

ALBERTO ALBERTI\*

## DIFFERENZE DI CHIMISMO TRA ZEOLITI IDROTERMALI E SEDIMENTARIE\*\*

RIASSUNTO. — Sono state prese in esame 231 analisi chimiche di heulanditi, chabaziti, erioniti, phillipsiti e analcimi, 143 di origine idrotermale, le rimanenti 88 di origine sedimentaria, per stabilire se la genesi di una zeolite ne influenza la composizione chimica. Lo studio è stato condotto mediante analisi multifattoriali Q-mode e R-mode. I risultati mostrano una chiara differenziazione tra zeoliti idrotermali e sedimentarie; le idrotermali risultano mediamente più ricche in Ca, Al, H<sub>2</sub>O, mentre vi è una relazione inversa di Ca, K, H<sub>2</sub>O nei confronti del Na. Le sedimentarie hanno mediamente una distribuzione più omogenea dei cationi scambiabili e il Ca non risulta correlato con alcuna altra variabile chimica. Trattando la specie separatamente si trova che le heulanditi idrotermali sono più ricche in Al, Ca, H<sub>2</sub>O delle heulanditi sedimentarie; nelle chabaziti idrotermali il rapporto Si/Al è più basso che non nelle sedimentarie; le erioniti sedimentarie si distinguono dalle idrotermali per un più alto rapporto (Na+K)/(Ca+Mg) e un più alto contenuto in Fe<sup>+++</sup>; nelle phillipsiti i rapporti Ca/(Na+K) e Al/Si sono più alti per le idrotermali che per le sedimentarie; gli analcimi sedimentari si differenziano dagli idrotermali per un più alto rapporto Si/(Al+Fe<sup>+++</sup>). All'interno del campo di variabilità delle zeoliti idrotermali, phillipsiti e chabaziti occupano la stessa area, mentre se la genesi è sedimentaria ogni specie possiede un caratteristico e ben delimitato campo di esistenza.

ABSTRACT. — The present study is based upon 231 chemical analyses of the minerals heulandite, chabazite, erionite, phillipsite and analcime. Of these, 143 are of hydrothermal origin, the remaining 88 are of sedimentary origin. This work was undertaken in order to establish possible correlations between genesis and chemical composition of the zeolites by the use of multivariate factor analysis Q-mode and R-mode. There results a clear differentiation between hydrothermal and sedimentary zeolites. The former are richer in Ca, Al, and H<sub>2</sub>O and display an inverse correlation between Ca, K, H<sub>2</sub>O and Na. The latter have a more homogeneous distribution of the exchangeable cations and Ca is not correlated to any other of the chemical variables. By considering each individual species one finds that hydrothermal heulandites are richer in Al, Ca, H<sub>2</sub>O than sedimentary heulandites. In hydrothermal chabazites the Si/Al ratio is lower than in the sedimentary ones. Sedimentary erionites have a higher (Na+K)/(Ca+Mg) ratio and a higher Fe<sup>+++</sup> content than the hydrothermal ones. Hydrothermal phillipsites have higher Ca/(Na+K) and Al/Si ratios than sedimentary ones. Sedimentary analcimes have a higher Si/(Al+Fe<sup>+++</sup>) ratio than hydrothermal ones. Within the field of hydrothermal zeolites phillipsite and chabazite occupy the same area whereas every species is characterized by a well defined field of existence in sedimentary zeolites.

### Introduzione

È noto che la composizione chimica di un minerale è funzione essenzialmente dell'ambiente chimico e delle condizioni termodinamiche in cui il minerale si forma.

\* Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Modena, Via S. Eufemia 19, 41100 Modena. \*\* Lavoro eseguito con il contributo del CNR e del Centro di Calcolo dell'Università di Modena.

Pertanto se un minerale può cristallizzare in condizioni genetiche molto diverse la sua composizione chimica ne potrà essere fortemente influenzata.

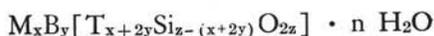
Un caso classico di possibile cristallizzazione di minerali con genesi frequentemente diverse è fornito dalla famiglia delle zeoliti. Numerose specie zeolitiche infatti, e precisamente clinoptilolite, phillipsite, analcime, chabazite, ferrierite, mordeinite, erionite, e, forse, natrolite e harmotomo possono essere di origine sia idrotermale che sedimentaria. In quest'ultimo caso si formano per trasformazione diagenetica del vetro di tufi o di ignimbriti. Heulandite e laumontite si formano in fase epimetamorfica e per genesi idrotermale. Tutte le altre specie, una ventina, hanno solamente origine idrotermale.

Da quanto detto all'inizio del paragrafo pertanto sembra logico ritenere che la composizione chimica di queste specie vari sensibilmente con il variare della genesi. In effetti alcuni autori hanno notato che le zeoliti sedimentarie hanno in genere rapporti Si/Al e Na/Ca leggermente più elevati delle corrispondenti zeoliti idrotermali. Sembra tuttavia in base alle conoscenze a tutt'oggi acquisite che si passi dall'uno all'altro tipo con continuità o, in altre parole, sembrano esistere composizioni chimiche intermedie possibili sia per le zeoliti sedimentarie che per quelle idrotermali.

Scopo di questo lavoro è pertanto quello di chiarire se questa continuità esiste o se esiste una netta divisione fra l'uno e l'altro tipo per tutte o almeno per alcune specie.

