIN et al., 1941; FRANKEL, 1959; DEER et al., 1962; RICKWOOD, 1968), le costanti cristallografiche ricavate dagli esami diffrattometrici ⁽³⁾. Nelle Tabb. 6, 7, 8 si riferiscono analogamente i dati chimici ⁽¹⁾, cristallografici, cristallografici ⁽³⁾ delle vesuviane.

Dal punto di vista composizionale, i granati G₁, G₃, G₄ rappresentano a una prima approssimazione termini di miscela della serie granditica, caratterizzati da una decrescita graduale di Ca, Fe³⁺, Fe²⁺, Ti, cui si accompagna un aumento analogamente regolare di Al ed Mg. Soltanto il campione G₁ è del tutto anidro: dallo studio termico ponderale ⁽⁴⁾, per la somma ($\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^-$), si ottiene un valore in % inferiore a 0,30. La presenza, negli altri due campioni, di una componente di idrogranato, anche questa gradualmente in aumento, risulta chiaramente nella Tab. 3 (% di idrogrossularia) e nella Tab. 4 (entità della sostituzione $\text{Si} \rightleftharpoons 4 \text{OH}$). Nelle ricostruzioni cristallografiche si è preferito attribuire a Ti la coordinazione 6 dell'aggruppamento R³⁺, piuttosto che la coordinazione 4 in sostituzione di Si. Il comportamento cristallografico di Ti nei silicati è, a tutt'oggi, dibattuto (MILTON et al., 1961; ITO et al., 1967; HOWIE et al., 1968; HARTMAN, 1969; HUGGINS et al., 1977 a, 1977 b): la nostra scelta deriva dall'osservazione che: 1) il campione G₁ ha l'aggruppamento Z del tutto saturato dagli ioni Si, per cui la sistemazione di Ti (anche in alto tenore) non trova alternativa; 2) il titanio mostra una correlazione positiva con Fe³⁺ e quindi con la componente andraditica (questa situazione è riferita anche dalla letteratura; RICKWOOD, 1968); 3) gli studi di HUGGINS et al. (1977 a e b), che utilizzano a questo scopo esami di spettroscopia Mössbauer su composizioni sintetiche di granati di titanio, portano alla verifica che, nei granati,

⁽³⁾ Per il calcolo delle costanti cristallografiche sono stati eseguiti diffrattogrammi con apparato Philips, provvisto di radiazione CoK α per il campione G₁ e CuK α per tutti gli altri, operando con le seguenti condizioni sperimentali: slitte 1°-0,1°-1°; velocità 1/4°/min.; T.C. 4 secondi; silicio come standard interno. I parametri della cella sono stati calcolati con il metodo di raffinamento dei minimi quadrati.

⁽⁴⁾ Il dosaggio di H₂O⁺, sia per i granati, sia per le vesuviane, è stato eseguito mediante TG e per via ponderale dopo numerosi cicli di riscaldamento, intervallati di 50° C. I prodotti dei riscaldamenti superiori a 700° C sono stati controllati per via diffrattometrica allo scopo di definire la temperatura limite della deossidrilazione e l'eventuale comparsa di prodotti di reazione. Queste ultime prove hanno fornito materiale utile per uno studio in corso sul comportamento termico di vesuviane e idrogranati.

TABELLA 2
*Analisi chimiche dei granati
ed idrogranati*

	G ₁	G ₃	G ₄	G ₅	G ₆
SiO ₂	37,77	35,77	35,50	35,54	32,14
Al ₂ O ₃	10,03	19,61	21,59	22,34	21,38
TiO ₂	3,64	1,57	0,48	0,34	0,21
Fe ₂ O ₃	12,86	6,12	4,08	4,50	1,95
FeO	2,19	0,51	0,31	0,64	0,76
MnO	0,17	0,13	0,05	0,09	0,16
MgO	0,92	3,15	5,26	1,86	16,37
CaO	32,72	31,60	29,65	33,41	17,68
H ₂ O ⁺	n.d.	1,66	2,61	1,20	8,32
H ₂ O ⁻	n.d.	0,20	0,40	0,15	1,44
	100,30	100,32	99,93	100,07	100,41

