

Meccanismi di bilancio delle cariche nella sostituzione phengite-muscovite in porfiroidi del Comelico (Alto Adige, Italia)

RENZO DE PIERI

Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica, Università di Palermo, Via Archirafi 36, 90123 Palermo, Italia

DANIELA STILLONE

Dipartimento di Mineralogia e Petrologia, Università di Padova, Corso Garibaldi 37, 35100 Padova, Italia

RIASSUNTO. — In questa nota vengono discussi alcuni peculiari meccanismi di sostituzione, coinvolgenti le posizioni reticolari tetraedrica ed ottaedrica delle phengiti di 17 «porfiroidi» del Comelico.

Le cariche negative da saturare, generate dalla sostituzione crescente di Si da parte di Al^{IV} nel sito tetraedrico e dalla concomitante diminuzione di Al^{VI} nel sito ottaedrico, sarebbero compensate dall'aumento di cariche positive in posizione ottaedrica, legato ad una maggiore popolazione di detto sito da parte di Mg, di modo che la somma dei cationi in esso presenti passa da 3.95 a 4.30 circa.

La preferenza per questo meccanismo di compenso rispetto ad altri più comuni (aumento di Al^{VI} , di Ti o di Fe^{3+}) viene discussa alla luce del contesto petrologico accertato.

Parole chiave: phengiti, Comelico, (N-Italia), chimismo, meccanismi di compenso.

ABSTRACT. — Some peculiar mechanisms of substitutions regarding tetrahedral and octahedral sites in the phengites from seventeen «porphiroid» samples from Comelico (N-Italy) are discussed.

The negative charges, to be saturated, generated by increasing replacement of Al for Si in tetrahedral sites and by decrease of Al^{VI} in octahedral sites, would be balanced by the increase of positive charges in octahedral position.

This increase is linked to a larger population of Mg, so that the sum of cations in that sites goes up from 3.95 to about 4.30.

This balancing mechanism, instead of others more common (increase of Al^{VI} , Ti, or Fe^{3+}), is discussed taking into consideration the petrological context.

Key words: phengites, Comelico (N-Italy), chemistry, balancing mechanism.

Premessa

In un precedente lavoro (DE PIERI et al., 1989) sono stati esposti i risultati delle analisi chimiche alla microsonda eseguite su 51 campioni di miche chiare presenti in «porfiroidi» del Comelico ed in gneiss occhiadini intercalati in Valle Aurina nel basamento austroalpino a sud della finestra dei Tauri (Pusteria).

I dati analitici indicano che tutte le miche chiare studiate sono phengitiche, come appare anche dal diagramma di Fig. 1, dal momento che contengono da 0.58 a 1.35 atomi di $(Mg + Fe^{2+})$ per unità di formula. Tenuto conto del fatto che l'entità della sostituzione di atomi bivalenti nei termini teorici puri può raggiungere al massimo due posizioni reticolari ottaedriche su quattro nella leucophillite, è ovvio concludere che la misura della sostituzione di molecola ferriphengitica $[K_2Al_2(Mg + Fe^{2+} + Mn)Fe^{3+}(AlSi_7)O_{20}(OH)_4]$ in quella muscovitica $[K_2Al_4(Al_2Si_6)O_{20}(OH)_4]$ è considerevole, tanto che le miche di alcuni campioni, soprattutto di «porfiroidi», si proiettano nel campo ferriphengite-leucophillite.

Molto buona risulta l'ovvia correlazione lineare negativa tra $(Al^{VI} + Fe^{3+} + 4/3Ti)$ e $(Mg + Fe^{2+} + Mn)$: però, con riferimento alla Fig. 1, la linea che meglio approssima la disposizione dei punti (linea tratteggiata) mostra pendenza leggermente maggiore di quella della retta congiungente le composizioni teo-

riche della muscovite e della ferriphengite (linea continua).

Nel diagramma di Fig. 2 i punti rappresentativi delle miche studiate cadono in due campi. Di questi uno è relativamente ristretto ed in esso cadono le miche degli gneiss e di alcuni porfiroidi (simboli vuoti). L'altro indica una

mero di atomi calcolato sulla base di 22(O).

