

MARIO BARBIERI **, DANIELA DOLFI *, RAFFAELLO TRIGILA *

SULLA GENESI DELL'ANALCIME DELLE VULCANITI
DI CROWSNEST ALLA LUCE DEL COMPORTAMENTO
GEOCHIMICO DEL RUBIDIO NELLE BLAIRMORITI
E DURANTE IL PROCESSO DI ANALCIMIZZAZIONE
DELLA LEUCITE FINO A $P_{H_2O} = 3$ kbar.***

RIASSUNTO. — È stato seguito il comportamento geochimico del rubidio nelle fasi: analcime, K-feldspato e pasta di fondo di due blairmoriti e nell'analcime ottenuto in laboratorio a partire dalla leucite di Villa Senni (Colli Albani), fino a P_{H_2O} pari a 3 kbar.

I risultati delle determinazioni analitiche hanno evidenziato che l'analcime rosso di Crowsnest non contiene rubidio in quantità rivelabili, mentre il feldspato potassico ha in media un rapporto K/Rb pari a 700 e la massa di fondo un rapporto K/Rb medio, pari a 332.

Per l'analcime ottenuto da una leucite ricca di rubidio a P_{H_2O} fino a 3 kbar e T fra 200° C a 340° C, è stato possibile stimare un valore di 579 ppm di rubidio.

Allo scopo di contribuire alla soluzione del problema genetico dell'analcime nelle vulcaniti di Crowsnest, i risultati sopra esposti vengono discussi nell'ambito delle singole ipotesi di formazione, fin qui prospettate dai vari autori.

ABSTRACT. — The Rb geochemical behaviour of the analcite, K-feldspar and groundmass of two blairmorites from the Crowsnest formation has been investigated.

The analytical results point out: 1) the red analcite does not bring rubidium in detectable quantities; 2) the K-feldspar has an average K/Rb = 700; 3) the groundmass has an average K/Rb = 332.

The rubidium determination on the synthetic analcite produced from a Rb rich-leucite (Rb = 1350 ppm) under low grade metamorphism conditions, gave an average calculated value of 579 ppm.

The results either on the natural material than on the synthetic one, seem to outline a primary origin of the red analcite.

Introduzione

Gli studi recenti sull'analcime di colore rosso contenuto nelle vulcaniti della formazione di Crowsnest, pure avendo portato un contributo decisivo alla conoscenza dei suoi caratteri chimici e fisici fondamentali, nonché di quelli delle rocce di appartenenza, non hanno tuttavia risolto in modo soddisfacente il problema della

* Istituto di Mineralogia e Petrografia - Università di Roma.

** Istituto di Geochimica - Università di Roma.

*** Lavoro eseguito con il contributo finanziario del CNR: contratto internazionale di ricerca n. 73.00692.66/05.

sua genesi. A tutt'oggi, infatti, sia l'ipotesi magmatica (KNIGHT, 1904; MACKENZIE, 1914; PETERS et Al., 1966; PEARCE, 1970; ROUX e HAMILTON, 1975) che quella metasomatica per pseudomorfosi su leucite originaria (PIRSON, 1915; JOHANSEN, 1938; GUPTA e FYFE, 1975; AURISICCHIO et Al., 1975) sono basate su considerazioni indirette e di tipo generale, non legate in modo specifico alle caratteristiche del minerale in questione. Dal suo chimismo, infatti, non è risultato possibile risalire univocamente alle modalità genetiche (WILKINSON, 1968; KIM-KI TAE et Al., 1971). Inoltre, i dati concernenti i valori delle costanti reticolari dell'analcime, nonché quello dell'indice di rifrazione o la anomala birifrangenza (ROSS, 1928; BARRER, 1952; COOMBS, 1955; SAHA, 1959; AURISICCHIO et Al., 1975) tendono tutti a puntualizzare la relazione esistente con il chimismo, ma non la diretta dipendenza dai parametri T e P di formazione. Non risultano, quindi, convincenti gli argomenti che su tali basi sono portati da Pearce a supporto di un'origine magmatica: geminazione dei cristalli, birifrangenza anomala, contenuto in H₂O inferiore nelle zone esterne rispetto a quelle centrali dello stesso cristallo. D'altronde, anche considerazioni di carattere generale sembrerebbero orientare altrimenti. Così, ad esempio, è bene sottolineare che per i valori termobarici di stabilità dell'analcime in equilibrio col fuso, ottenuti in laboratorio, la fase femica stabile è sempre l'orneblenda bruna e non il clinopirosseno, come invece accade nelle blairmorite. Inoltre, il $k_D \text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ nelle diverse fasi della paragenesi essenziale mette in evidenza valori di f_{O_2} molto differenti per fasi coesistenti (AURISICCHIO et Al., comunicazione personale). Infine, la velocità di conversione della leucite in analcime in soluzione salina è molto elevata in relazione all'energia di attivazione necessaria a tale processo; il che renderebbe scarsamente probabile la persistenza del feldspatoide in rocce molto antiche come quelle della formazione di Crownsnest (GUPTA e FYFE, 1975).