TABELLA 3
*Ricostruzione dei termini finali puri
dei granati ed idrogranati*

	G ₁	G ₃	G ₄	G ₅	G ₆
Py	3,60	12,06	19,67	7,08	56,41
Al	4,81	1,09	0,65	1,36	1,47
Sp	0,38	0,28	0,11	0,20	0,32
	8,79	13,43	20,43	8,64	58,20
An	38,12	17,73	11,58	12,99	5,08
Ti-An	13,50	5,70	2,12	1,24	0,68
	51,62	23,43	13,70	14,23	5,76
Gr	39,59	56,03	54,95	72,02	6,60
H-Gr	--	7,11	10,92	5,11	29,44
	39,59	63,14	65,87	77,13	36,04

H₂O⁺ è stata controllata mediante analisi TG (⁴), che hanno consentito di osservare l'andamento della reazione di disidratazione e l'interruzione di questa a partire dalla *T* di 850° C.

« the relative presence for the tetrahedral site must be in the order Al ≥ Fe > Ti ».

Crediamo infine significativo l'aumento del tenore di Mg passando dalla prima alla terza frazione di granato esaminato, che indica una variazione, in aumento, nell'entità della soluzione solida della serie granditica con la serie pirlspatica.

Sotto un profilo classificativo questi tre campioni, che rappresentano prodotti di zonature e/o di smistamento di composizioni di più alta temperatura originariamente omogenee, sono delle soluzioni solide che partecipano delle componenti di tre serie isomorfe, tenendo conto anche della serie di granati di Ti: andradite - melanite - schorlomite.

Il campione G₅, in paragenesi con vesuviana e brucite, è un termine prevalentemente grossularitico con la più bassa percentuale di componente pirlspatica, con basso Ti e con il più scarso tenore di idrogranato.

Il campione G₆ infine, ha composizione del tutto diversa, essendo costituito da componente pirlspatica prevalente su quella granditica e in un rapporto di miscela inconsistente con quanto riferisce la letteratura su questo argomento, sia su base statistica, sia sperimentale. Il campione inoltre è quello a più alto grado di idratazione, contenendo, in termini molari, il 30 % di fase idrata. L'attendibilità dell'analisi, con particolare attenzione al rapporto Ca/Mg, è stata ripetutamente verificata anche su frazioni ottenute mediante distinte operazioni di separazione; l'accuratezza del dosaggio di

Le ricostruzioni cristallografiche per i primi quattro campioni esaminati trovano ottimo riscontro nelle variazioni delle costanti cristallografiche (Tab. 5). In particolare, si può osservare per questi campioni la graduale contrazione del lato

TABELLA 4
Formule cristallografiche dei granati ed idrogranati

	G_1	G_3	G_4	G_5	G_6
Si	5,977	5,362	5,223	5,353	4,370
OH/4	—	0,445	0,641	0,301	1,886
Al	0,023	0,193	0,136	0,346	—
	<u>6,000</u>	<u>6,000</u>	<u>6,000</u>	<u>6,000</u>	<u>6,256</u>
Al	1,848	3,271	3,608	3,620	3,426
Ti	0,433	0,177	0,053	0,038	0,021
Fe ³⁺	1,531	0,691	0,452	0,510	0,199
	<u>3,812</u>	<u>4,139</u>	<u>4,113</u>	<u>4,168</u>	<u>3,646</u>
Fe ²⁺	0,290	0,064	0,038	0,081	0,086
Mn	0,023	0,016	0,006	0,012	0,018
Mg	0,217	0,704	1,154	0,418	3,318
Ca	5,547	5,075	4,674	5,391	2,575
	<u>6,077</u>	<u>5,859</u>	<u>5,872</u>	<u>5,902</u>	<u>5,997</u>

frazioni separate e riconosciute equivalenti per composizione, densità, suscettibilità magnetica. Da tutti è risultata chiaramente la natura di idrogranato del ma-

teriale, denunciato in ogni caso dall'alto valore di a_0 , ma si è potuta riconoscere anche l'esistenza di situazioni strutturali differenti, riferibili all'omogeneità o meno dello stato di idratazione del campione stesso.