Discussione

Nei fillosilicati della serie ferriphengite-muscovite un aumento del numero di atomi di Al in posizione tetraedrica determina una

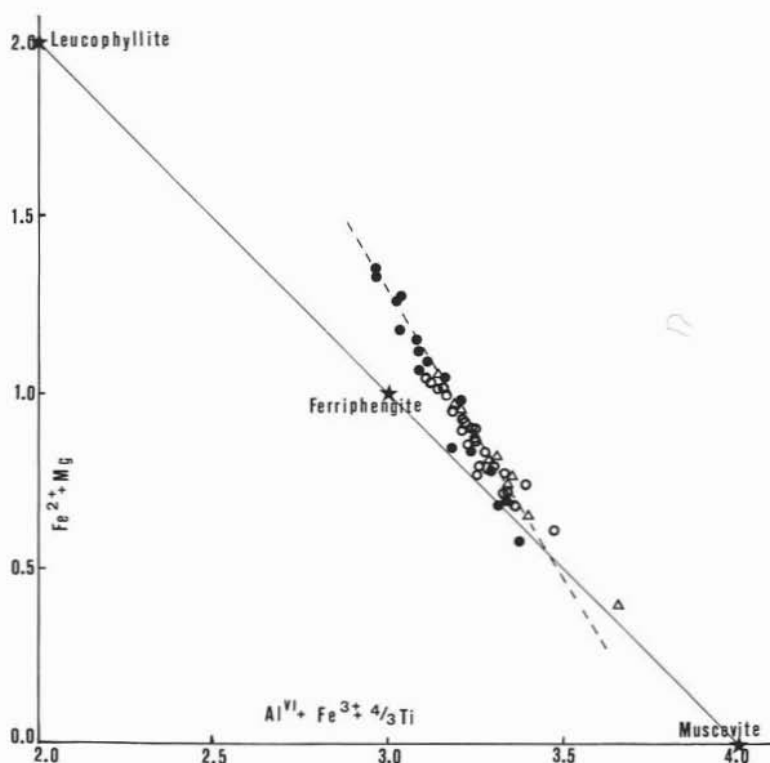


Fig. 1. — Variazione dei contenuti in atomi tri- e tetraivalenti rispetto a quelli bivalenti nella posizione reticolare ottaedrica delle phengiti studiate da DE PIERI R., SASSI F.P., STILLONE D. (1989). Con cerchio pieno sono rappresentate le phengiti dei «porfiroidi» prese in esame in questo lavoro, con triangolo vuoto quelle dei restanti «porfiroidi» e con cerchio vuoto quelle degli gneiss occhiadini. La linea tratteggiata attraverso i punti proiettati, così come quelle a tratto continuo delle Figure 2, 4, 5, sono state tracciate per mezzo dei minimi quadrati.

correlazione positiva tra Al^{IV} ed $(Fe_{tot} + Mg)$ ed in esso si allineano le miche chiare dei restanti porfiroidi (cerchi pieni). Quest'ultimo andamento mette in evidenza peculiari meccanismi di sostituzione, coinvolgenti le posizioni reticolari tetraedrica ed ottaedrica.

In questa nota vengono proposti alcuni meccanismi per spiegare inconsueti comportamenti rilevati nelle miche studiate, delle quali in Tabella 1 vengono riportati, da DE PIERI et al. (1989), la composizione chimica ed il nu-

crescita indiretta di cariche negative da saturare; il compenso più semplice può essere raggiunto attraverso un aumento delle cariche positive a livello ottaedrico mediante sostituzione di cationi bivalenti con cationi tri- o tetraivalenti: il polo estremo di questo meccanismo è la scomparsa dei primi e la formazione della muscovite ideale. Ci si dovrebbe pertanto attendere una diminuzione dei cationi bivalenti con il crescere di Al^{IV} ; ma nelle miche di questi 17 «porfiroidi» il diagramma di

