

## METAMORFISMO REGIONALE DI ROCCE PELITICHE: CRITERI PER L'INTERPRETAZIONE DELLE VARIAZIONI COMPOSITIVE DEI MINERALI SOLUZIONI SOLIDE COME INDICE DELLE CONDIZIONI AMBIENTALI

FRANCESCO P. SASSI

**RIASSUNTO.** — Vengono discussi i limiti entro i quali le interpretazioni geotermometriche e geobarometriche delle reazioni metamorfiche continue sono giustificate ed attendibili. In particolare, vengono puntualizzati alcuni vincoli che è necessario tener presenti prima di interpretare le variazioni compositive di minerali soluzioni solide come indice delle condizioni ambientali.

A titolo di esempio, vengono sommariamente riassunti i risultati ottenuti sul comportamento delle soluzioni solide di paragonite e di celadonite nella muscovite di metapeliti.

**ABSTRACT.** — Geothermometric and geobarometric interpretations of the solid solution mineral phases are often formulated disregarding completely the grounds on which they are based and the limits of their reliability. Some guidelines are discussed here, which should be taken into due consideration when the compositional changes of the solid solution mineral phases are utilized for monitoring the physical conditions of metamorphism.

Some examples are briefly shown, concerning the behaviour of paragonite and celadonite solid solutions in the muscovite from metapelites.

Noi oggi sappiamo che ogni processo metamorfico implica delle trasformazioni che in generale sono ben inquadrabili dal punto di vista termodinamico.

Tali reazioni possono essere di due tipi:

— *reazioni discontinue*, che portano alla formazione di nuove associazioni mineralogiche a partire dalle vecchie, e che quindi possono ciascuna coincidere con (o definire) un'isograda;

— *reazioni continue*, talora chiamate an-

che « sliding reactions », che non comportano di per sé alcuna variazione di associazione mineralogica, ma implicano variazioni compositive di minerali soluzioni solide.

La fig. 1 esemplifica le conseguenze di una reazione continua in un ipotetico diagramma delle fasi: tutte le linee di congiunzione permangono, ma subiscono una rotazione dovuta allo slittamento dei punti rappresentativi delle fasi soluzioni solide  $Y_{ss}$  e  $Z_{ss}$ .

In contrapposizione, le reazioni continue determinano una variazione della topologia del diagramma delle fasi, con la scomparsa di vecchie linee di congiunzione e la comparsa di nuove.

Una trattazione completa delle reazioni continue va necessariamente articolata in due parti:

a) una prima riguardante l'inquadramento teorico ed i limiti di validità delle interpretazioni o, se si vuole, i criteri del corretto operare;

b) una seconda consistente in una rassegna del comportamento delle varie fasi mineralogiche soluzioni solide durante il metamorfismo regionale di metapeliti.

Nell'impossibilità di coprire con ugual dettaglio l'intero, vasto argomento, si darà qui più spazio ai criteri generali e ai vincoli necessari per un corretto operare, mentre per la seconda parte ci si limiterà a dare, a titolo

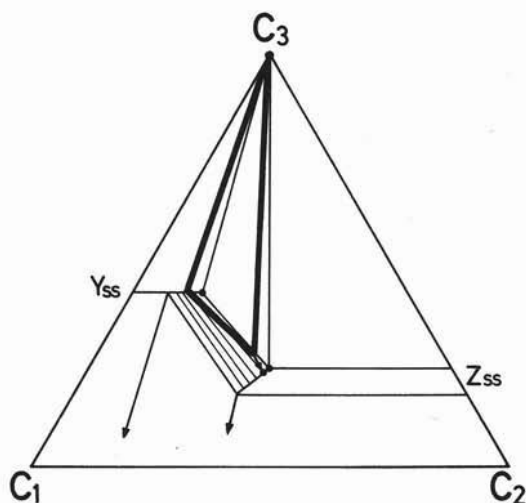


Fig. 1. — Effetto di una reazione continua in un ipotetico diagramma delle fasi: tutte le linee di congiunzione permangono, ma alcune subiscono una rotazione dovuta allo slittamento dei punti rappresentativi delle fasi soluzioni solide  $Y_{ss}$  e  $Z_{ss}$ .

di esempio, brevissimi cenni sul comportamento di un minerale molto comune negli scisti pelitici, la muscovite. La scelta è stata basata sulla personale esperienza dello scrivente, anche alla luce di risultati nuovi, tuttora inediti.