Sul campione G_6 si sono eseguiti parecchi esami diffrattometrici su singole frazioni separate e riconosciute equivalenti per composizione, densità, suscettibilità magnetica. Da tutti è risultata chiaramente la natura di idrogranato del ma-

TABELLA 5
Costanti cristallografiche dei granati ed idrogranati

	a_0 (Å)	V (Å) ³
G_1	11,9498 $\pm$ 0,0018	1706,39 $\pm$ 0,44
G_2	11,9312 $\pm$ 0,0018	1698,44 $\pm$ 0,43
G_3	11,9117 $\pm$ 0,0074	1690,14 $\pm$ 1,81
G_4	11,8736 $\pm$ 0,0011	1673,97 $\pm$ 0,27
G_5	11,8769 $\pm$ 0,0008	1675,38 $\pm$ 0,20
G_6 (1)	11,8805 $\pm$ 0,0026	1676,89 $\pm$ 0,63
G_6 (2)	12,1434 $\pm$ 0,0041	1790,68 $\pm$ 1,04
G_7	12,0498 $\pm$ 0,0083	1749,61 $\pm$ 2,09

Nella Tab. 5 è stata riportata la situazione che è apparsa più indicativa del fenomeno e che si è ottenuta da una frazione la cui diffrattometria comprendeva due distinti patterns di riflessi, riferibili alla coesistenza di due fasi (G_6 (1); G_6 (2)) rispettivamente a medio e massimo grado di idratazione. Questa interpretazione è stata accertata dallo studio roentgenografico dei prodotti di riscalda-

TABELLA 6
Analisi chimiche delle vesuviane

	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄
SiO ₂	35,28	35,37	34,24	35,87
Al ₂ O ₃	19,07	19,17	19,60	19,03
TiO ₂	0,08	0,09	0,08	0,16
Fe ₂ O ₃	0,97	1,33	2,26	1,44
FeO	0,38	1,12	0,52	1,32
MnO	0,15	tr.	0,05	0,03
MgO	7,64	6,74	4,78	3,98
CaO	32,05	32,65	33,99	35,57
H ₂ O ⁺	4,64	4,13	4,89	3,16
H ₂ O ⁻	0,22	0,00	0,10	0,00
	100,48	100,60	100,51	100,56

TABELLA 7
Formule cristallografiche delle vesuviane

	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄
Si	16,042	16,193	15,663	16,729
Al	1,958	1,807	2,337	1,271
	18,000	18,000	18,000	18,000
Al	8,262	8,537	8,231	9,189
Ti	0,027	0,031	0,027	0,056
Fe ³⁺	0,332	0,458	0,778	0,505
Fe ²⁺	0,144	0,429	0,199	0,515
Mn	0,058	—	0,019	0,012
Mg	5,179	4,600	3,260	2,767
	14,002	14,055	12,514	13,044
Ca	15,615	16,015	16,660	17,774
OH	14,074	12,612	14,922	9,830

TABELLA 8
Costanti cristallografiche delle vesuviane

	a ₀ (Å)	c ₀ (Å)	v (Å) ³
V ₁	15,5687 ±0,0040	11,8128 ±0,0049	2863,21 ±1,56
V ₂	15,5534 ±0,0043	11,8298 ±0,0047	2861,73 ±1,60
V ₃	15,5762 ±0,0055	11,8143 ±0,0079	2866,36 ±2,39
V ₄	15,5764 ±0,0029	11,8278 ±0,0039	2869,70 ±1,21

mento del materiale: per questo, già a 300° C, infatti, si è ottenuta l'unificazione dei due patterns di diffrazione; a 600° C e a temperature superiori, fino a 850° C (cioè fino al completamento della reazione di disidratazione) si è registrato lo schema di diffrazione di un granato di composizione prevalentemente grossularitica (a 600° C: a₀ = 11,87 Å), affiancato dalle riflessioni, via via più marcate, che sono tipiche della forsterite. È evidente la riduzione dell'intervallo di miscela fra serie piralspitica e granditica, passando da fasi idrate a fasi anidre e l'allontanamento di Mg dal reticolo del-

l'idrogranato al procedere della deossidazione con la conseguente formazione di un silicato di magnesio del tipo della forsterite.