Allo scopo di portare un ulteriore contributo alla soluzione di tale problema è stata per la prima volta tentata una interpretazione basata sul comportamento geochimico del rubidio nei fenocristalli di analcime rosso, di feldspato potassico (Or \approx 85) e nella massa di fondo separati da due campioni di blairmorite. Per i caratteri mineralogici e chimici e per le associazioni fondamentali di tali rocce si rinvia ad un precedente lavoro (AURISICCHIO et Al., 1975).

Il presente lavoro trae spunto dalle interessanti conclusioni alle quali sono giunti FORNASERI e PENTA (1959) e BARBIERI et Al. (1966) sul comportamento geochimico del rubidio in alcuni minerali e rocce alcaline del Lazio. I risultati ottenuti dai suddetti Autori hanno evidenziato che il valore del rapporto K/Rb nelle vulcaniti laziali inalterate è indipendente dalla composizione mineralogica delle rocce. I dati riportati da FORNASERI e PENTA (1959) e da BARBIERI et Al. (1966) relativi al contenuto di rubidio nei minerali di potassio separati da queste rocce hanno consentito di evidenziare le caratteristiche di « scavenger » geochimico della leucite nei confronti del rubidio.

Il calcolo dei coefficienti di ripartizione di tale elemento nei fenocristalli dei minerali di potassio e nella massa di fondo delle rocce alcaline ha permesso inoltre

di dimostrare che, se da un fuso alcalino-potassico si segregano sia leucite che K-feldspato, il rapporto K/Rb della leucite è sempre più basso di quello calcolabile per il K-feldspato e per la massa di fondo la quale risulta impoverita notevolmente in rubidio. Se, al contrario, non si ha separazione di leucite, la massa di fondo mostra un rapporto più basso di quello misurato nel K-feldspato (risulta cioè arricchita in Rb). Sempre gli stessi AA. hanno inoltre posto in evidenza il particolare comportamento geochimico del rubidio in processi di analcimizzazione nel corso dell'alterazione in ambiente supergenico. Durante tali processi, mentre il potassio può risultare completamente rimosso e sostituito dal sodio, il rubidio tende ad essere mantenuto nell'alcime, anzi, in molti casi ed attraverso meccanismi am-

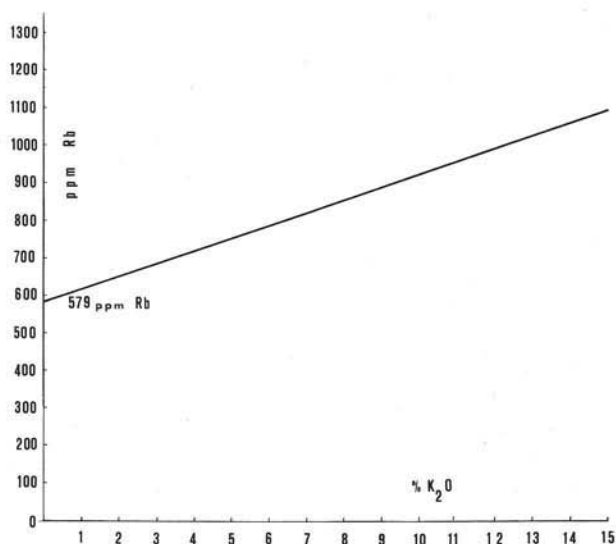


Fig. 1. — Curva di regressione calcolata sulla base dei tenori di Rb e K₂O nei prodotti degli esperimenti di analcimizzazione a P_{H₂O} = 1, 2, 3 kbar e T°C fra 200° C e 340° C.

piamente descritti dagli Autori suddetti, può risultare arricchito nei confronti della leucite di partenza.

