

ETTORE AZZARO *, BRUNO DI SABATINO *, GIANCARLO NEGRETTI *

SEGNALAZIONE DI LEUCITI FERRIFERE NEI VULCANI SABATINI **

RIASSUNTO. — In piroclastiti stratificate del settore sud-occidentale del Sistema Vulcanico Sabatino, si sono rinvenuti alcuni proietti lavici di composizione tefritica caratterizzati da fenocristalli di leucite ferrifera.

L'analisi delle singole specie mineralogiche ha rivelato la coesistenza di termini leucitici del tutto incolore, pressochè privi di contenuto in ferro, con altri rosso bruni a variabile tenore in molecola $KFeSi_2O_6$ (analisi Moessbauer). Comune appare la compartecipazione di un vetro di colore anch'esso rosso bruno intenso, che ha mostrato alle analisi una componente prevalentemente silicea e ferrosa, oltre ovviamente all' H_2O . Il contenuto in ferro è totalmente da ascrivere a Fe trivalente in coordinazione tetraedrica (analisi Moessbauer).

La presenza dell'abbondante vetro sembra dimostrare un irrigidimento avvenuto a termalità più basse di quelle competenti alla cristallizzazione delle specie mineralogiche della pasta di fondo ed inferiori anche alla trasformazione di fase della leucite, in quanto il vetro stesso sovente sutura le fratture dei fenocristalli ed empie i vuoti conseguenti alla loro contrazione di volume.

Il tenore in ferro del vetro è in evidente correlazione con i contenuti in molecola $KFeSi_2O_6$ riscontrati nelle leuciti rosse, contenuti che l'analisi diffrattometrica rivela limitati a valori massimi del 10-15 %.

RÉSUMÉ. — Les AA. ont retrouvé, dans pyroclastites stratifiées du secteur sud-occidental des Volcans Sabatini, des éjecta de lava de composition tephritique caractérisés par des féno-cristaux de leucite ferrifère.

L'analyse des chaque espèces minerales a révéle la coexistence de leucites presque incolores, avec point de contenu en fer, avec des autres rouge-foncées à variable teneur en molecul $KFeSi_2O_6$ (analyse Moessbauer). Habituelle est la participation d'un verre rouge fortement foncé qui a montré, aux analyses, une composition en prépondérance siliceuse et ferreuse a part, naturellement, l' H_2O . Le contenu en fer est totalement attribuable à Fe trivalent en coordination tétraédryque (analyse Moessbauer).

La présence du verre en quantité remarquable semble démontrer un raidissement arrivé à températures plus basses de celle se rapportant à la cristallisation des espèces minerales de la mésostase et inferieures aussi à la temperature de transformation de phase de la leucite, car le verre même souvent suture les fractures des féno-cristaux et remplit les vides conséquents à la contraction de volume.

La teneur en fer du verre est en évidente correlation avec les contenus en molecul $KFeSi_2O_6$ vérifiés dans les leucites rouges, contenus que l'analyse par diffraction-X révèle limités à 10-15 %.

Sono noti a tutt'oggi pochi esempi di prodotti naturali che prevedano in paragenesi la partecipazione di leuciti ferrifere. A noi risultano analizzati a fondo solo

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

** Lavoro eseguito nell'ambito del Centro di studio per la Mineralogia e Petrografia delle formazioni ignee del C.N.R..

i numerosi reperti di Leucite Hills (CARMICHAEL, 1967), per altro oggetto di campionatura e di esami mineralogici anche da parte di uno degli scriventi.

In tali rocce appare evidente uno stato di ossidazione che riesce elevatissimo per termini vulcanici, non solo durante la consolidazione a giorno ma anche durante la cristallizzazione intratellurica. Questo stato di ossidazione si riflette nell'abituale assenza di magnetite, nella formazione di minerali femici (flogopite, pirosseni ed anfiboli) a contenuti molto bassi in ferro ferroso, mentre il ferro allo stato trivalente partecipa alla costruzione delle fasi tetrasilicatiche: sanidino e leucite ferriferi.