Nella Tab. 5 si trovano infine riportati i dati delle costanti cristallografiche del granato Gr, che si è visto coesistere, come prodotto di trasformazione, con la vesuviana V₃; questi confermano ulteriormente il prevalere, nelle associazioni dello skarn in esame, di granati in condizione di marcata idratazione.

Nelle Tabb. 6 e 7 si riferiscono le analisi chimiche delle vesuviane e i relativi coefficienti per gli ioni nella formula, estrapolati sulla base di 76 (O,OH) (DEER et al., 1962).

Senza entrare, in questa sede, nel merito della problematica, tuttora aperta, della cristallografia delle vesuviane, i rilievi che ci sembrano di maggiore interesse ai fini dell'obiettivo di questo studio sono:

- a) l'alto contenuto di Al e l'ampia vicariabilità Al-Si; viceversa lo scarso tenore sia di Fe^{3+} , sia di Fe^{2+} ;
- b) lo stato di idratazione elevato (⁴) dei campioni V₁, V₂, V₃; meno marcato del campione V₄;
- c) il contenuto particolarmente alto di Mg nei campioni V₁ e V₂, e comunque mediamente alto (ai limiti superiori dell'intervallo che si riscontra per le vesuviane di Mg) per i campioni V₃ e V₄. Il reperto ci sembra debba essere sottolineato, dato che: 1) la percentuale media di MgO, ricavata da 52 analisi raccolte dalla letteratura, è 3,40; 2) all'interno di queste 52 analisi si trovano soltanto tre analisi con MgO fra 5 % e 6 % (KUNZ, 1904; SHABYNIN, 1968) e due con MgO superiore a 7 % (SHABYNIN, 1968); 3) le vesuviane sintetiche ottenute da WALTER (1966) hanno un contenuto in MgO fra 4,0 e 4,5 %; 4) la percentuale di MgO delle vesuviane è vista, in letteratura (BILGRAMI, 1960; SHABYNIN, 1968), in relazione con il tipo di paragenesi, e i tenori più alti di questo ossido si riscontrano in associazioni con: granato-pirosseno; grossularia-calcite-brucite; granato-serpentino.

Nell'ambito, poi, della nostra casistica, sembrerebbe di poter dire che i termini più ricchi in magnesio sono anche quelli di più alta temperatura di formazione: soltanto il campione V₄, che dalle relazioni giaciturali e paragenetiche interpretiamo di bassa termalità, ha un valore di MgO ai limiti superiori della norma.

Riguardo alle caratteristiche strutturali, le costanti cristallografiche riportate in Tab. 8 appaiono in accordo con i dati della letteratura per vesuviane di queste composizioni (WARREN et al., 1931; CODA et al., 1970; IRO et al., 1970): le differenze fra campioni risultano troppo esigue, e la campionatura è d'altronde troppo ridotta, per estrarre sicure correlazioni composizione-struttura. Vale comunque la pena sottolineare la somiglianza del lato c_0 delle vesuviane con il lato a_0 dei granati di tipo da grossularitico e granditico con cui le prime coesistono.

In questa sede, accenniamo solo brevemente alla geochimica degli elementi minori dei granati e delle vesuviane esaminate. Da esami spettrografici qualitativi (⁵) elementi in comune e quasi generalizzati per entrambi i gruppi di minerali sono: Rb, Ba, Sr, V, W, Cu; Be, B, Ni, Co, abituali per le vesuviane, sono presenti con sicurezza nel solo granato a più alta componente andraditica (G₁); Rb nei granati sembra contenuto in tenori maggiormente significativi.

(⁵) Gli esami spettrografici qualitativi sono stati eseguiti negli intervalli di lunghezza d'onda da 2450 Å a 3500 Å e da 3900 Å a 5600 Å. Ringraziamo il Dr. G. BOCCHI per la sua collaborazione nell'esecuzione di queste analisi.