La persistenza del rubidio nell'alcime è stata infine verificata (FORNASERI e PENTA, 1959) anche nei processi di analcimizzazione della leucite in autoclave (in presenza di una soluzione al 10 % di NaCl per 18 ore a 195° C).

Nel presente lavoro, oltre alle determinazioni di K, Na e Rb condotte sugli analcimi, k-feldspati e masse di fondo di due blairmoriti sono riportati anche i dati ottenuti per la leucite di Villa Senni (Marino, Colli Albani) sottoposta a processi di analcimizzazione a P_{H₂O} = 1, 2, 3 kbar e temperature tra 200° C e 340° C.

Analcimizzazione della leucite a $P_{H_2O} = 1, 2, 3$ kbar e T tra $200^\circ C$ e $340^\circ C$

A parità delle condizioni T e P degli esperimenti è stata presa in considerazione anche l'influenza delle ambientazioni chimiche, funzione sia della diversa concentrazione di ioni Na^+ nella soluzione metasomatizzante che della differente \bar{X}_{H_2O} . Sono state pertanto effettuate due serie di esperimenti con soluzioni contenenti 3,5 mg/ml di NaCl e 70 mg/ml dello stesso sale, con rapporti H_2O /sostanza rispettivamente pari a 0,4 e 4.

TABELLA 1

Analcimizzazione della leucite a $P_{H_2O} = 1, 2, 3$ kbar e T tra 150 e $340^\circ C$

NaCl 3.5 mg/ml			NaCl 70 mg/ml			Lc ₅₀ NaCl ₅₀ +20% H ₂ O Fyfe e Gupta (1975)			0.1g Lc+2ml H ₂ O di mare Fyfe e Gupta (1975)		
T°C/P _{kb}	t gior.	%conv.	T°C/P _{kb}	t gior.	%conv.	T°C/P _{1kb}	t gior.	%conv.	T°C/P _{1kb}	t gior.	%conv.
200/1	11	40	200/1	2	43	150	21h	0	150	1	17
330/1	7	71	340/1	2	56	150	13	14	150	2	64
200/2	6	40	200/2	2	44	200	4	34	150	3	81
			270/2	2	59	225	1	38	150	4	82
330/2	7	92	330/2	2	64	225	13	100	175	3	95
200/3	7	42	200/3	2	42	275	13	100	200	11	90
330/3	7	62	330/3	2	45	325	4	100	225	1	81

Gli esperimenti sono stati effettuati su leucite polverizzata e in cristallo singolo di dimensioni intorno ai 4-5 mm di diametro. Quest'ultimo tipo di prove è stato condotto al fine di ottenere informazioni sull'andamento della analcimizzazione nei diversi settori del cristallo. Purtroppo, a causa e della differenza in volume specifico tra le due fasi e dell'azione meccanica di pressurizzazione all'inizio e alla fine dell'esperimento, il prodotto finale è sempre consistito di materiale disintegrato che, quindi, non conservava nulla della morfologia del cristallo originario. Al microscopio è stato possibile, tuttavia, rilevare come il processo di analcimizzazione abbia proceduto lungo i piani di frattura, sfaldatura e geminazione dei cristalli di leucite, con formazione di lamelle sovrapposte analcime-leucite. Pertanto, i risultati degli esperimenti di analcimizzazione riportati in tab. 1, si riferiscono alle sole prove su polvere di leucite (1); questo, anche per omogeneità con i dati ricavati dalla lette-

(1) La strumentazione utilizzata è del tipo convenzionale a forno esterno (cold seal vessel). La pressione, generata mediante pompa OH 100 della P.P.I. è stata misurata mediante una gabbia di Bourdon ed è precisa nell'intorno di 50 bars. La T è stata controllata mediante pirometro proporzionale West Gardian che ha consentito una stabilità nei valori prefissati migliore di $\pm 3^\circ C$ per tutta la durata degli esperimenti. Le misure di temperatura sono state effettuate mediante termocoppia tarata Cr-Al posta internamente al reattore, e registrate attraverso tutta la durata degli esperimenti.