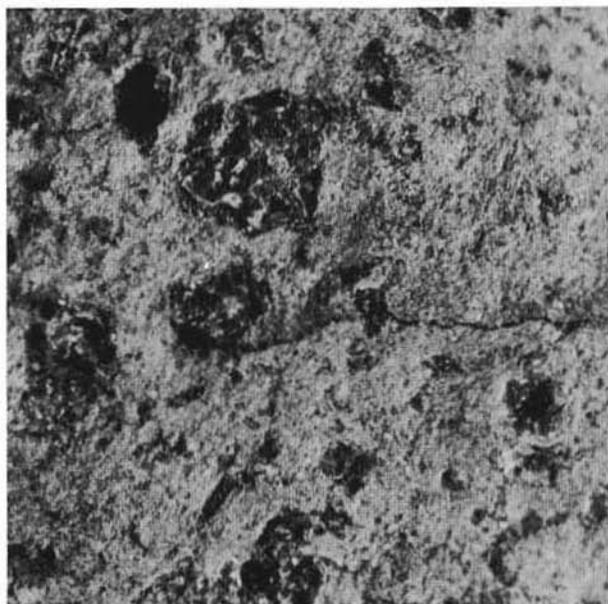


Fig. 1.

La casistica delle rocce a tetrasilicati ferriferi diviene, come è noto, ben più ampia qualora vengano inseriti nel novero i prodotti ad analcimi rosse.

Un interessante reperto a leucite ferrifera è stato recentemente da noi rinvenuto nell'ambito degli inclusi lavici di tufi dei Vulcani Sabatini.

Nel settore sud-occidentale del Sistema Sabazio, nella valle del Fosso delle Ferriere (Cerveteri), circa 300 metri a nord della confluenza con il Fosso della Vaccina, un livello di piroclastiti stratificate include proietti lavici di composizione tefritica, caratterizzati da fenocristalli di leucite di colore rosso scuro (fig. 1).

L'orizzonte tufaceo è localizzato a tetto di ignimbriti a fiamme nerastre di composizione trachitica («peperino listato», BIGAZZI ed Al., 1973) e soggiace ad una imponente colata leucitica. I proietti in questione, addensati verso la parte alta del livello e suballineati, sono trattenuti da una matrice poco coerente, da cine-

ritica a psammitica, di colore grigio-biancastro, nella quale sono stati rinvenuti resti di vertebrati (CAMPONESCHI, 1970; BIGAZZI ed Al., loc. cit.).

Gli inclusi sono di forma subarrotondata (fig. 2), mostrano una facile esfoliazione con fratture radiali e sono interessati da processi parziali di analcimizzazione, sensibilmente crescente procedendo dal nucleo verso la periferia. La loro struttura è porfirica ipocristallina; la tessitura è isotropa.

I minerali di generazione intratellurica sono rappresentati da magnetite, olivina, pirosseno monoclinico, leucite, plagioclasio labradoritico. La pasta di fondo è composta da clinopirosseno, leucite, plagioclasio andesinico-labradoritico, anortoclasio, sanidino, magnetite e vetro. Accessorio più comune è l'apatite, spesso inclusa



Fig. 2.

nel clinopirosseno, con i consueti caratteri d'abito ed ottici; è presente anche qualche raro aciculo di rutilo. Epigenici sono l'analcime e, sporadica, la calcite.

In Tabella 1 sono riportati i risultati dell'analisi chimica della roccia, unitamente con i parametri petrochimici di Niggli.

La magnetite dei fenocristalli è in individui tendenzialmente idiomorfi con abito ottaedrico ed anche i cristallini della pasta di fondo hanno di consueto abito proprio. Il minerale è talvolta anche incluso nei pirosseni. Le determinazioni roentgenografiche hanno consentito di valutare, nei cristalli della prima generazione, un contenuto in ulvospinello pari a circa il 5% (AKIMOTO ed Al., 1957; LINDSLEY, 1962).

L'olivina è sporadica, parzialmente o del tutto trasformata. Leggermente verdolina in granuli, in sezione sottile, nelle porzioni inalterate, appare incolore; il valore dell'angolo tra gli assi ottici, di circa 90°, e quello del riflesso d_{130} , pari a 2,775 Å, denunciano contenuti in molecola fayalitica del 12-15% (YODER e SAHAMA, 1957; HENRIQUES, 1958; TRÖGER, 1967; JAHANBAGLOO, 1969). Il prodotto della trasformazione non sembra essere nè iddingsite nè serpentino ma è probabilmente di natura bowlingitica (CARMICHAEL, 1967).