La letteratura di questi ultimi 10 anni ha dimostrato che, in effetti, le variazioni compositive dei minerali soluzioni solide possono essere utilizzate per stima di  $T$ , di  $P$ , di gradiente termico metamorfico. Non sempre però si riesce a scrivere delle reazioni chimiche plausibili, cioè che non solo soddisfino la stechiometria ma abbiano alte probabilità di essere vere. Inoltre, i valori di  $T$  e  $P$  desunti con questi metodi non sempre sono del tutto accettabili.

Da cosa dipende questa incongruenza? Dipende dal fatto che questi criteri non sono per loro natura affidabili, o piuttosto dal fatto che essi non sempre sono applicati nel rigoroso ambito delle loro possibilità ed in maniera rigorosamente conseguente ai presupposti sui quali essi sono fondati?

La comprensione dei processi che portano alla formazione delle facies orogeniche è di grande importanza per lo sviluppo dei modelli relativi alle caratteristiche su grande scala ed all'evoluzione della crosta terrestre.

I terreni metamorfici sono presenti ed abbondanti in tutte le facies orogeniche. Quindi la conoscenza approfondita dei processi metamorfici porta contributi significativi alla comprensione del contesto evolutivo della crosta terrestre. Considerando l'estrema importanza delle metapeliti in tutte le aree metamorfiche, l'attenzione particolare dedicata a queste rocce è più che giustificata.

Nei terreni metamorfici, le variazioni di  $T$ ,  $P$  e della composizione della fase fluida durante il metamorfismo sono comunemente riconosciute in termini di variazioni areali di associazioni mineralogiche nelle rocce attualmente affioranti.

Questo tipo di interpretazione fu chiaro fin dai tempi di BARROW (1893, 1912) e TALLEY (1924). E fu presto riconosciuto che le variazioni osservate mostrano aderenza alle leggi della termodinamica (GOLDSCHMIDT, 1912; JOHNSTON & NIGGLI, 1913).

Fu però soltanto nell'ultimo venticinquennio che la comprensione teoretica della petrologia metamorfica è diventata adeguata per rilevare ed interpretare le variazioni compositive che i minerali soluzioni solide mostrano anche nell'ambito di una stessa zona mineralogica, cioè nell'area compresa fra due isograde, area nella quale l'associazione mineralogica rimane costante. I lavori di J.B. THOMPSON (1955) e di KORZHINSKI (1959) sono i punti di partenza di questo sviluppo teoretico.

Va subito detto che la seconda alternativa è quella valida in molti casi: non sempre l'utilizzatore di questi metodi è conscio del fatto che essi sono fondati su un basamento teorico delimitato da un certo numero di presupposti e condizioni, al di fuori dei quali l'utilizzazione non è possibile.

Vediamo allora quali sono questi presupposti e queste condizioni che vincolano la materia in discussione.

### Vincolo n.° 1: individuazione del sistema chimico

È necessario che le paragenesi mineralogiche prese in esame siano considerate nell'ambito di un sistema chimico ben determinato. Solo così facendo è possibile strutturare il quadro interpretativo nel contesto teorico fornito dalla termodinamica. Quindi:

a) bisogna individuare i componenti chimici che descrivono con completezza le fasi, gli equilibri e le relative reazioni nelle rocce considerate;

b) il sistema risultante dai componenti scelti deve essere sufficientemente semplice da poter essere rappresentato da 3 o 4 componenti. Ciò consentirà la costruzione di diagrammi semplici, atti a vedere materialmente le relazioni fra le fasi coesistenti.

Sappiamo che gli scisti pelitici sono abbastanza facili da trattare, in quanto possono essere sufficientemente descritti mediante:

— il sistema *AKNa*:  $Al_2O_3$ - $K_2O$ - $Na_2O$ - $SiO_2$ - $H_2O$  e

— il sistema *AFM*:  $Al_2O_3$ - $FeO$ - $MgO$ - $SiO_2$ - $H_2O$ ,

entrambi rappresentabili graficamente come semplici proiezioni triangolari (THOMPSON, 1957, 1961).