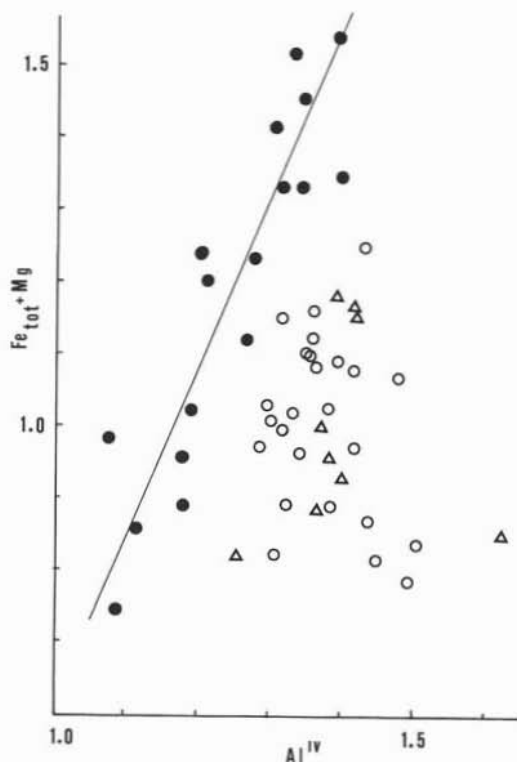


Fig. 2. — Variazione dei contenuti in atomi di Al^{IV} rispetto a quelli di $(Fe_{tot} + Mg)$ delle phengiti studiate da DE PIERI R., SASSI F.P., STILLONE D. (1989). Simboli come in Figura 1. La linea continua è stata tracciata attraverso le 17 phengiti prese in considerazione in questo lavoro.

Fig. 2 mostra un comportamento opposto.

Tale comportamento è ancor più sorprendente se si considera che fra i cationi bivalenti ed Al^{VI} esiste la prevista correlazione negativa (Fig. 1) e che, a dispetto di quanto in precedenza indicato per le sostituzioni nella serie ferriphengite-muscovite, esiste una correlazione negativa tra Al^{IV} ed $(Al^{VI} + Fe^{3+} + 4/3Ti)$ (Fig. 3a). Il confronto fra i diagrammi delle Figure 3a e 3b indica che, non essendoci in pratica correlazione fra Fe_{tot} ed Al^{IV} , la correlazione negativa di Figura 3a è imposta da Al^{VI} , cioè dalla forte correlazione negativa $Al^{VI}-Al^{IV}$. D'altra parte la Figura 3c indica chiaramente la correlazione positiva fra Mg ed Al^{IV} .

Alla luce dei risultati esposti è stimolante indagare sui meccanismi per mezzo dei quali è stata raggiunta la neutralità nel bilancio elettrostatico delle cariche.

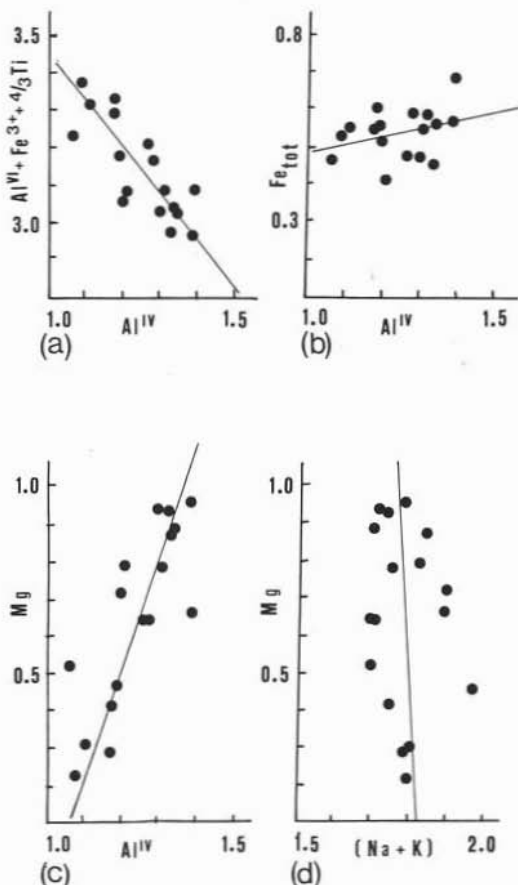


Fig. 3. — (a), (b), (c): Variazione dei contenuti in atomi di $(Al^{VI} + Fe^{3+} + 4/3Ti)$, di Fe_{tot} e di Mg in posizione reticolare ottaedrica rispetto a quelli di Al^{IV} in tetraedrica.

(d): Variazione dei contenuti in atomi di $(Na + K)$ rispetto a quelli di Mg nelle phengiti analizzate.

Essendo sostanzialmente ininfluenti nel processo di riequilibratura i contributi interstrato ad alta coordinazione, i meccanismi di compenso devono essere cercati a livello tetraedrico ed ottaedrico. Poiché non si possono avere indicazioni sullo scambio $O \rightleftharpoons (OH)$ per la metodologgia usata, due sono le ipotesi suggerite dai dati esposti:

a) ipotetica interstratificazione submicroscopica di clorite.