Il clinopirosseno è il costituente ferromagnesiaco di gran lunga prevalente. Nella prima generazione gli individui sono in genere privi di abito proprio per riassorbimenti ai bordi. Sono di colore nero, grigio-verdino per trasparenza, talora debolmente pleocroici dal verde grigio al verde. Si mostrano accentuatamente zo-

TABELLA 1

Analisi chimica		Parametri Niggli						
SiO ₂	51.35	si	149					
TiO ₂	0.78	al	30.6					
Al ₂ O ₃	17.92	fm	26.3					
Fe ₂ O ₃	4.25	c	22.7					
FeO	2.17	alk	20.4					
MnO	0.08	k	0.50					
MgO	2.69	mg	0.44					
CaO	7.30	ti	1.70					
Na ₂ O	3.64	p	0.64					
K ₂ O	5.49	c/fm	0.86					
P ₂ O ₅	0.52	qz	-32.61					
H ₂ O +	2.77	w	0.64					
H ₂ O -	1.26							
	100.22							
TIPO MAGMATICO		si	al	fm	c	alk	k	mg
Normal-monzonitisch		140	29	31	21	19	0.5	0.45
Incluso di F.Ferriere		149	31	26	23	20	0.5	0.44

nati, con nuclei talora di aspetto corroso e con ai bordi zonature ricorrenti. L'angolo c/γ varia da 42° a 48°; il valore dell'angolo tra gli assi ottici $2V\gamma$ è compreso fra un minimo di 54° ed un massimo di 58°. Abbondanti sono le inclusioni di relitti di apatite, di individui labradoritici, di leucite ed anche di magnetite, soprattutto localizzate ai bordi; sporadica è la calcite epigenica. L'analisi Mössbauer* denuncia un sensibile contenuto in Fe^{III} e conferma la presenza della molecola hedembergite. Nella pasta di fondo i clinopirosseni mostrano un habitus tendente all'aciculare, specie negli individui più piccoli. Cristallini aghiformi idiomorfi sono inclusi nelle leucite di precoce generazione, soprattutto ai bordi, mentre piccoli clinopirosseni rotondeggianti sono sporadicamente localizzati nelle parti centrali del feldspatoide ospite.

Gli aspetti morfologici, le caratteristiche di zonatura e di tonalità cromatiche, le inclusioni ed i parametri fisici dei clinopirosseni sono riportabili a quelli abituali per i termini augitici delle omotipiche rocce della provincia magmatica romana

* Si ringrazia vivamente il prof. F. Sgarlata ed il dott. G. De Angelis per le indagini per spettrometria Mössbauer.

e descritte di recente nel dettaglio per formazioni dei Vulcani Vulsini e dei Vulcani Ernici (BROTZU ed Al., 1973, 1974).

Il plagioclasio è ben rappresentato sia nella prima che nella seconda generazione, in individui singoli e talvolta anche associato in glomeruli con clinopiroseni. Nei fenocristalli è di tipo labradoritico (circa 65 % An, A.T.); mostra ristretti bordi sensibilmente zonati e di frequente preceduti da parziale riassorbimento, posto in evidenza anche da nette differenze nei valori degli indici di rifrazione e degli angoli di estinzione; gli orli esterni di cristallizzazione finale sono di natura anortoclasica. Una zonatura viene verificata anche negli individui allungati della pasta di fondo (andesina-labradorite con circa 50 % An, A.T.), ove tuttavia le transizioni si mostrano continue con sensibile diminuzione degli indici di rifrazione e degli angoli massimi di estinzione in zona simmetrica rispetto al piano {010} su geminati albite, anche in questo caso con cristallizzazione finale di termini anortoclasici. L'esistenza di questi è posta in luce più chiaramente con l'analisi diffrattometrica, previa separazione della frazione feldspatica e successivo attacco a caldo con HCl; con questo metodo di indagine si evidenzia la zonatura del feldspato ternario, la cui composizione estrema, malgrado la sovrapposizione del riflesso competente al K-feldspato monoclinico, può essere valutata attorno a valori del 45 % in molecola Or (ORVILLE, 1963, 1967).