ratura e unitamente riportati. Nello stesso prospetto viene presentato anche il livello percentuale di conversione della leucite in analcime, determinato per via diffrattometrica. Esso è stato calcolato sulla base di tre diverse curve di calibrazione preparate con miscele binarie e riferentesi alle coppie di riflessi 211-400, 220-211, 431-314, in cui il primo termine riguarda l'analcime ed il secondo la leucite, ed è affetto da un errore totale minore del 10 % relativo (2). I valori così ottenuti concordano con quelli ricavati dalla conversione in analcime e leucite stechiometrici delle percentuali analitiche relative al Na_2O e K_2O dei prodotti finali (vedi tab. 2).

TABELLA 2

Il contenuto di K, Na e Rb dell'analcime rosso, del K-feldspato e della pasta di fondo di due blairmoriti di Coleman (Crowsnest, Canada)

Camp.		%K	% K_2O	%Na	% Na_2O	ppmRb	K/Rb
Blairmorite D	Analcime rosso	0.25	0.30	9.00	11.74	n. r.	--
	K-feldspato	10.00	12.05	1.30	1.70	125	800
	Pasta di fondo	3.60	4.34	3.90	5.09	75	480
Blairmorite C-5	Analcime rosso	0.27	0.33	9.00	11.74	n. r.	--
	K-feldspato	9.00	10.84	1.00	1.31	150	600
	Pasta di fondo	4.60	5.54	3.64	4.75	250	184

Da quanto riportato in tab. 1 sembra evidente che il fattore a maggior influenza sulla sostituzione analcime-leucite sia la temperatura. Infatti, sempre restando nel campo di stabilità termobarica dell'analcime, il processo di conversione, in ambedue le serie di esperimenti, è direttamente proporzionale a tale parametro. Viceversa, la pressione sembra non influire sensibilmente, anche se il livello maggiore di analcimizzazione si ottiene negli esperimenti a 2 kbar e 330° C.

Passando poi a considerare l'effetto della concentrazione degli ioni Na^+ , sembra che questa, negli esperimenti condotti a 200° C, non abbia influenza sull'entità della sostituzione. Viceversa, con l'aumento della temperatura, ad una salinità inferiore corrisponderebbe un maggior valore dell'analcimizzazione. Infine, tale processo, almeno fino ad una soglia del 40 % di conversione, dovrebbe risultare piuttosto rapido in quanto dati analoghi si ottengono nelle due serie di prove sia dopo 48 ore che dopo 11 giorni. Al di sopra di tale valore, tuttavia, non siamo certi di essere giunti in condizioni di equilibrio nelle esperienze a maggiore salinità.

(2) L'apparecchiatura utilizzata è un diffrattometro Philips equipaggiato con un generatore da 2 Kw mod. 1220 ed ha un goniometro manuale tarato nell'intervallo angolare esplorato in modo da fornire un errore massimo di 3/100 di grado. Le condizioni sperimentali adottate sono quelle consigliate da KAEBLE (1967) nel caso di diffrattometria quantitativa.

La minore quantità di analcime ottenuto in tale sede potrebbe, tuttavia, dipendere proprio dalle ambientazioni chimiche e non dalla durata dell'esperimento, come d'altra parte riscontrato da GUPTA e FYFE (1975).

Risultati analitici e discussione

Il potassio, il sodio ed il rubidio sono stati determinati per spettrofotometria di fiamma in emissione secondo le modalità analitiche descritte in BARBIERI et Al. (1966).

I risultati delle determinazioni effettuate sui due campioni di blairmorite in studio e sulla leucite di Villa Senni (Marino, Colli Albani) sottoposta ad un processo

TABELLA 3

Il contenuto di K_2O , Na_2O e Rb nella leucite di Villa Senni (Marino, Colli Albani) sottoposta a P_{H_2O} fino a 3 kbar e temperature fino a 330° in presenza di NaCl in soluzione