### Scelta dei dati

La composizione chimica di una zeolite può essere schematizzata come segue:



dove: M = Na, K ;

B = Mg, Ca, Sr, Ba e, a volte, piccole quantità di Fe'' e Mn ;

T = Al e, in misura minore ma non trascurabile, Fe'''.

Normalmente si ha:

$$0,0 \leq x \leq 0,40 z$$

$$0,0 \leq y \leq 0,25 z$$

$$0,12 z \leq x + 2y \leq 0,50 z$$

$$0,40 \leq n \leq 1,20 z$$

All'interno di questo ampio campo di esistenza ogni specie tende ad occupare una sua ben delimitata, e caratteristica, area. La sola eccezione sembra essere data da phillipsite e chabazite (ALBERTI, 1978). Come si è visto le variabili chimiche fondamentali sono 10 (se si trascurano Fe'' e Mn''). Ho pertanto cercato di utilizzare, per quanto possibile, analisi in cui fossero stati determinati tutti e dieci questi

ossidi o almeno il maggior numero di essi. Ho comunque posto come condizione che fossero stati determinati almeno  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ . Quando il Fe è dato solo come  $\text{Fe}_{\text{tot}}$ , si è assunto che esso sia tutto  $\text{Fe}^{III}$ . Quando l' $\text{H}_2\text{O}$  non è stata determinata, il suo valore è stato posto uguale alla differenza a 100 dell'analisi. Infine ho posto come condizione per l'utilizzo dell'analisi che l'errore di bilanciamento E definito come

$$E = \frac{(\text{Al} + \text{Fe}^{III}) - (\text{Na} + \text{K} + 2 [\text{Mg} + \text{Ca} + \text{Sr} + \text{Ba}])}{(\text{Na} + \text{K} + 2 [\text{Mg} + \text{Ca} + \text{Sr} + \text{Ba}])} \cdot 100$$

non fosse maggiore del 12 %.

TABELLA 1

*Zeoliti prese in esame e relativo numero di analisi*

	Idrotermali	Sedimentarie	Totale
Heulandite	30	40	70
Chabazite	28	3	31
Erionite	9	8	17
Phillipsite	36	24	60
Analcime	40	13	53

TABELLA 2

*La Tabella 2 con la lista completa dei dati chimici utilizzati con relativo riferimento bibliografico e informazioni più dettagliate sull'elaborazione dei dati stessi sono disponibili presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Modena dietro richiesta.*

Ho inoltre cercato di scegliere soltanto analisi relativamente recenti (posteriori al 1950). Soltanto nei casi in cui sono disponibili poche analisi ho utilizzato anche analisi più vecchie.

Sebbene il numero di specie formatesi tanto in ambiente idrotermale quanto in ambiente sedimentario sia cospicuo, per alcune di esse non sono disponibili analisi chimiche di zeoliti sedimentarie in numero sufficiente per poterne trarre conclusioni attendibili. Sono stato costretto pertanto a ridurre l'analisi alle cinque specie riportate in tab. 1. Fra le phillipsiti non sono inclusi gli harmotomi perchè finora non sono stati trovati harmotomi di certa genesi sedimentaria anche se in alcuni campioni il Ba è presente in grande quantità (SHEPPARD et al., 1973).

La lista completa dei dati chimici utilizzati con relativo riferimento bibliografico è riportata in tab. 2. Tab. 2 e informazioni più dettagliate sull'elaborazione dei dati stessi sono disponibili presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Modena dietro richiesta.

Come si è detto il numero delle variabili chimiche nelle zeoliti è piuttosto elevato (10 se ci limitiamo alle fondamentali). Ciò porta alla necessità di ridurre drasticamente il numero delle variabili per poterle elaborare con una certa facilità e quindi per poter « visualizzare » con grafici e diagrammi le relazioni chimiche fra le diverse fasi. Questo risultato si ottiene di solito riducendo a tre sole le variabili e rappresentandole in un diagramma triangolare. I diagrammi triangolari normalmente usati sono due: il primo con ai vertici i valori di Si,  $B_{0,25}T_{0,5}Si_{0,5}$ ,  $M_{0,5}T_{0,5}Si_{0,5}$  e il secondo di B (o anche solo Ca), Na, K (o i valori dei corrispondenti ossidi).

I limiti di queste rappresentazioni sono evidenti: si trascura il contributo di  $Fe^{III}$ , che in alcuni casi sembra essere un elemento importante proprio per distinguere zeoliti idrotermali e sedimentarie (SHEPPARD et al., 1969), la distinzione fra Mg, Ca, Sr e Ba, essenziali in molti casi, la significativa variabilità del contenuto in  $H_2O$ .

Da qui la necessità di affrontare il problema su basi statistiche non tradizionali al fine di ottenere con il minimo numero di variabili (funzioni ovviamente delle variabili chimiche note ma in generale non coincidenti con esse) il massimo volume di informazioni: si tratta dunque di un problema di analisi multifattoriale. Ora, poichè a noi interessano essenzialmente relazioni tra campioni, la Q-mode si presenta come la più promettente fra i vari modi di analisi fattoriale. Infatti, come vedremo, i risultati ottenuti in questo modo, forniscono un numero di informazioni molto maggiori di quelle ottenibili con elaborazioni tradizionali o anche con una elaborazione multifattoriale tipo R-mode.