Il sanidino è esclusivamente limitato alla pasta di fondo. Anche esso zonato, non permette sicure determinazioni ottiche a causa delle minuscole dimensioni, per la mancanza di abito proprio e per l'inosservabilità delle sfaldature. Le indagini roentgenografiche su minerali isolati consentono di determinare le composizioni che da tenori di circa 25-30 % in albite nei nuclei pervengono nei settori periferici a contenuti massimi in feldspato sodico attorno al 50 %.

La leucite è molto abbondante sia tra i fenocristalli che nella pasta di fondo. Nella prima generazione mostra di frequente l'abito icositetraedrico; la forma cristallina completa non è tuttavia raggiunta da tutti gli individui e non mancano cristalli che ne sono del tutto privi. Tipica riesce la coesistenza di termini del tutto incolori con altri a tonalità rosso-bruno, sempre incolori tuttavia per trasparenza. All'osservazione microscopica presentano i consueti caratteri ottici, con evidenti geminazioni polisintetiche. Si osserva sovente un parziale processo di trasformazione in analcime, evidente per l'isotropia ottica e per il suo indice di rifrazione notevolmente inferiore.

I cristalli della prima generazione sono interessati da numerose fratture ed includono spesso clinopiroseni, come in precedenza accennato. Gli individui color rosso-bruno mostrano le fratture stesse cementate da un vetro intensamente colorato dal giallastro al rosso-bruno molto scuro; tale sostanza vetrosa in qualche caso avvolge interamente i cristalli di feldspatoide ed è presente anche nella pasta di fondo della roccia, in plaghe circoscritte includenti aciculi di plagioclasio e di clinopiroseno.

La leucite perfettamente incolora è stata analizzata diffrattometricamente, uti-

lizzando come confronto leucite del Vulcano Laziale a composizione nota e, per controllo, tramite microsonda Geoscan. Risulta pressochè esente da ferro (fig. 3). L'analisi diffrattometrica degli individui colorati è stata, per contro, operata utilizzando come standard di riferimento la leucite incolore dello stesso campione. I valori parametrici a_0 risultano rispettivamente 13,05 Å per i cristalli incolore e 13,07 Å per gli individui color rosso-bruno. Tale ultimo valore corrisponde ad un contenuto in molecola $KFeSi_2O_6$ circa del 10 %, estrapolando per confronto con il parametro a_0 del termine ferrifero estremo pari a 13,21 Å. L'analisi per spettrometria Moessbauer ha posto in evidenza la presenza del ferro allo stato trivalente in coordinazione tetraedrica, confermando la partecipazione della molecola $KFeSi_2O_6$. La partecipazione del Fe è anche posta in luce alla microsonda Geoscan (fig. 3).

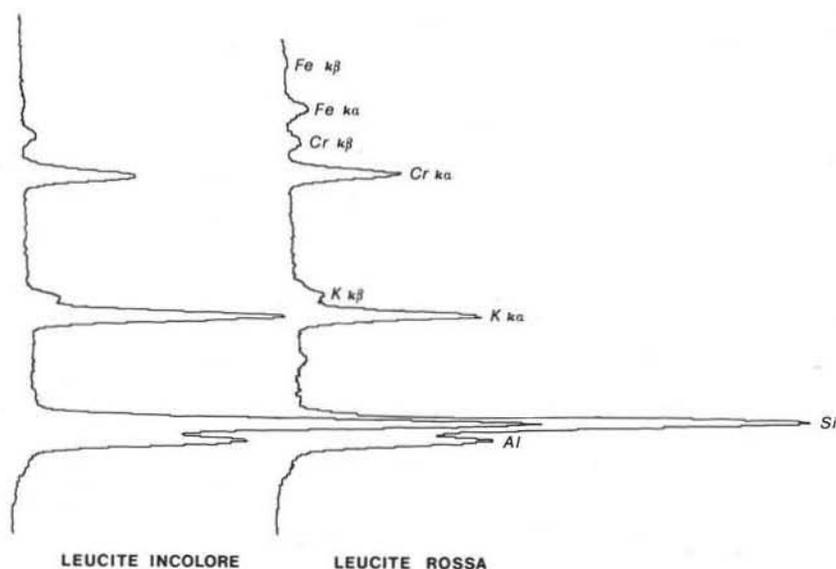


Fig. 3.