P (K bar)	T (°C)	C (mg/ml) ⁽⁺⁾	% K_2O	% Na_2O	ppm Rb	K/Rb	% A ⁽⁺⁺⁾
1	200	70	10.97	5.22	888	102	44
1	200	3.5	13.22	4.25	1021	107	36
2	200	70	11.44	6.52	1062	89	55
2	200	3.5	12.02	4.83	994	100	42
2	270	70	9.64	6.96	833	96	59
3	200	70	12.29	5.74	1000	102	49
3	200	3.5	12.95	4.60	951	116	39
1	330	70	8.04	7.40	750	88	63
1	330	3.5	8.00	8.06	850	78	69
2	330	70	7.71	7.83	850	75	67
2	330	3.5	7.81	10.14	882	74	86
3	330	70	8.91	8.00	967	85	68
3	330	3.5	8.81	7.55	917	79	64
Leucite non trattata			18.79	1.02	1320	118	

(+) C = concentrazione della soluzione di NaCl

(++) % A = percentuale di analcime calcolato sulla base del contenuto di sodio dell'analcime rosso di Crowsnest pari a 11.74 %

di analcimizzazione alle diverse condizioni chimico-fisiche precedentemente descritte, sono riportati in tabella 2 e 3. Dai dati della tab. 2 possiamo osservare quanto segue:

- i due campioni di analcime rosso separato dalle blairmoriti non contengono rubidio in quantità rivelabili;
- nel campione D il K-feldspato presenta un rapporto K/Rb pari a 800 e la massa di fondo un rapporto K/Rb uguale a 480; il K-feldspato del campione C-5 presenta un rapporto K/Rb = 600 mentre la massa di fondo ha un rapporto K/Rb = 184.

È interessante notare che la massa di fondo di queste rocce risulta, in entrambi i casi, arricchita in rubidio nei confronti del potassio, rispetto al K-feldspato. Il rubidio sembra quindi comportarsi in queste rocce, in modo perfettamente analogo a quello messo in evidenza da BARBIERI et Al. (1966) per le lave laziali contenenti solo K-feldspato tra i minerali di potassio. Questa risultanza sembrerebbe suffragare l'ipotesi che l'alcime rosso delle blairmoriti non derivi da leucite, poichè, essendo note le caratteristiche geochimiche di « scavenger » di questo minerale nei confronti del rubidio, la sua segregazione avrebbe dovuto determinare la presenza nella roccia di un K-feldspato con un rapporto K/Rb più basso di quello della pasta di fondo.

L'assenza di rubidio nell'alcime di Crowsnest, insieme con le sue caratteristiche macro e microscopiche, sembra inficiare ulteriormente l'ipotesi di una genesi legata ad un processo di pseudomorfosi metasomatica in condizioni chimico-fisiche proprie dell'ambiente supergenico.

Un meccanismo di genesi dell'alcime da leucite, in ambiente di basso grado metamorfico è invece possibile, come dimostrato dalle esperienze di GUPTA e FYFE (1975) e da quelle effettuate nel presente lavoro allo scopo di seguire il comportamento geochimico del rubidio in processi di questo tipo.

Tuttavia, dai risultati analitici di tab. 3 si può osservare che i valori del rapporto K/Rb dei termini alcimizzati sono sempre più bassi di quello della leucite inalterata: anche in questo caso il potassio ed il rubidio non si comportano con la stessa legge, dimostrando ancora una volta scarsa coerenza geochimica (ERLANK, 1968).

Da quanto riportato in tab. 3, inoltre, si può osservare che nel corso delle esperienze non è mai stato ottenuto alcime al 100 % e non disponendo, quindi, di dati relativi al contenuto di rubidio nel termine puro, tale valore è stato ottenuto mediante il calcolo della curva di regressione, sulla base dei dati sperimentali di K e Rb. Si ricaverebbe, in tal modo, un contenuto di 579 ppm di rubidio per un alcime puro, come ottenibile nelle condizioni sperimentali adottate. Tale quantità è analoga a quella riportata da FEDERICO (1959) e pari a 790 ppm, per un alcime rosso di un proietto di Colle Cimino (Marino, Colli Albani) e per il quale l'Autore propone un'ipotesi genetica in condizioni chimico fisiche diverse da quelle che governano i processi di alcimizzazione della leucite in ambiente supergenico.