Questo tipo di analisi è piuttosto nota ai petrografi e ai geologi che l'hanno già utilizzata con successo numerose volte ed è già servita egregiamente all'autore per evidenziare il campo di esistenza delle varie specie zeolitiche all'interno del campo di esistenza dell'intera famiglia (ALBERTI, 1978). L'analisi R-mode è molto meno usata. Da un'analisi di questo tipo, HAWKINS (1974) ha tratto alcune interessanti informazioni riguardanti le correlazioni tra variabili chimiche e cristallografiche nelle heulanditi.

Sfortunatamente il basso numero di analisi disponibili per alcune specie e il fatto che a volte non sono stati determinati ossidi importanti quali  $MgO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $H_2O$  limitano la significatività statistica dei risultati ottenuti. A complicare le cose si aggiunge la grande capacità di scambio ionico delle zeoliti, il che implica che la composizione chimica che il campione aveva durante la crescita può essere completamente modificata per scambio ionico con l'ambiente.

## Descrizione dei metodi usati

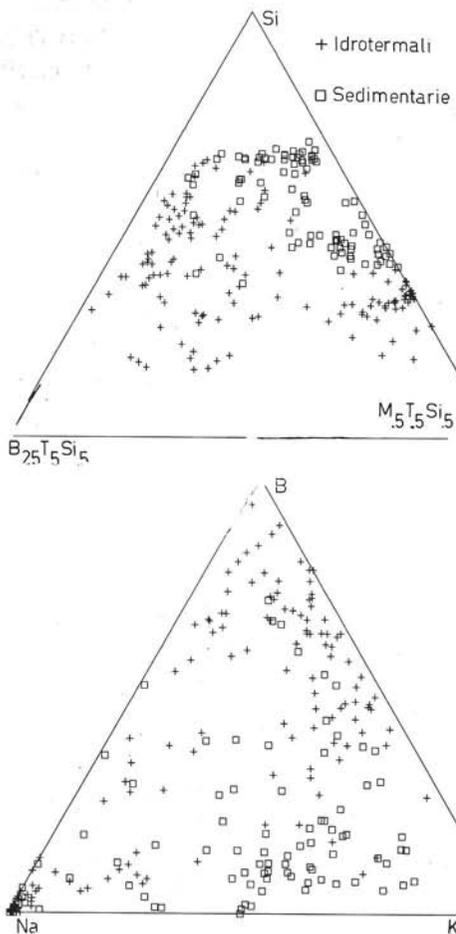


Fig. 1. — Distribuzione delle zeoliti idrotermali e sedimentarie nei diagrammi Si,  $B_{.25}T_{.5}Si_{.5}$ ,  $M_{.5}T_{.5}Si_{.5}$  (in alto) e B, Na, K (in basso).

della « varimax factor score matrix » per i valori delle variabili corrispondenti. La somma dei quadrati di queste coordinate, chiamata « communality », fornisce un indice dell'efficienza di questo set di  $q$  fattori nello spiegare la varianza del campione.

In questo lavoro i dati di partenza sono quelli della formula chimica. Per evitare che le tre variabili Si, Al e  $H_2O$ , che nelle zeoliti spiegano da sole gran parte della varianza del sistema, coprano le informazioni fornite dagli altri elementi ho ritenuto opportuno trasformare le variabili chimiche ponendole pari al percento nel loro intervallo di variabilità prima di normalizzarla. Al termine dell'elaborazione per ottenere una più compatta « visione » dei risultati le tre coordinate sono state normalizzate e quindi rappresentate in un diagramma triangolare. A volte,

Poichè le analisi multifattoriali Q-mode e R-mode sono state descritte dettagliatamente in numerosi libri (p.e. DAVIS, 1973) e articoli (p.e. SHAW e HARMAN, 1975) questa descrizione sarà il più possibile concisa.

Come si è detto l'analisi fattoriale Q-mode cerca relazione tra campioni piuttosto che tra variabili. Essa prende avvio, dopo la normalizzazione delle variabili, dalla creazione di una matrice di similarità tra i campioni  $n \times n$  (dove  $n$  è il numero dei campioni). Da questa matrice viene estratto un numero prefissato  $p$  ( $p < m$ , dove  $m$  è il numero di variabili nei campioni) di autovalori e autovettori (principal factor score matrix). Le « coordinate » dei campioni in questo nuovo spazio a  $p$  dimensioni possono essere ottenute moltiplicando gli elementi della matrice degli autovettori per i valori delle corrispondenti variabili (principal factor loadings). Successivamente  $q$  di questi  $p$  fattori ( $q \leq p$ ) sono ruotati in modo da massimizzare la varianza dei « loadings » dei campioni (varimax factor score matrix). Le coordinate dei campioni in questo nuovo spazio (varimax factor loadings) si ottengono ancora moltiplicando gli elementi

per chiarezza di rappresentazione, una o, in un caso due, coordinate sono state cambiate di segno prima di essere riportate nel diagramma triangolare.