L'indagine diffrattometrica conferma anche una sensibile partecipazione dell'analclime, già osservata per via ottica. Il valore del parametro a_0 risulta di 13,72 Å e corrisponde a termini sostanzialmente alluminiferi.

Il vetro colorato, di preferenza associato alla leucite ma anche in plaghe della pasta di fondo, presenta sovente devetrificazione con fenomeni di polarizzazione di aggregato; malgrado ciò all'analisi diffrattometrica non rivela la presenza di alcun effetto. Gli indici di rifrazione variano sensibilmente da zona a zona, con valori tuttavia sempre maggiori dell'indice della leucite e in qualche caso più elevati anche degli indici della labradorite. Le densità risultano anch'esse variabili e comprese fra un minimo di 2,40 nei frammenti meno intensamente colorati ed un massimo di oltre 2,93 nei termini più scuri. L'analisi semiquantitativa alla microsonda Geo-

scan ha rivelato la prevalenza assoluta di ferro, silicio ed alluminio, con la partecipazione assai subordinata di potassio e di calcio e tracce di cloro, sodio e, talora, di fosforo (fig. 4); è ovviamente prevista una sensibile compartecipazione dell' H_2O . L'analisi Mössbauer ha mostrato la natura pressochè esclusivamente trivalente del ferro e la sua coordinazione tetraedrica.

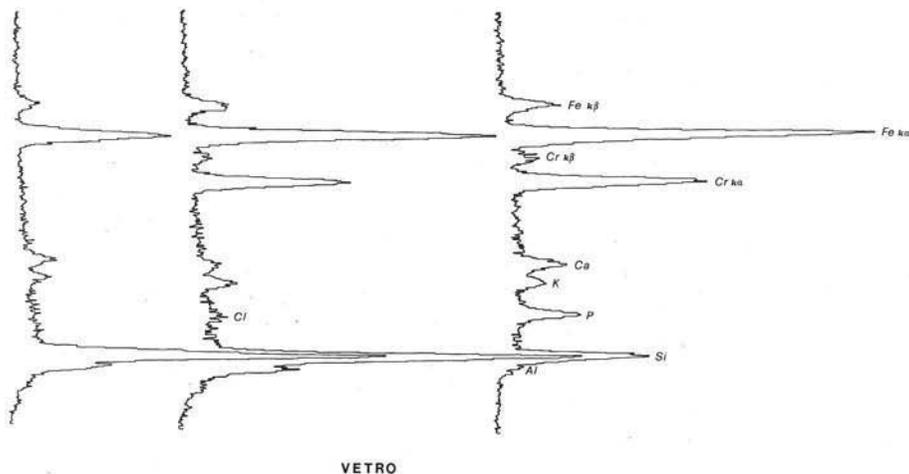


Fig. 4.

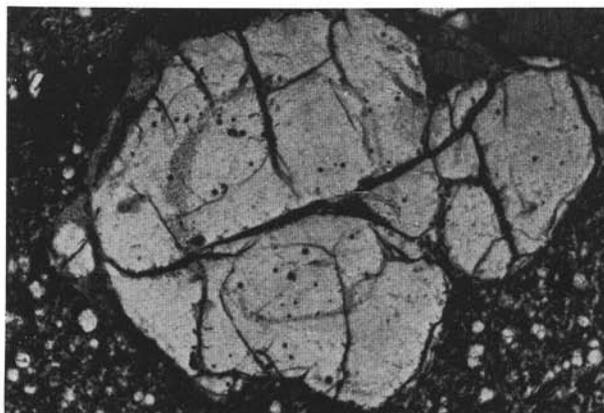


Fig. 5.

I rapporti con i minerali circostanti pongono in evidenza che la messa in posto della sostanza vetrosa è indubbiamente posteriore alla formazione dei cristalli di prima generazione ed anche a quella dei microliti della pasta di fondo. La messa in posto e la vetrificazione sembrano successivi anche alla trasformazione di fase dei cristalli di leucite, occupando il vetro i vuoti generati con la conseguente contrazione di volume (fig. 5).