Le miche chiare ad alto contenuto di Mg presenterebbero, rispetto a quelle degli altri «porfiroidi» e degli gneiss occhiadini, quantità discrete di clorite in forma di sottilissime interlaminazioni, ovviamente invisibili al

TABELLA 1
Composizione chimica (dati di microsonda) delle pbengiti considerate

	ELM79-11	ELM79-12	ELM79-15	ELM79-17	ELM79-19	ELM81-24	ELM81-25	ELM81-26	ELM81-28	ELM81-29	ELM81-30	ELM81-31	ELM81-32	ELM81-33	ELM81-34	ELM81-35	ELM81-37
SiO ₂	52.4	51.1	50.5	50.9	51.4	51.5	50.4	50.5	49.7	51.3	49.8	49.8	49.5	50.0	49.9	50.9	50.1
TiO ₂	0.38	0.43	0.57	0.54	0.38	0.44	0.36	0.14	0.21	0.00	0.38	0.26	0.43	0.29	0.25	0.57	0.33
Al ₂ O ₃	27.3	26.4	26.5	26.9	25.8	26.5	26.0	27.1	26.8	26.7	26.3	26.4	25.8	26.5	26.5	25.8	27.0
Fe ₂ O ₃	1.68	1.72	1.69	1.89	1.45	1.77	1.88	1.47	2.16	1.30	1.71	1.85	1.48	1.79	1.85	1.66	1.50
FeO	3.24	3.32	3.27	3.67	2.80	3.43	3.63	2.84	4.15	2.51	3.31	3.56	2.85	3.45	3.58	3.21	2.90
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	1.13	1.52	2.04	1.43	2.58	2.35	4.72	4.43	3.31	4.00	3.91	4.85	4.66	4.47	3.19	3.65	3.19
Na ₂ O	0.36	0.52	0.27	0.28	0.25	0.81	0.67	0.48	0.42	0.57	0.43	0.51	0.55	0.61	0.31	0.39	0.26
K ₂ O	10.1	9.65	9.70	10.0	9.45	10.4	9.44	10.2	10.4	9.91	9.53	9.73	9.04	9.03	9.38	9.39	9.50
Totale	96.59	94.66	94.54	95.61	94.11	97.20	97.10	97.16	97.15	96.29	95.37	96.96	94.31	96.14	94.96	95.57	94.78

	numero di atomi sulla base di 22(0)																
Si	6.914	6.888	6.822	6.822	6.936	6.813	6.672	6.663	6.627	6.790	6.693	6.613	6.699	6.658	6.729	6.801	6.736
Al ^{IV}	1.086	1.112	1.178	1.178	1.064	1.187	1.328	1.337	1.373	1.210	1.307	1.387	1.301	1.342	1.271	1.199	1.264
Al ^{VI}	3.159	3.085	3.042	3.042	3.035	2.945	2.729	2.878	2.839	2.956	2.859	2.745	2.815	2.817	2.941	2.865	3.015
Ti	0.038	0.043	0.058	0.054	0.038	0.044	0.036	0.014	0.021	0.000	0.038	0.026	0.044	0.029	0.025	0.057	0.033
Fe ³⁺	0.167	0.174	0.172	0.191	0.147	0.176	0.187	0.146	0.217	0.130	0.173	0.185	0.151	0.179	0.188	0.167	0.152
Fe ²⁺	0.358	0.374	0.370	0.411	0.315	0.380	0.402	0.313	0.463	0.278	0.372	0.395	0.323	0.384	0.404	0.359	0.326
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.222	0.306	0.411	0.286	0.519	0.463	0.932	0.871	0.658	0.789	0.783	0.960	0.940	0.887	0.641	0.727	0.639
Na	0.092	0.135	0.071	0.073	0.067	0.208	0.172	0.123	0.109	0.146	0.112	0.131	0.144	0.176	0.081	0.101	0.068
K	1.700	1.663	1.672	1.710	1.625	1.755	1.594	1.717	1.769	1.673	1.634	1.648	1.561	1.534	1.614	1.601	1.630