Conclusioni

Nel complesso, lo studio particolareggiato di questo skarn, attraverso l'esame di parecchie sezioni sottili e la definizione delle variazioni compositive dei suoi due costituenti principali, consente di trarre osservazioni e di formulare alcune ipotesi, sia di tipo cristalloghchimico-mineralogico, sia paragenetico.

Su un piano cristalloghchimico possiamo mettere in rilievo due dati:

- 1) l'idratazione sembra ampliare l'intervallo di soluzione solida fra serie pirlalpitica e serie grossularitica, nell'ambito dei granati: in particolare favorisce, e in grado notevole, la vicariabilità Mg-Ca: a sostegno di questa ipotesi riferiamo il rinvenimento in bibliografia (TSAO YUNG LUNG, 1965) di un'analisi di idrogranato (costituente di uno skarn al contatto di una pirossenite) contenente 9,96 % di MgO. La stabilità di queste fasi appare limitata e la disidratazione porta rapidamente all'espulsione di Mg dal reticolo;
- 2) il reticolo della vesuvianite, in presenza di una disponibilità dell'ambiente chimico e per condizioni genetiche di più alta temperatura, può ospitare un tenore di Mg eccedente quello del suo intervallo compositivo abituale senza subire modificazioni strutturali significative. Su questo fenomeno non sembra avere un effetto determinante la P_{H_2O} .

Accenniamo infine alla possibilità di una ripartizione regolata, su base cristalloghchimica, di Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe_{tot} , fra granati e vesuviane coesistenti: posta una maggiore possibilità dei granati di incamerare ferro, sembrerebbe che Fe^{2+} preferisca il reticolo delle vesuviane, Fe^{3+} quello dei granati. L'osservazione tuttavia deve essere verificata su una casistica maggiore e su differenti situazioni genetiche.

Dal punto di vista paragenetico, lo studio ha portato al riscontro, nell'aureola di contatto investigata, di molteplici paragenesi, rappresentanti singoli equilibri locali, che si associano in un ambito spaziale anche molto ristretto (come può essere quello delle dimensioni del campione a mano).

Tutte le paragenesi osservate:

- 1) granato (di tipo variamente granditico) + vesuviana + brucite + clorite;
- 2) granato (prevalentemente grossularitico) + diopside;
- 3) granato (da granditico a grossularitico mediamente pirlalpitico) + vesuviana (ad alto Mg) + serpentino + smectite;
- 4) idrogranato (ad alta componente piropica) + vesuviana (ad Mg medio) + calcite;
- 5) vesuviana + idrogranato (a componente piropica prevalente),

sono caratterizzate da minerali portatori di magnesio, e il magnesio, in questi, è ripartito in modo variabile, ma chiaramente in funzione della presenza di acqua e della temperatura. Ne ricaviamo che la composizione complessiva del sistema, che si è andata instaurandosi in questa aureola al seguito della mobilitazione metasomatica, giace all'interno del sistema $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ e in particolare sul piano anortite-diopside-spinello o in prossimità di questo (ma dalla parte di Mg) che separa paragenesi anidre ricche in calcio e paragenesi idrate ricche in

magnesio (CHINNER et al., 1958-59; YODER et al., 1958-59; YODER et al., 1960; CHINNER et al., 1960). La localizzazione compositiva in vicinanza del piano di separazione dei due campi sarebbe a nostro avviso indicata dalla labilità degli equilibri che si sono prodotti di fronte alle situazioni, complesse e mutevoli delle loro sovrapposizioni, del potenziale chimico degli elementi, della mobilità delle fasi fluide, ecc.

La composizione chimica di queste paragenesi pone il problema della provenienza del magnesio e del suo arricchimento locale. Poichè gli skarns dei contatti delle aree Predazzo-Monzoni (contatti fra calcari ladinici ed anisici e litotipi complessivamente monzonitici) risultano frequentemente dei « calc-skarns » con composizioni che giacciono nel sistema precedentemente riportato nel campo delle paragenesi anidre ricche di calcio, non ci sembra azzardata l'ipotesi che nel caso in esame la presenza, nella zona dei contatti, di propaggini filoniane differenziate in senso altamente femico abbia un'incidenza determinante sul chimismo e sulla mineralogia di questo skarn, in tutte le sue variazioni paragenetiche.