### Vincolo n.° 2: analisi comparativa di associazioni mineralogiche direttamente confrontabili fra loro

Una delle operazioni basilari nello studio petrologico delle rocce metamorfiche è la definizione della topologia nel diagramma delle fasi, cioè lo stabilire la configurazione delle linee di congiunzione sulla base delle associazioni mineralogiche realmente esistenti nelle rocce considerate.

Una volta costruiti — caso per caso — tali diagrammi, è possibile considerare ciascuna fase soluzione solida nel contesto di associazioni mineralogiche specifiche, cioè in sistemi aventi chimismo globale grosso modo analogo, rientrante cioè nello stesso sub-campo del diagramma delle fasi.

Così facendo, ci si mette nella condizione — necessaria da tutti i punti di vista ma spesso disattesa — di fare confronti fra cose effettivamente comparabili.

Solo operando in questo modo le eventuali differenze che si riscontrassero, in rocce diverse, nella composizione chimica di una data soluzione solida sono effettivamente collegabili a differenze di condizioni fisiche ambientali, nei limiti precisati al punto 3.

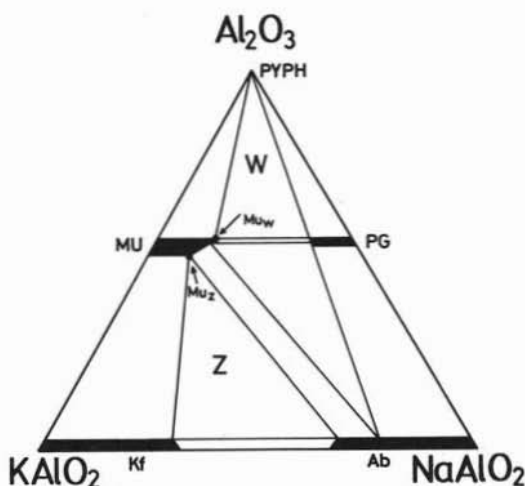


Fig. 2. — Le differenze compositive fra le muscoviti  $Mu_w$  e  $Mu_x$  sono dovute alle differenze di composizione globale fra le rocce nelle quali queste miche sono cristallizzate (*W* e *Z* rispettivamente). Quindi confronti per scopi geotermometrici e geobarometrici fra le composizioni di  $Mu_w$  e  $Mu_x$  sono privi di senso.

Per contro, con riferimento alla fig. 2, la composizione chimica della muscovite  $Mu_w$  cristallizzata in rocce la cui composizione cade nel campo a 3 fasi *W* (pirofillite - paragonite - muscovite) non è confrontabile — per scopi geotermometrici e geobarometrici — con la muscovite  $Mu_x$  cristallizzata in rocce la cui composizione cade nel campo a 3 fasi *Z* (K-feldspato - albite - muscovite). Le differenze di composizione fra  $Mu_w$  e  $Mu_x$  sono dovute a differenze di chimismo globale fra rocce del tipo *W* e quelle del tipo *Z*.

### Vincolo n.° 3: distinzione fra associazioni mineralogiche limitanti e non limitanti

È noto che la composizione delle fasi soluzioni solide dipende — in generale — da *T*, *P*, composizione globale della roccia e potenziale chimico dei componenti volatili. Per geotermometria e geobarometria, quindi, occorre mettersi in condizioni tali — cioè scegliere campioni aventi associazione mineralogica tale — che la composizione delle singole fasi soluzioni solide sia indipendente dalla composizione globale della roccia, e quindi controllata dalla variabile che si vuole stimare.

In base alla regola delle fasi ( $v = c - f + 2$ ), nelle varie rocce appartenenti ad un dato sistema chimico potremo distinguere due casi diversi:

- 1) che il numero delle fasi mineralogiche  $f$  sia uguale al numero dei componenti  $c$ ;
- 2) che esso sia inferiore.