Nell'analisi multifattoriale R-mode le relazioni all'interno di un set di  $m$  variabili vengono cercate nelle correlazioni di ciascuna di queste  $m$  variabili con  $p$  ( $p < m$ ) fattori mutuamente non correlati (common factors). In modo analogo all'analisi Q-mode i fattori scelti verranno successivamente ruotati (varimax factor

TABELLA 3  
*R-mode varimax factor matrix delle relazioni tra le variabili chimiche e loro communality per le zeoliti idrotermali e sedimentarie*

	IDROTERMALI					Comm.	SEDIMENTARIE					Comm.
	I	II	III	IV	V		I	II	III	IV	V	
Na	.90					97%	.74		-.53			97%
K	-.60					80			.85			87
Mg			.66			77		.82				79
Ca	-.88					83				.98		99
Sr				.82		81		.69				64
Ba					.98	98					.91	87
Fe <sup>II</sup>			.85			84		.77				67
Al		.98				97	.97					97
Si		-.98				97	-.99					99
H <sub>2</sub> O	-.87					82			.75			76

Per semplicità gli elementi della matrice  $< 0,5$  sono stati omissi. La varianza del set di dati spiegata è  $> 85\%$  sia per le idrotermali che per le sedimentarie.

matrix). Poichè  $p < m$ , questi fattori non spiegano tutta la varianza del sistema. L'efficienza della scelta fatta per ogni variabile o « communality » è data dalla somma dei quadrati dei rispettivi common factors.

In questo lavoro il numero  $p$  dei common factors è stato scelto in modo che sia spiegato almeno l'85% della varianza del set dei dati.

### Discussione dei risultati

L'insieme dei dati chimici presi in esame in questo articolo è rappresentato nei diagrammi di fig. 1 e fig. 2.

In fig. 1 i vertici rappresentano i valori di Si,  $B_{0,25}T_{0,5}Si_{0,5}$ ,  $M_{0,5}T_{0,5}Si_{0,5}$  e B, Na, K mentre in fig. 2, ottenuta da un'analisi Q-mode, il loro significato è deducibile, in base a quanto detto nel precedente paragrafo, dalla relativa varimax factor score matrix.

La fig. 1 sembra indicare che la differenziazione chimica fra sedimentarie e idrotermali, ammesso che esista, è tutt'altro che netta. Infatti i cationi scambiabili

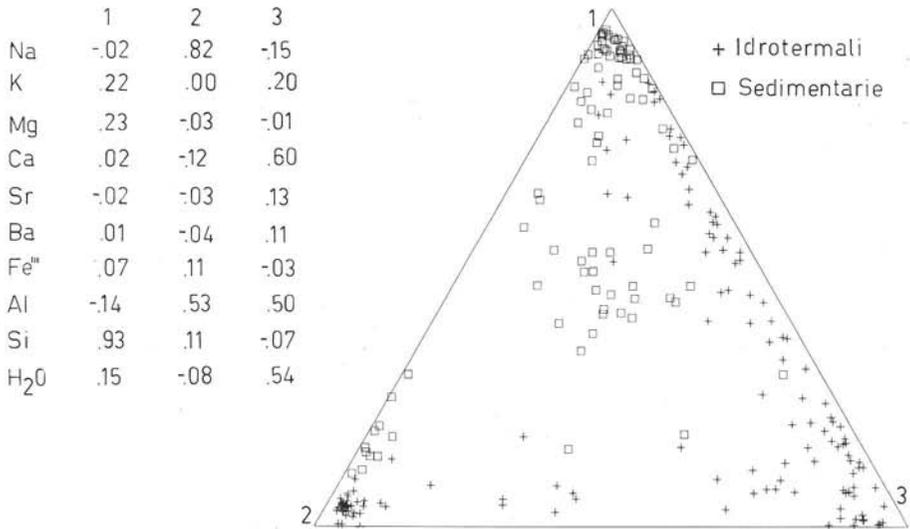


Fig. 2. — Varimax factor score matrix e distribuzione delle zeoliti idrotermali e sedimentarie nel relativo diagramma ternario.

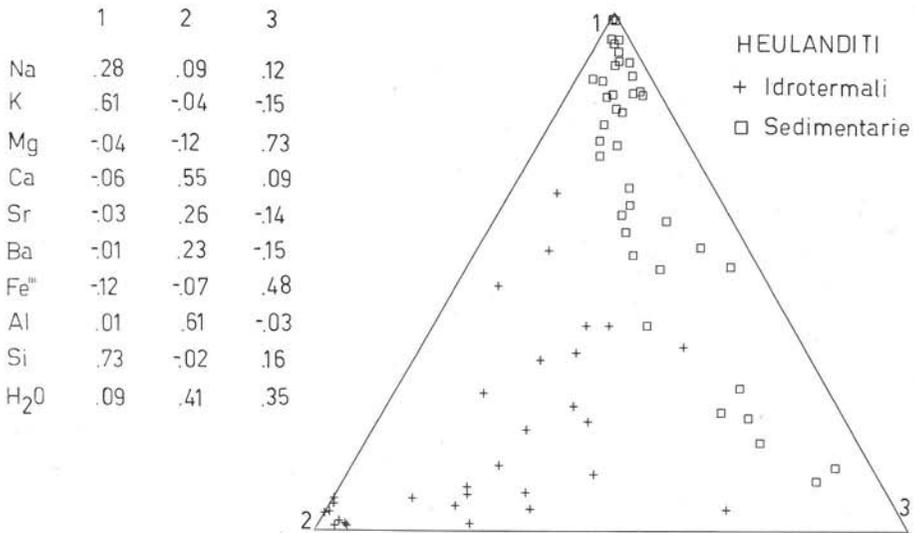


Fig. 3. — Varimax factor score matrix e diagramma ternario per le heulanditi.

sembrano uniformemente distribuiti sia nelle sedimentarie che nelle idrotermali, mentre il rapporto Si/Al pur essendo mediamente più alto nelle sedimentarie non appare come fattore sicuramente discriminante.