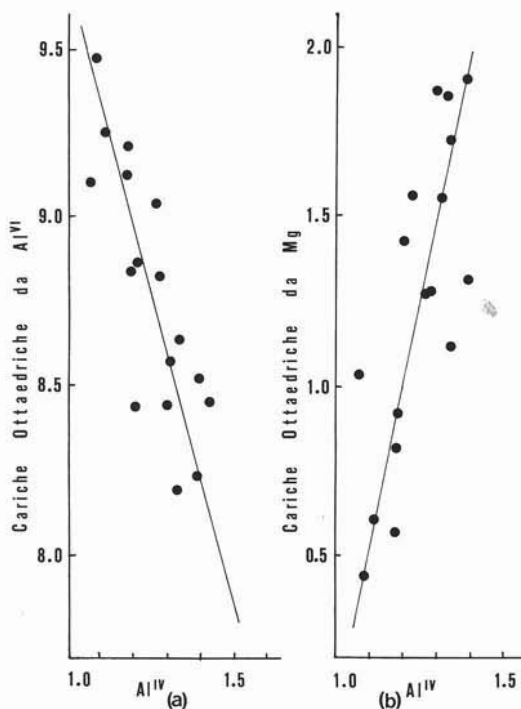


Fig. 4. — Relazione fra i contributi di cariche da parte degli atomi di Al^{VI} (a) e di Mg (b) nella posizione reticolare ottaedrica rispetto all'aumento indiretto di cariche negative nel sito tetraedrico, legato alla sostituzione di Si da parte di Al^{IV} .

microscopio dato che i preparati studiati alla microsonda non mostrano clorite.

Le cloriti infatti hanno Al sia in posizione tetraedrica che ottaedrica, così come le phengiti, ma contenuti di $(Fe_{tot} + Mg)$ di norma ben più elevati, anche a parità di Al. Questa ipotesi è però contraddetta dalla sostanziale costanza di $(Na + K)$ al variare di Mg (Fig. 3d), poiché implicherebbe decrescenti tenori in alcali all'aumentare di Mg (cioè delle interstratificazioni cloritiche). L'assenza di clorite è suggerita anche dai dati diffrattometrici a raggi X sulle polveri, in particolare nell'intervallo 5° - 8° di 2θ ($CuK\alpha$), pur se si deve tener conto della possibilità che l'interlaminazione sia di tipo disordinato e di entità così modesta da sfuggire al limite di rivelabilità.

b) ipotetici aumenti di cationi bivalenti in posizione ottaedrica.

L'aumento indiretto di cariche negative da saturare nel poliedro a coordinazione tetraedrica verrebbe equilibrato da una maggiore

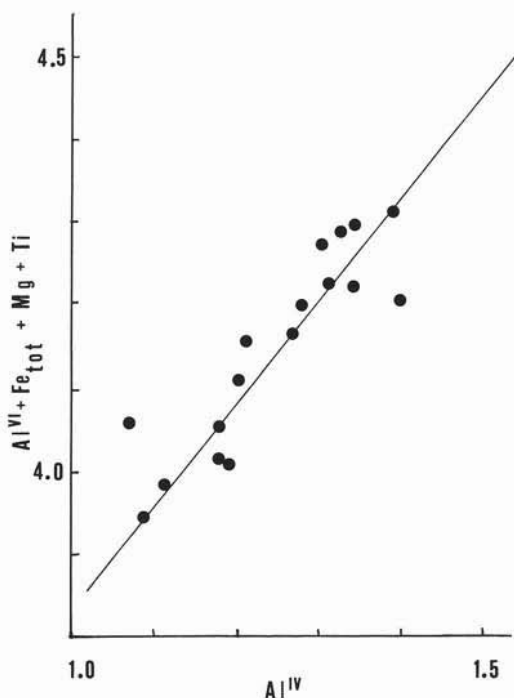


Fig. 5. — Relazione fra il numero di atomi nella posizione reticolare ottaedrica e quello degli atomi di Al^{IV} nel sito tetraedrico.

quantità di cationi bivalenti in posizione ottaedrica. È da ricordare che i rapporti tra Al^{IV} ed Al^{VI} , evidenziati dalla Figura 3b, ulteriormente peggiorano gli squilibri di carica connessi all'entrata di Al^{IV} in sostituzione di Si nel sito tetraedrico. Il meccanismo di compenso ipotizzato si deduce dai due grafici di Figura 4, nei quali sono diagrammati i contributi in cariche alla posizione ottaedrica di Al^{VI} e, rispettivamente, di Mg in funzione dell'aumento indiretto di cariche negative nello strato tetraedrico legato all'aumento di Al^{IV} . Nelle phengiti in esame, passando dai termini meno ricchi a quelli più ricchi di Al^{IV} , si ha un aumento indiretto di circa 0.30 cariche negative tetraedriche da saturare. Contemporaneamente si verificano anche:

a) una diminuzione di circa 1.20 cariche positive da parte di Al^{VI} a livello ottaedrico (da 9.45 a 8.25 cariche);

b) un contestuale aumento, nello stesso, di circa 1.50 cariche positive (da 0.40 a 1.90), che compensa pertanto quasi completamente