Nel primo caso, il numero dei gradi di libertà o varianza  $v$  sarà pari a 2. Ciò significa che, se si scelgono rocce di questo tipo ( $f = c$ ) aventi un dato grado metamorfico — alle quali quindi competono un dato valore di  $T$  ed un dato valore di  $P$  —, avremo utilizzato i due gradi di libertà e la situazione sarà completamente definita, senza alcuna possibilità di altre variazioni. Quindi le fasi mineralogiche soluzioni solide avranno composizioni fisse, indipendenti dalle variazioni di composizione chimica della roccia nell'ambito del dato sub-campo caratterizzato da  $f = c$ . Le associazioni mineralogiche rispondenti a questa condizione si chiamano *associazioni limitanti*. In una data associazione limitante le fasi soluzioni solide potranno variare solo se variano  $T$  e/o  $P$ .

Nel secondo caso, invece, la condizione  $f < c$  fa sì che, a date condizioni di  $T$  e  $P$ , la situazione non sia ancora completamente definita, perchè  $v > 2$ . Quindi, nell'ambito di uno stesso sub-campo la composizione delle fasi soluzioni solide varierà al variare della composizione chimica delle rocce.

Tutto ciò è esemplificato nella fig. 3. La composizione della muscovite  $Mu_w$  è identica qualunque sia la roccia considerata nel campo a tre fasi  $W$  (quindi, roccia  $W_1, W_2, W_3$ , ecc.), perchè  $f = c$ . Invece nel campo a due fasi  $Y$  ( $f < c$ ), la roccia  $Y$  avrà una muscovite la cui composizione differirà da quella della roccia  $Y_2$ , ecc.

La necessità di distinguere le associazioni limitanti dalle non limitanti è quindi chiara, e l'opportunità di adoperare associazioni limitanti per geotermometria e geobarometria è evidente.

Tuttavia in alcuni casi è possibile utilizzare anche associazioni non limitanti, purchè si prendano alcune precauzioni:

- essere certi di dove — cioè in quale parte del triangolo pertinente — i campioni utilizzati cadono;

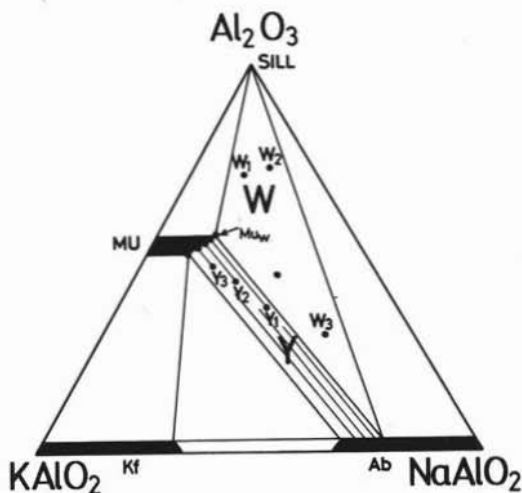


Fig. 3. — La composizione della muscovite  $Mu_w$  cristallizzata in rocce  $W_1, W_2, W_3$ , ecc. aventi associazione mineralogica limitante non varia al variare della composizione chimica delle rocce nell'ambito del campo  $W$ . Invece, nel campo  $Y$  relativo a rocce con associazione non limitante la composizione della muscovite varia al variare della composizione chimica delle rocce (roccia  $Y_1$  con muscovite  $Mu_{Y_1}$ , roccia  $Y_2$  con  $Mu_{Y_2}$  ecc.).

- scegliere quei campioni che più si accostano alla situazione ideale di associazione limitante (ad es.,  $Y_1$  anzichè  $Y_2$  nella fig. 3).

Come vedremo sulla base dei dati concreti, con queste precauzioni i risultati che si possono ottenere anche da associazioni non limitanti sono di grande interesse.

#### Vincolo n.º 4: saturazione della fase soluzione solida considerata

L'esempio più banale è quello legato alla reazione albite + epidoto = plagioclasio.

Finchè c'è epidoto il contenuto in Ca del plagioclasio può essere utilizzato come indicatore geotermometrico. Se invece manca l'evidenza della disponibilità di Ca nel sistema, si può presumere che il plagioclasio possa essere sottosaturato in Ca per quella data temperatura.