Le paragenesi di I e di II generazione non sembrano prevedere una pressione parziale di ossigeno tale da giustificare una diretta cristallizzazione di leucite con molecola $\text{KFFeSi}_2\text{O}_6$ in soluzione solida; sia il sensibile tenore in Fe bivalente dei clinopiroseni che l'abbondanza di magnetite, partecipe ad entrambe le generazioni, sembrano sottintendere p.p. O_2 normali in relazione ai magmi tefritici della provincia petrografica. Per di più l'elevato contenuto in alluminio non crea certo delle condizioni favorevoli all'introduzione dello ione Fe^{III} in sostituzione dell'Al tetraedrico.

Il fenomeno della presenza di Fe nel feldspatoide ha, poi, carattere del tutto localizzato, come dimostra la coesistenza di leuciti perfettamente incolori del tutto prive di ferro, mentre risultano colorate solo quelle a contatto con il vetro. L'elevato tenore in Fe esclusivamente allo stato trivalente nel vetro stesso che attraversa e talora circonda interamente i cristalli di leucite rossa sembra essere in convincente relazione con le più modeste quantità presenti in quest'ultima specie mineralogica. Si ritiene quindi probabile che la sostituzione dello ione Fe al posto dello Al nei tetraedri del feldspatoide si sia realizzata per interscambio con il fluido vetrificante.

Circa la genesi di questo, e quindi circa l'origine del vetro colorato, il problema rimane per ora aperto, soprattutto in considerazione dell'elevato stato di ossidazione che sembra sottintendere.

BIBLIOGRAFIA

- AKIMOTO S., NAGATA T., KATSURA T. (1957) - *The TiFe_2O_5 - Ti_2FeO_5 solid solution series*. Nature, 179.
- BIGAZZI G., BONADONNA F., IACCARINO S. (1973) - *Geochronological hypothesis on plio-pleistocene boundary in Latium region (Italy)*. Boll. Soc. Geol. It., 92.
- BROTZU P., MORBIDELLI L., TRAVERSA G. (1973) - *Considerazioni petrologiche in relazione alla natura dei clinopiroseni di I generazione presenti nelle lave alcalino-potassiche della Media Valle Latina (Frosinone)*. Boll. Serv. Geol. It., 94.
- BROTZU P., MORBIDELLI L., TRAVERSA G. (1974) - *Significato petrologico delle variazioni composizionali caratterizzanti i fenocristalli clinopirosenici delle lave alcalino-potassiche nel settore di Monterado (Vulsini Orientali)*. Mem. Ist. Geol. Mineral. Univ. Padova, 31.
- CAMPONESCHI B. (1970) - *Sul rinvenimento di alcuni reperti fossili nelle vulcaniti del Fosso delle Ferriere (Cerveteri)*. Rend. Soc. It. Mineral. Petrol., 26.
- CARMICHAEL I. S. E. (1967) - *The Mineralogy and Petrology of the volcanic rocks from the Leucite Hills, Wyoming*. Contr. Mineral. Petrol., 15.
- HENRIQUES A. (1958) - *The effect of cations on the optical properties and the cell dimensions of kenebelite and olivine*. Arkiv. Mineral. Geol., 2.
- JAHANBAGLOO C. (1969) - *X-ray diffraction study of olivine solid solution series*. Am. Mineral., 54.
- LINDSLEY D. H. (1962) - *Investigation in the system $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$* . Carnegie Inst. Washington, Ann. Rep. Dir. Geophys. Lab. Year Book, 61.
- ORVILLE P. M. (1963) - *Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases*. Am. J. of Sci., 261.
- ORVILLE P. M. (1967) - *Unit cell parameter of the microcline-low albite and the sanidine - high albite solid solution series*. Am. Mineral., 52.
- TROEGER W. E. (1959, 1967) - *Optische Bestimmung der gesteimbildenden Minerale: Teil I; Teil II*. Stuttgart.
- YODER H. S., SAHAMA TH. G. (1957) - *Olivine X-ray determinative curve*. Am. Mineral., 42.