Pur utilizzando questo dato con le dovute cautele, in considerazione del fatto che le esperienze riportate si riferiscono ad un sistema chiuso, esso sembrerebbe suggerire che, anche nel caso di una genesi dell'alcime attraverso un processo metamorfico di basso grado, così come per quello di tipo supergenico, il minerale in questione avrebbe dovuto trattenere almeno delle tracce di rubidio contenuto nella leucite originaria.

In conclusione, i risultati delle esperienze di laboratorio ed in particolar modo il significato della ripartizione del rubidio tra il K-feldspato e massa di fondo parlano a favore di una genesi primaria, per cristallizzazione cioè, da un fuso sodico,

degli analcimi di Crowsnest e non sono in accordo con l'ipotesi di una analcimizzazione attraverso un meccanismo di scambio in ambiente supergenico o in quello metamorfico di basso grado. Ancora una volta, tuttavia, è opportuno sottolineare che le prove di laboratorio sono state effettuate su un sistema chiuso e che, quindi, possono non rispecchiare l'effettivo andamento dell'analcimizzazione in ambiente naturale e che a loro volta altre considerazioni basate sulla paragenesi e sulla storia dell'intera roccia sembrerebbero orientare verso una genesi diversa da quella prospettata seguendo il comportamento geochimico del rubidio.

Ringraziamenti — Gli Autori ringraziano per la revisione critica del manoscritto i proff. MARIO FORNASERI, CARLO LAURO e GIANCARLO NEGRETTI.

BIBLIOGRAFIA

- 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 (Alberta, Canada). Notizie preliminari.* Rend. Soc. It. Mineral. Petrol., 31, 653-671.
- BARBIERI M., FORNASERI M., PENTA A. (1968) - *Rubidio e potassio nelle vulcaniti dei Colli Albani, di Vico e del Cimino.* Per. Mineral., 37, 243-298.
- BARRER R.M. (1950) - *Ion-exchange and ion-sieve processes in crystalline zeolites.* J. Chem. Soc. London, 2342-2350.
- COOMBS D.S. (1955) - *X-ray observations on wairakite and non-cubic analcime.* Min. Mag., 30, 699-708.
- ERLANK A. J. (1968) - *The terrestrial abundance relationship between potassium and rubidium. In Origin and Distribution of the Elements.* (L. H. Ahrens ed.) Pergamon press - Oxford, 871-888.
- FEDERICO M. (1959) - *Un particolare proietto ad analcime.* Per. Mineral., 28, 1-8.
- FORNASERI M., PENTA A. (1959) - *Elementi alcalini minori negli analcimi e loro comportamento nel processo di analcimizzazione della leucite.* Per. Mineral., 29, 85-102.
- FYFE W.S., GUPTA A.K. (1975) - *Leucite survival: the alteration to analcime.* Canadian Min., 13, 361-363.
- JOHANSEN A. (1938) - *Petrography of the igneous rocks.* 4. The University of Chicago Press, Chicago.
- KAEBLE E.F. (1967) - *Handbook of X-rays.* McGraw-Hill Book Company, New York.
- KNIGHT C.W. (1904) - *Analcite-trachyte tuffs and breccias from south-west. Alberta, Canada.* Canadian Rec. Sci., 9, n. 5, 265-278.
- MACKENZIE J.D. (1914) - *The Crowsnest Volcanics.* Geol. Surv. Can. Museum Bull., n. 4, Geol. Ser., 20.
- PEARCE T.H. (1970) - *The analcime-bearing volcanic rocks of the Crowsnest formation, Alberta.* Canadian J. Earth Sci., 7, 46-66.
- PETERS T., LUTH W.C., TUTTLE O.F. (1966) - *The melting of analcime solid solutions in the system NaAlSi₃O₇-NaAlSi₂O₆-H₂O.* Am. Mineral., 51, 736-753.
- PIRSSON L.V. (1915) - *Scientific Intelligence. II - Geology and Mineralogy.* 4, *The Volcanics from Crowsnest.* Am. J. Sci., 39, 222-223.
- ROSS C.S. (1928) - *Sedimentary analcime.* Am. Min., 13, 195-197.
- ROUX J., HAMILTON D.L. (1976) - *Primary igneous analcime: an experimental study.* J. Petrol., 17, 244-257.
- SAHA P. (1959) - *Geochemical and X-ray investigation of natural and synthetic analcimes.* Am. Min., 44, 300-313.