Altro facile esempio è il significato geotermometrico del contenuto in Ti nelle biotiti. I dati esistenti in letteratura sono contraddittori a tale riguardo. La fonte di queste incon-

gruenze sta nel fatto che raramente gli autori che hanno tentato l'uso di questo metodo geotermometrico hanno prima accertato se le soluzioni solide silicatiche considerate erano saturate rispetto al Ti, sulla base della coesistenza con una fase saturante in Ti (rutilo o ilmenite). GUIDOTTI et al. (1977) hanno dimostrato che questo geotermometro è valido, purchè la biotite coesista con rutilo o ilmenite.

Analoghi discorsi possono essere sviluppati per metodi geotermometrici basati su parametri chimici che coinvolgono i contenuti in  $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$  ed utilizzati mediante analisi in microsonda. Ad esempio, l'interpretazione di variazioni sistematiche del rapporto  $Mg/Fe^{2+}$  in qualche minerale soluzione solida implica o che il  $Fe^{3+}$  è poco, oppure che esso è costante in tutta la serie di campioni usati. Esistono criteri per mettersi in tali condizioni. Per esempio: la presenza di grafite o di sostanza carboniosa assicura che  $Fe^{3+}$  è ugualmente basso in tutte le fasi silicatiche presenti; la presenza della coppia magnetite-ematite garantisce un alto grado di ossidazione e quindi che le fasi silicatiche sono saturate di  $Fe^{3+}$ .

### Vincolo n.º 5: equilibrio chimico

Tutti i discorsi fatti sono sempre fondati sul presupposto che l'equilibrio sia sempre stato raggiunto nelle rocce considerate. Senza entrare nel merito di come riconoscere le situazioni di equilibrio, è opportuno qui soffermarci su due aspetti di questo problema.

1. La variabilità di composizione delle fasi soluzioni solide nell'ambito di una piccola area è stata spesso usata come indice di non equilibrio. Certamente il criterio è in generale valido, ma — come sempre — solo se adoperato correttamente. In particolare, occorre accertare che tale variabilità non sia invece imputabile ad altre cause, quali l'effetto della variabilità di composizione globale delle rocce in associazioni non limitanti, oppure variabilità del grado di ossidazione, ecc.

2. Tutte le deduzioni basate sull'applicazione della regola delle fasi e sulla configurazione delle linee di congiunzione nei diagrammi delle fasi partono dall'assunto che la composizione del sistema chimico in cui le fasi si sono formate è perfettamente rappre-

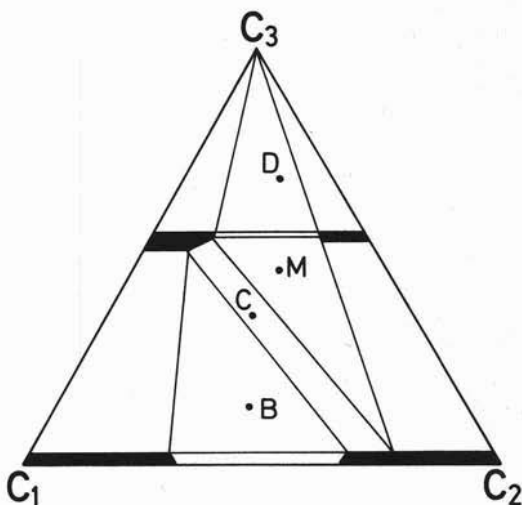


Fig. 4. — Rappresentazione di un'ipotetica roccia a bande. La composizione chimica globale  $M$  del campione è del tutto inadatta per comprendere le compatibilità mineralogiche nelle singole, diverse bande, la composizione delle quali è  $B$ ,  $C$ ,  $D$ .

sentata dalla composizione chimica del campione di roccia.

Questo assunto è valido solo se la distribuzione chimica degli elementi nella roccia è omogenea. Nel caso di distribuzione estremamente eterogenea — per esempio a bande di spessore avente ordine di grandezza superiore a quello del raggio di diffusione, sicché un mescolamento chimico è impossibile — noi avremo una roccia di composizione globale  $M$ , mentre i sistemi e microsistemi entro cui i minerali realmente coesistenti si sono formati sono  $B$ ,  $C$ ,  $D$  (fig. 4). Situazioni di questo tipo, determinate da « equilibri locali », sono anch'esse state talora interpretate erroneamente come indice di non equilibrio. Va rimarcato che esse sono tutt'altro che rare nelle rocce metapelitiche, come conseguenze di eterogeneità compositive legate alla sedimentazione.