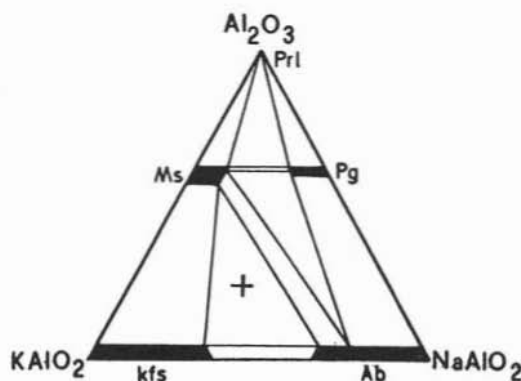


Fig. 6. — Compatibilità mineralogiche nelle rocce studiate nell'ambito del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$. La crocetta rappresenta la composizione mineralogica dei «porfiroidi» e degli gneiss occhiadini.

gli effetti di Al^{IV} ed Al^{VI} (piccoli aggiustamenti derivano evidentemente dai contributi di Fe_{tot} , Ti e cationi ad alta coordinazione).

Bisogna tener conto però del fatto che per avere lo stesso apporto di cariche con ioni di valenza diversa a livello ottaedrico è necessario modificare le loro quantità relative. Nel meccanismo in precedenza descritto pertanto, per compensare la diminuzione di 1.50 cariche positive connesse alla scomparsa di 0.4 atomi di Al^{VI} a livello ottaedrico ed all'aumento di 0.3 atomi di Al^{IV} nel sito tetraedrico, bisogna far ricorso a 0.75 atomi di Mg; ciò corrisponde a popolare un numero crescente di posizioni reticolari ottaedriche.

Questo gioco appare chiaramente dal diagramma di Figura 5, dove, in funzione di Al^{IV} , è riportata la somma dei cationi $\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Mg} + \text{Fe}_{\text{tot}} + \text{Ti}$ presenti nel sito ottaedrico: si nota che tale somma, cioè il numero di detti siti, passa da circa 3.95 a circa 4.30.

Alla luce di quanto illustrato si spiega l'andamento definito dall'insieme delle 51 miche chiare studiate (linea a tratto in Fig. 1) per la variazione di $(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ in funzione di $(\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Fe}^{3+} + 4/3\text{Ti})$. Nell'ipotesi di una sostituzione secondo i rapporti previsti per la serie muscovite-ferriphengite i punti si dovrebbero disporre in tale diagramma su una retta con pendenza -45° sull'asse delle ascisse, come sostanzialmente tendono a realizzare le phengiti degli gneiss e di alcuni «porfiroidi». I punti rappresentativi del chimismo delle 17 miche qui analizzate invece sono al-

lineati su una retta a pendenza ben maggiore: ciò è conseguenza della necessità che, oltre agli atomi di $\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}$ previsti dalla sostituzione $3(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) \rightleftharpoons 2\text{Al} + \square$, ne siano presenti altri per compensare sia l'aumento indiretto di cariche negative connesse allo strato tetraedrico legato alla crescita di Al^{IV} , sia il difetto di cariche positive portate a livello ottaedrico degli ioni tri- o tetravalenti.

È ovvio che anche Fe^{3+} ed (OH) potrebbero giocare un ruolo non trascurabile nel processo di riequilibrio, e non si hanno dati analitici per evidenziare tale ruolo; ma il fatto incontrovertibile è l'aumento del numero di atomi di Mg con la crescita del deficit di cariche positive a livello ottaedrico.

Alla luce di questi risultati è naturale domandarsi perché, per restaurare il bilancio elettrostatico delle cariche, la natura sarebbe ricorsa al meccanismo di compensazione qui ipotizzato, che prevede in fillosilicati diottaedrici un'estensione dell'intervallo di popolazione del livello ottaedrico da parte di cationi bivalenti. Tale meccanismo è sotto certi aspetti una forzatura, se si pensa alla vasta lacuna di miscibilità tra miche di- e triottaedriche. Evidentemente tale meccanismo non può che essere stato imposto dalle condizioni chimico-fisiche regnanti, a preferenza di altri possibili meccanismi alternativi quali:

- l'aumento della quantità di Al^{VI} ;
- l'aumento della quantità di Ti;
- l'aumento della quantità di Fe^{3+} , cioè del rapporto di ossidazione del ferro.