Le informazioni deducibili da fig. 2 sono certamente più interessanti. In questo caso infatti i due campi sono sensibilmente diversi anche se un certo numero di campioni sconfinava dalla sua zona. Dalla factor matrix si deduce che frequentemente i campioni idrotermali sono ricchi in Ca, Al, H<sub>2</sub>O (fattore 3) mentre Si, K, Mg sono

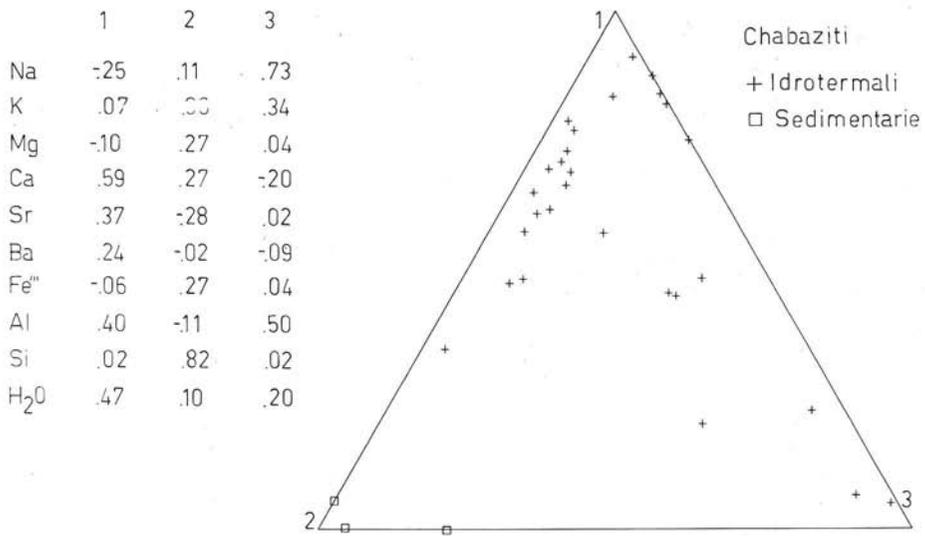


Fig. 4. — Varimax factor score matrix e diagramma ternario per le chabasiti.

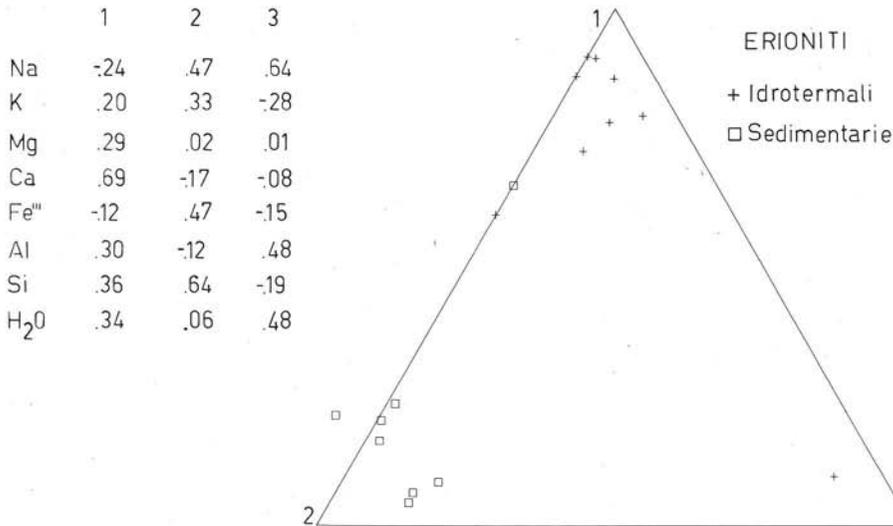


Fig. 5. — Varimax factor score matrix e diagramma ternario per le erioniti.

negativamente correlati con Na e Al. In altre parole una idrotermale sodica tende ad essere ricca in Al e abbastanza povera in Ca e H<sub>2</sub>O, una calcica tende a essere ricca in H<sub>2</sub>O e Al, mentre una idrotermale acida è frequentemente ricca in K e Mg e povera in Ca e Na.

Una correlazione inversa Na-K si ha anche nelle sedimentarie, pur essendo meno accentuata mentre sono frequenti campioni in cui sono presenti in quantità rilevanti numerosi cationi scambiabili.