L'ampia e varia distribuzione di differenziazioni di vario tipo, all'interno delle diverse facies litologiche costituenti l'intrusione dei Monzoni, rende, sulla base di queste osservazioni, estremamente interessante la verifica sistematica delle composizioni e delle paragenesi degli skarns in funzione delle rocce magmatiche che li determinano.

BIBLIOGRAFIA

- BELYANKIN D.S., PETROV V.P. (1941) - *The grossularoid group (hibschite, plazoitte)*. Amer. Miner., 26, 450-453.
- BILGRAMI S.A. (1960) - *Serpentine-limestone contact at Taleri Mohammad Jan Znob Valley, West Pakistan*. Amer. Miner., 45, 9-10.
- BOCCHI G., VIANELLO G. (1971) - *Messa a punto di un metodo per il dosaggio del Fe nelle rocce ignee*. Miner. Petr. Acta, 17, 75-83.
- BONDI M., MORANDI N., NANNETTI M.C., PIRANI R. (1976-77) - *The biotite from litofacies of the Monzoni intrusive complex - Part I: Crystal-chemical and geochemical study*. Miner. Petr. Acta, 21, 1-27.
- CASTELLARIN A., ROSSI P.L., SIMBOLI G., SOMMAVILLA E., DE LUCA A. (1976-77) - *Dati geologici e petrografici sul Gruppo del Buffaure*. Miner. Petr. Acta, 21, 165-187.
- CHINNER G.A., SCHAIRER J.F. (1958-59) - *The Join Grossularite-Pyropo at Atmospheric Pressure*. Carnegie Inst. Washington, Year Book, 58, 107-109.
- CHINNER G.A., SCHAIRER J.F. (1960) - *Grossularite-pyropo at atmospheric pressure, and its bearing on the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂*. Carnegie Inst. Washington, Year Book, 59, 72-76.
- CODA A., DELLA GIUSTA A., ISETTI G., MAZZI F. (1970) - *On the crystal structure of vesuvianite*. Atti Accad. Sci. Torino, 105, 1-22.
- DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN J. (1962) - *Rock forming minerals*. Longmans, London, 1, 77-104.
- DEL MONTE M., PAGANELLI L., SIMBOLI G. (1967) - *The Monzoni intrusive rocks. A modal and chemical study*. Miner. Petr. Acta, 13, 67-74.
- FABBRI B., PAGANELLI L. (1976-77) - *Studio geochimico-petrografico delle rocce intrusive dei M.ti Monzoni: distribuzione di Sr, Ba, Cr, V, Fe, Mg, Mn e Ti*. Miner. Petr. Acta, 21, 53-65.
- FERRARA G., LUCCHINI F., MORTEN L., RITA F., ROSSI P.L., SIMBOLI G. (1974) - *Clinopyroxenite inclusions in the triassic volcanic rocks from Latemar, Predazzo, North Italy*. Rend. Soc. It. Miner. e Petr., 30, 167-189.