Il primo di questi meccanismi sarebbe stato inibito dal fatto che, come indicato in Figura 6, le phengiti considerate sono fasi di un'associazione limitante nel sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$, e quindi nell'ambito di questo sistema esse non possono cambiare composizione se non per effetto di modifiche delle variabili intensive (GUIDOTTI C., SASSI F.P., 1976).

Il secondo di questi meccanismi può essere del tutto trascurato. I tenori di Ti nei «porfiroidi» del Comelico sono bassi (0.31-0.76%; SASSI F.P., ZIRPOLI G., 1965; SASSI F.P. et al., 1979), e tale elemento è concentrato nei cristalli di rutilo, di ilmenite e di altri minerali opachi (SASSI F.P., ZIRPOLI G., 1965), come i dati di Tab. 1 confermano. In altre pa-

role, ci sono i presupposti e le verifiche petrografiche per ritenere che il Ti abbia avuto un ruolo «non determinante» (SASSI F.P., 1987) nel contesto qui considerato.

Il terzo di questi meccanismi è stato chiaramente inibito dal fatto che il grado di ossidazione dei «porfiroidi» era tamponato (SASSI F.P., 1987), dalla presenza in essi di ilmenite e dall'abbondanza di sostanza carboniosa nelle metapeliti e metapsammiti sottostanti e sovrastanti, nonché in quelle ripetutamente intercalate in seno ai «porfiroidi».

Si conclude pertanto che il meccanismo di compensazione delle cariche sopra ipotizzato per le miche dei «porfiroidi» qui prese in esame (cerchi pieni in Fig. 1) appare l'unico possibile nel contesto petrologico accertato. Il differente comportamento delle phengiti dei restanti «porfiroidi» e degli gneiss occhiadini (triangoli e cerchi vuoti rispettivamente in Fig. 1) può trovare spiegazione alla luce delle differenze nelle associazioni mineralogiche (MEZZACASA S., 1983; BIANCO R., 1979); infatti la presenza in essi di biotite ($\pm$ granato) farebbe sì che la phengite sia una fase di associazione limitante nel sistema SiO_2 - Al_2O_3 -FeO-MgO- H_2O .

Ringraziamenti. — Desideriamo ringraziare il Prof. SASSI F.P. per i preziosi suggerimenti e per la lettura critica del testo.

Questo lavoro è stato eseguito con il contributo finanziario del M.P.I. (fondi 60% DE PIERI R. e SASSI F.P.).

BIBLIOGRAFIA

- BIANCO R. (1979) - *Gli gneiss occhiadini affioranti nell'Austroalpino a nord della linea tettonica Deferegger-Anterselva-Valles (Alto Adige)*. Ist. Min. Petr. Univ. Padova, tesi di laurea non pubblicata.
- DE PIERI R., SASSI F.P., STILLONE D. (1989) - *Considerazioni sulla stima della composizione delle miche chiare potassiche mediante diffrazione a raggi X*. Mem. Sci. Geol., 41, 11-18.
- GUIDOTTI C., SASSI F.P. (1976) - *Muscovite as a Petrogenetic Indicator Mineral in Pelitic Schists*. N. Jb. Miner. Abh., 127, 97-142.
- MEZZACASA S. (1983) - *Caratteri chimico-petrografici dei porfiroidi sudalpini di Val Sarentino, Cima d'Arzon e Monte Elmo*. Ist. Min. Petr. Univ. Padova, tesi non pubblicata.
- SASSI F.P. (1987) - In: D'AMICO C., INNOCENTI F., SASSI F.P. - *Magmatismo e metamorfismo*. UTET, Torino.
- SASSI F.P., ZANFERRARI A., ZIRPOLI G. (1979) - *Nuovi dati sulla stratigrafia e i caratteri chimico-petrografici dei porfiroidi del Comelico (Alpi Orientali)*. Mem. Soc. Geol. It., 20, 425-434.
- SASSI F.P., ZIRPOLI G. (1965) - *Contributo alla conoscenza degli scisti cristallini del Comelico (Cadore)*. Mem. Accad. Patav. SS.LL.AA. Cl. Sc. Mat. Nat., 78, 35-72.