\* \* \*

Sarebbe ora utile passare in rassegna i risultati più significativi ottenuti sull'uso geotermometrico e geobarometrico delle variazioni compositive delle fasi mineralogiche soluzioni solide nelle metapeliti.

Come detto nell'introduzione, però, nell'impossibilità di trattare con egual dettaglio

questa ampia materia, ci si limiterà a citare brevemente alcuni risultati riguardanti la muscovite. La scelta di questo minerale soluzione solida non è solo basata sul fatto che è uno dei silicati più comuni nelle metapeliti ed è stabile in un larghissimo intervallo di condizioni ambientali fin quasi a coprire tutto il campo del metamorfismo, ma è determinata anche dal fatto che lo scrivente si è occupato personalmente di questo minerale per lungo tempo, avendo iniziato quindici anni fa sotto la preziosa guida del Prof. CURZIO CIPRIANI, ed avendo tuttora ricerche in corso, con la preziosa collaborazione fra gli altri del Prof. CHARLES GUIDOTTI.

La mole di risultati ottenuti ha condotto alla formulazione di interessanti criteri interpretativi, che hanno fornito un notevole e talora insperato supporto alla ricerca geologica in varie parti del mondo.

Rinviamo ai lavori di GUIDOTTI & SASSI (1976, 1983) per i presupposti, l'analisi dei criteri usati e per una rassegna completa della letteratura. Qui elencheremo i risultati di maggior interesse, facendo riferimento per la necessaria illustrazione alle figure originali per evitare il dispendio della riproduzione in questa sede:

— il contenuto in paragonite in soluzione solida nella muscovite prima aumenta all'aumentare della temperatura, fino alla zona della staurolite, e poi diminuisce, esibendo complessivamente un andamento a campana asimmetrico (GUIDOTTI & SASSI, 1976, fig. 7);

— il contenuto in caledonite in soluzione solida nella muscovite è influenzato significativamente dalla pressione; su questo argomento è stato sviluppato un metodo geobarometrico (SASSI, 1972; SASSI & SCOLARI, 1974; SASSI et al., 1976; GUIDOTTI & SASSI,

1976; GOMEZ-PUGNAIRE et al., 1978), che è stato ormai adoperato praticamente in tutti i continenti;

— sono state individuate le variazioni simultanee dei contenuti in paragonite e in caledonite (soluzione solida nella muscovite) al variare delle condizioni metamorfiche ambientali (GUIDOTTI & SASSI, 1976, fig. 14). Se ne deduce che le miche naturali tendono ad assumere la composizione della muscovite teorica solo poco prima della loro scomparsa per raggiunta instabilità;

— per scopi geopetrologici le variazioni compositive della muscovite possono essere studiate con sufficiente attendibilità mediante misure dei parametri  $d_{002}$  e  $b_0$  (CIPRIANI et al., 1968; GUIDOTTI & SASSI, in prep.). La fig. 15 di GUIDOTTI & SASSI (1976), riassume le variazioni di questi parametri al variare delle condizioni metamorfiche ambientali;

— mediante misure di  $b_0$  della muscovite di campioni aventi determinati requisiti — che peraltro sono molto comuni in tutti i terreni metamorfici di basso grado — è possibile la stima del gradiente termico metamorfico (fig. 1 di GUIDOTTI & SASSI, 1983);

— sono note le variazioni del parametro  $b_0$  nel campo  $P-T$ , sicché entro certi limiti è possibile basare su questo parametro interpretazioni geotermometriche (fig. 2 di GUIDOTTI & SASSI, 1983).

Da questo elenco — per quanto sommario e superficiale — non è difficile dedurre come lo studio sistematico delle variazioni compositive dei minerali soluzioni solide di metapeliti possa dare risultati di grande interesse in vari settori delle Scienze della Terra.