- FLEISCHER M. (1937) - *The relation between chemical composition and physical properties in the garnet group*. Amer. Miner., 22, 751-759.
- FRANKEL J. J. (1959) - *Uvarovite garnet and South African Jade (hydrogrossular) from the Bushveld complex*, Transvaal. Amer. Miner., 44, 565-591.
- GALLITELLI P., SIMBOLI G. (1970) - *Ricerche petrografiche e geochimiche sulle rocce di Predazzo e dei Monzoni (prov. Trento, Italia) svolte nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bologna negli anni 1962-1970*. Miner. Petr. Acta, 16, 221-238.
- GALLITELLI P., SIMBOLI G. (1971) - *Petrological and Geochemical Research on the Rocks of Predazzo and Monzoni (North Italy)*. Verh. Geol. Bundesanstalt, 1971, 326-343.
- HARTMAN P. (1969) - *Can Ti replace Si^{4+} in silicates?* Miner. Mag., 37, 366-369.
- HOWIE R. A., WOOLLEY A. R. (1968) - *The role of titanium and the effect of TiO_2 on the cell-size, refractive index, and specific gravity in the andradite-melanite-schorlomite series*. Miner. Mag., 36, 775-790.
- HUGGINS F. E., VIRGO D., HUCKENOLZ H. G. (1977 a) - *Titanium-containing silicate garnets. I. The distribution of Al, Fe^{3+} , and Ti^{4+} between octahedral and tetrahedral sites*. Amer. Miner., 62, 475-490.
- HUGGINS F. E., VIRGO D., HUCKENOLZ H. G. (1977 b) - *Titanium containing silicate garnets. II. The crystal chemistry of melanites and schorlomite*. Amer. Miner., 62, 646-665.
- ITO J., FRONDEL C. (1967) - *Synthetic zirconium and titanium garnets*. Amer. Miner., 52, 773-781.
- LIU J. G. (1973) - *Synthesis and stability relations of epidote $Ca_2Al_2FeSi_3O_{11}(OH)$* . Journ. Petrol., 14, 381-413.
- KUNZ G. F. (1904) - *Californite (Vesuvianite) a new ornamental stone*. Amer. Journ. Science, 16, 397-398.
- MC CONNELL D. (1939) - *Note on the chemical similarity of idocrase and certain garnets*. Amer. Miner., 24, 62-63.
- MILTON C., INGRAM B. L., BLADE L. V. (1961) - *Kimzeyite, a zirconium garnet from Magnet Cove, Arkansas*. Amer. Miner., 46, 533-548.
- MORANDI N., POPPI L., GRASSI G. (1976-77) - *Semplice apparato riscaldante per la tecnica diffrattometrica di preparati orientati di argille*. Miner. Petr. Acta, 21, 145-148.
- RICKWOOD P. C. (1968) - *On recasting analyses of garnet into end-member molecules*. Contr. Miner. Petrol., 18, 175-198.
- SHABYNIN L. I. (1968) - *The geochemical conditions for formation of idocrase in skarns*. Geochem. Intern., 5, 996-1009.
- SKINNER B. J. (1956) - *Physical properties of end-members of the garnet group*. Amer. Miner., 41, 428-436.
- SRIRAMADAS A. (1957) - *Diagrams for the correlation of unit cell edges and refractive indices with the chemical composition of garnets*. Amer. Miner., 42, 294-298.
- STOCKWELL C. H. (1927) - *An X-ray study of the garnet group*. Amer. Miner., 12, 327-344.
- TJERK V. P. (1961) - *Differentialthermoanalyse von Vesuvian*. Boll. Svizz. Min. Petrog., 41, 325-334.
- TSAO YUNG LUNG (1965) - *Hydrougrandite, une nouvelle variété d'hydrogrenat de Hsiao-sunghan*. Acta Geol. Sin., 1964, 44, 2, 219 (fide Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 1965, 88, 359, Abstract).
- WALTER L. (1966) - *Synthesis and composition of idocrase in the system $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$* . Geol. Soc. Amer. Ann. Meet. Program. Abstr., 235 (fide ITO J.-AREM J.E., 1970, *Idocrase synthesis, phase relations and crystal chemistry*. Amer. Miner., 55, 880-912).
- WARREN B. E., MODELL D. I. (1931) - *On the structure of vesuvianite: $Ca_{10}Al_4(Mg,Fe)_2Si_8O_{34}(OH)_4$* . Zeits. Krist., 78, 422-432.
- WINCHELL H. (1958) - *The composition and physical properties of garnet*. Amer. Miner., 43, 595-600.
- YODER H. S. Jr., CHINNER G. A. (1958-59) - *Grossularite-Almandite-Pyrope-Water System*. Carnegie Inst. Washington, Year Book, 58, 109-112.
- YODER H. H. Jr., CHINNER G. A. (1960) - *Grossularite-pyrope-water system at 10,000 bars*. Carnegie Inst. Washington, Year Book, 59, 78-81.