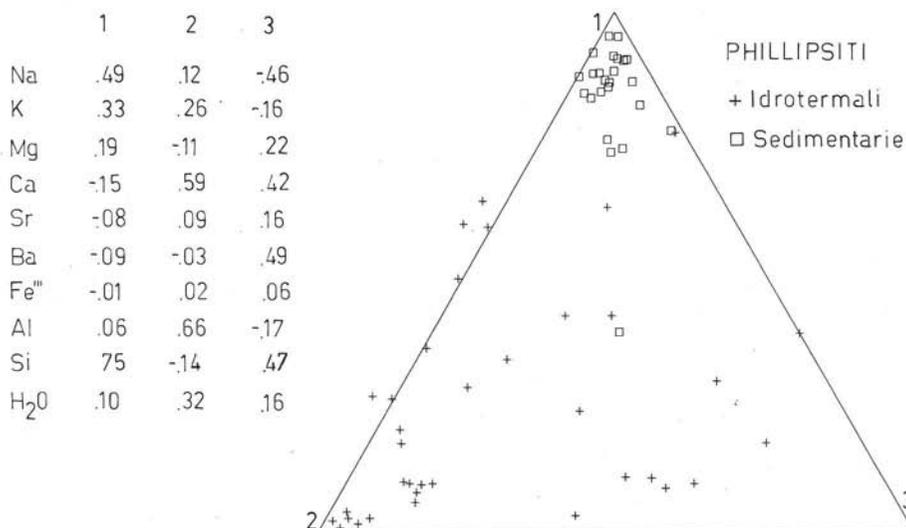


Fig. 6. — Varimax factor score matrix e diagramma ternario per le phillipsiti.

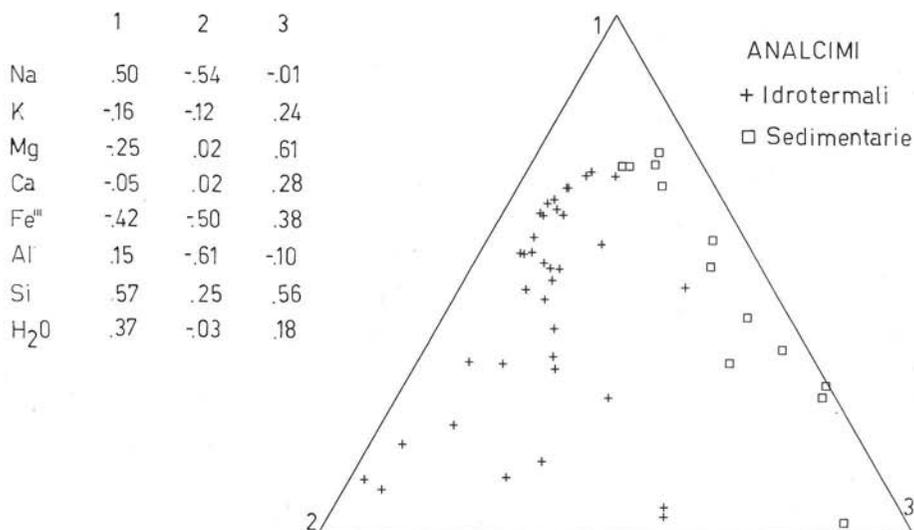


Fig. 7. — Varimax factor score matrix e diagramma ternario per gli analcimi.

Risultati comparabili sono stati ottenuti da un'analisi fattoriale R-mode. Infatti dalla tab. 3 risulta che nelle idrotermali Ca, K, H<sub>2</sub>O sono inversamente correlati con Na, mentre il Ca non è correlato con alcun catione scambiabile. Nelle sedimentarie inoltre la correlazione inversa del Na con K e H<sub>2</sub>O è molto meno forte. È da notare la variazione concorde Mg-Fe<sup>III</sup> sia nelle idrotermali che nelle sedimentarie. Essa è tuttavia alquanto sospetta poichè in numerosi campioni questi due elementi non sono stati determinati.

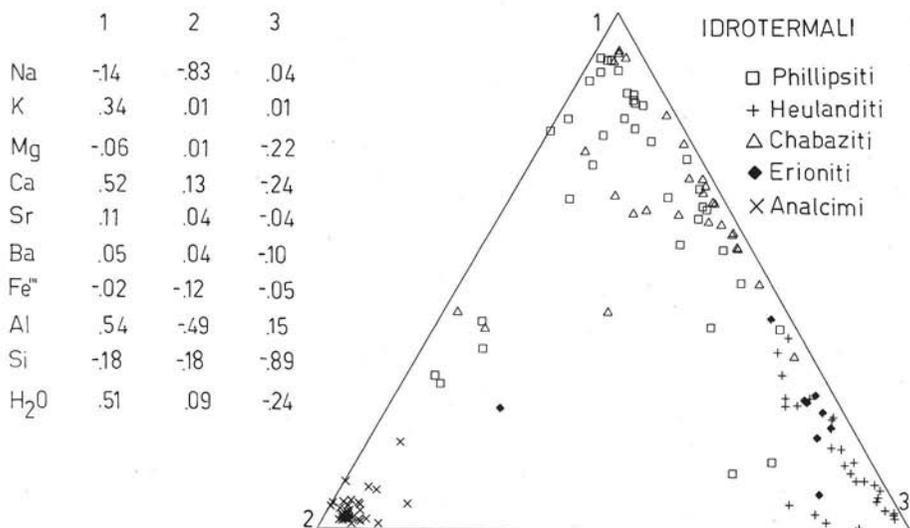


Fig. 8. — Varimax factor score matrix e diagramma ternario per le zeoliti idrotermali.