## BIBLIOGRAFIA

BARROW G. (1893) - *On an intrusion of muscovite-biotite gneiss in the south-east Highlands of Scotland.* « Geol. Soc. London, Quart. Jour. », 49, 330-358.  
 BARROW G. (1912) - *On the geology of lower Deeside and the southern Highland border.* « Geol. Assoc. Proc. », 23, 268-284.

CIPRIANI C., SASSI F.P. e VITERBO-BASSANI C. (1968) - *La composizione delle miche chiare in rapporto con le costanti reticolari e col grado metamorfico.* « Rend. Soc. Ital. Miner. Petr. », 24, 153-187.  
 GOLDSCHMIDT V.M. (1912) - *Die Gesetze der Gesteinmetamorphose mit Beispielen aus der Geo-*

- logie des Südlichen Norwegens, Kirstiana. Vidensk. Skriften I, Mat.-naturv. Kl. 22.*
- GOMEZ PUGNAIRE M.T., SASSI F.P. & VISONÀ D. (1978) - *Sobre la presencia de paragonita y pirofilita en las filitas del Complejo Nevado-Filabride en la Sierra de Baza (Cordilleras Béticas, España).* « Bol. Geol. Minero », 89, 468-474.
- GUIDOTTI C.V. (1963) - *Metamorphism of the pelitic schists in the Bryant Pond Quadrangle, Maine.* « Amer. Mineral. », 48, 772-971.
- GUIDOTTI C.V. e SASSI F.P. (1976) - *Muscovite as petrogenetic indicator mineral in pelitic schists.* « N. Jb. Miner. Abh. », 127, 97-142.
- GUIDOTTI C.V. e SASSI F.P. (1976) - *L'utilità dell'analisi grafica delle compatibilità fra minerali di rocce metamorfiche: un esempio riguardante la paragonite e i silicati di Fe-Mg negli scisti pelitici.* « Per. Miner. », 45, 65-80.
- GUIDOTTI C.V., CHENEY J.T. e GUGGENHEIM S. (1977) - *Distribution of titanium between coexisting muscovite and biotite in metapelites from N.W. Maine.* « Amer. Mineral. », 62, 438-448.
- GUIDOTTI C.V. e SASSI P.P. (1983) - *Classification and correlation of metamorphic types by estimating the thermal gradients in low-grade metapelites (in prep.).*
- JOHNSTON J. e NIGGLI P. (1913) - *The general principles underlying metamorphic processes.* « Jour. Geology », 21, 481-516, 588-624.
- KORZHINSKI D.S. (1959) - *Physicochemical Basis of the Paragenesis of Minerals.* Moscow: « Academy of Science » (Eng. trans., New York Consultants Bureau), 1959, 142 p.
- SASSI F.P. (1972) - *The petrologic and geologic significance of the  $b_0$  value of potassic white micas in low-grade metamorphic rocks. An application to the Eastern Alps.* « Tschermarks Miner. Petr. Mitt. », 18, 105-113.
- SASSI F.P. e SCOLARI A. (1974) - *The  $b_0$  value of the potassic white micas as a barometric indicator in low-grade metamorphism of pelitic schists.* « Contr. Mineral. Petrol. », 45, 143-152.
- SASSI F.P., KRÄUTNER H.G. & ZIRPOLI G. (1976) - *Recognition of the pressure character in greenschist facies metamorphism.* « Schweiz. Min. Petrogr. Mitt. », 56, 427-434.
- THOMPSON J.B. Jr. (1955) - *The thermodynamic basis for the mineral facies concept.* « Amer. Jour. Sci. », 253, 65-103.
- THOMPSON J.S. Jr. (1957) - *The graphical analysis of mineral assemblages in pelitic schists.* « Amer. Mineral. », 42, 842-858.
- THOMPSON J.B. Jr. (1961) - *Mineral facies in pelitic schists (in russian, english summary).* In: *Physicochemical problems of the formation of rocks and ores*, Sokolov. G.A. ed., Akad. Nauk. SSSR.
- TILLEY C.E. (1924) - *The facies classification of metamorphic rocks.* « Geol. Mag. », 61, 167-171.
- ZEN E-AN (1963) - *Components, phases and criteria of chemical equilibria in rocks.* « Amer. Jour. Sci. », 261, 929-942.