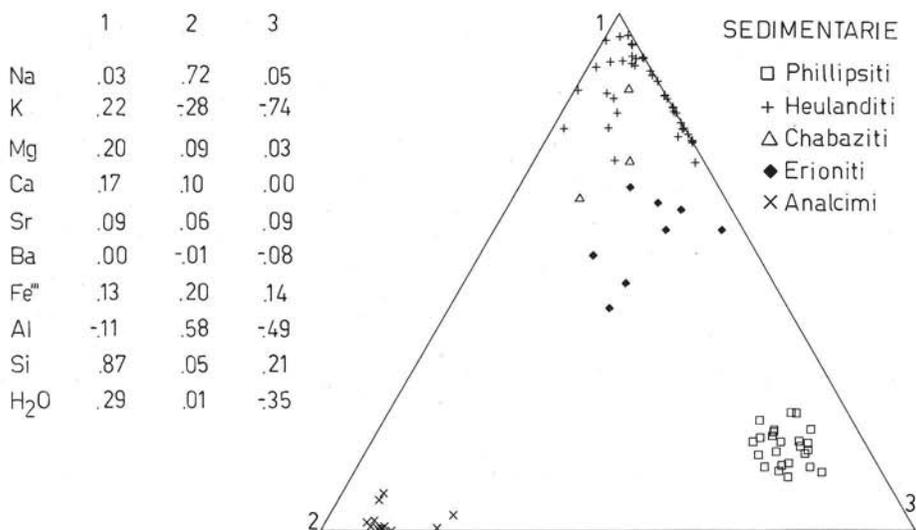


Fig. 9. — Varimax factor score matrix e diagramma ternario per le zeoliti sedimentarie.

Vediamo ora se la suddivisione tra idrotermali e sedimentarie intravista in fig. 2 viene confermata all'interno delle singole specie.

### *Heulanditi*

La distinzione fra heulanditi idrotermali e sedimentarie è molto netta (fig. 3). La discriminazione è strettamente legata al fattore 2 influenzato fortemente dal con-

tenuto in Al, Ca, H<sub>2</sub>O e, in misura minore ma non trascurabile, Sr e Ba, più elevato nelle idrotermali. Vi è da notare che il rapporto Na/K non sembra dipendere dalla genesi.

La suddivisione fra heulanditi idrotermali e sedimentarie differisce dalla suddivisione tra heulanditi e clinoptiloliti. Infatti su 44 clinoptiloliti prese in esame ben 8 risultano di genesi idrotermale, mentre le heulanditi classificate come heulanditi di tipo 2 (ALIETTI, 1972; BOLES, 1972) possono essere sia sedimentarie che idrotermali. Inoltre sono note heulanditi anche di genesi epimetamorfica.

### *Chabaziti*

Sebbene non siano infrequenti, solo poche analisi attendibili di chabaziti sedimentarie sono disponibili e di conseguenza è limitata l'attendibilità dei risultati. Sembra comunque indubbia la distinzione fra idrotermali e sedimentarie, e il rapporto Si/Al ne è certamente la variabile più importante, mentre dubbio è il contributo del Fe<sup>'''</sup> (fig. 4).

### *Erioniti*

Idrotermali e sedimentarie sembrano nettamente distinte. È interessante notare che per le erioniti il contenuto in Si non sembra discriminante. La differenza pare infatti soprattutto dovuta al rapporto (Na + K) / (Ca + Mg) ed al contenuto in Fe<sup>'''</sup> più elevato nelle sedimentarie (fig. 5).

Una delle erioniti idrotermali esaminate (ERI 30 di tab. 2) fornisce un classico esempio di scambio ionico nelle zeoliti. Al contrario di tutte le altre erioniti esaminate essa è praticamente di solo Na. Poiché questa zeolite è stata raccolta sul bagnasciuga, è ragionevole attribuire il suo abnorme contenuto in Na a scambio ionico con l'acqua del mare. Questa ipotesi è fortemente confermata dal fatto che il campione è intimamente associato a levyna pure ricchissima in Na nonostante questo minerale di solito ne sia molto povero (MIZOTA et al., 1974).

### *Phillipsiti*

Anche in questo caso la separazione è netta. Soltanto due campioni cadono in posizione anomala, una phillipsite idrotermale (PHI 52 di tab. 2) con un rapporto Si/Al relativamente alto (WISE et al., 1976) e una phillipsite sedimentaria (PHIS 36) molto ricca in Ca. Questo fatto è sorprendente se si considera che il campione è stato raccolto in sedimenti marini (SHEPPARD et al., 1970). I più elevati valori dei rapporti Ca/(Na + K) e Al/Si differenziano le idrotermali dalle sedimentarie. Tutte le altre variabili non sembrano rilevanti (fig. 6).

### *Analcimi*

Il contenuto dei canali sembra per questa specie irrilevante mentre decisivo risulta il rapporto Si/(Al + Fe<sup>'''</sup>) più basso nelle idrotermali. Anche in questo caso il valore del Fe<sup>'''</sup> appare più elevato nelle sedimentarie (fig. 7). È da tenere presente che sono stati classificati come sedimentarie anche analcimi di genesi epimetamorfica.

Da quanto si è visto è evidente che il campo di esistenza delle zeoliti idrotermali differisce da quello delle zeoliti sedimentarie per tutte le specie considerate.

Ovvio passo successivo è quello di verificare se all'interno di questi campi di esistenza ogni specie occupa uno spazio caratteristico.

Fig. 8 in cui le idrotermali sono state ancora elaborate mediante un'analisi Q-mode mostra che:

- 1) gli analcimi hanno una notevolissima omogeneità chimica e si differenziano dalle altre specie per un più alto contenuto in Na e Al;
- 2) heulanditi e erioniti sono nettamente le più ricche in Si fra le specie esaminate;
- 3) chabaziti e phillipsiti hanno una grande variabilità chimica senza tuttavia occupare i campi di esistenza delle altre specie;
- 4) phillipsite e chabazite sembrano avere lo stesso campo di esistenza così come heulandite ed erionite. In realtà l'esame di heulandite ed erionite ha evidenziato una differenziazione significativa fra le due specie mentre il confronto chabazite-phillipsite ha mostrato che le due zeoliti hanno praticamente lo stesso campo di esistenza anche se le aree più densamente popolate sono distinte, con la chabazite mediamente più ricca in Ca e la phillipsite in K (ALBERTI, 1978).

Per quanto concerne le sedimentarie, da fig. 9 si può dedurre che, trascurando le chabaziti poco significative per lo scarso numero di analisi disponibili, ogni zeolite occupa un campo ben definito e differenziato. Gli analcimi sono i più ricchi in Al, Na, Fe<sup>III</sup> e i più poveri in K, le phillipsiti sono mediamente le più ricche in K e relativamente ricche in Al, le heulanditi sono estremamente ricche in Si e in cationi bivalenti, le erioniti infine occupano una posizione intermedia rispetto a queste tre specie.

### Conclusioni

La composizione chimica di una zeolite risulta fortemente influenzata dalla sua genesi per tutte le specie prese in esame. Le variabili che differenziano i campioni di genesi diversa non sono però le stesse in tutte le specie. Infatti esse sono Si, Ca, H<sub>2</sub>O per le heulanditi, Si per le chabaziti, il rapporto  $(Ca + Mg)/(Na + K)$  e il contenuto in Fe<sup>III</sup> per le erioniti, i rapporti  $Ca/(Na + K)$  e  $Si/Al$  per le phillipsiti ed infine il rapporto  $Si/(Al + Fe^{III})$  per gli analcimi. Anche il campo di stabilità delle zeoliti idrotermali prese nel loro insieme sembra significativamente diverso dal campo di stabilità delle sedimentarie. Il contenuto in Ca, il rapporto  $Si/Al$  e correlazioni fra i cationi scambiabili ne sono le cause.

Queste relazioni, differenti nelle zeoliti idrotermali e nelle sedimentarie, sono state qualitativamente messe in evidenza anche mediante un'analisi multifattoriale R-mode eseguita separatamente su idrotermali e sedimentarie.

È estremamente difficile fare ipotesi sulle cause di questa differenziazione chimica al variare delle genesi. È possibile che la maggiore solubilità dell'allumina per pH bassi possa essere una delle cause del rapporto  $Si/Al$  più basso nelle idrotermali,

che cristallizzano appunto a pH bassi, e più elevato nelle sedimentarie che si formano a pH medio alti. In ogni caso le ragioni di queste differenziazioni sono certamente molto complesse ed interessanti e richiederebbero studi che esulano dallo scopo di questo lavoro.

*Ringraziamenti.* — L'autore ringrazia il Prof. GLAUCO GOTTARDI per la lettura critica del manoscritto, il Prof. MARCELLO FULCHIGNONI e la Dr. ANGIOLETTA CORADINI per aver fornito i programmi di calcolo.

#### BIBLIOGRAFIA

- ALBERTI A. (1979) - *Chemistry of zeolites; Q-mode multivariate factor analysis*. *Chemie der Erde*, 38, 64-82.
- ALIETTI A. (1972) - *Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites*. *Amer. Mineral.*, 57, 1448-1462.
- BOLES J. R. (1972) - *Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites*. *Amer. Mineral.*, 57, 1463-1493.
- DAVIS J. C. - *Statistics and data analysis in geology*. John Wiley & Sons, New York.
- HAWKINS D. B. (1974) - *Statistical analyses of the zeolites clinoptilolite and heulandite*. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 45, 27-36.
- MIZOTA T., SHIBUYA G., SHIMAZU M., TAKESHITA Y. (1974) - *Mineralogical studies on levyne and erionite from Japan*. *Mem. Geol. Soc. Japan*, 11, 7283-7290.
- SHEPPARD R. A., GUDE A. J. (1969) - *Chemical composition and physical properties of the related zeolites offretite and erionite*. *Amer. Mineral.*, 54, 875-886.
- SHEPPARD R. A., GUDE A. J. (1970) - *Chemical composition and physical properties of phillipsite from the Pacific and Indian Oceans*. *Amer. Mineral.*, 55, 2053-2062.
- SHEPPARD R. A., GUDE A. J. (1973) - *Zeolites and associated Authigenic Silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sandy formation, Mohave County, Arizona*. *Geol. Survey Prof. Paper*, 830.
- SHAW D. M., HARMAN R. S. (1975) - *Factor analysis of elemental abundances in chondritic and achondritic meteorites*. *Meteorites*, 10, III, 253-282.
- WISE W. S., TSCHERNICH R. W. (1976) - *The chemical composition and origin of the zeolites offretite, erionite, and levyne*. *Amer. Mineral.*, 61, 853-863.